



LATVIJAS UNIVERSITĀTES  
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

**Anatolijs Šarakovskis**

Promocijas darba kopsavilkums

**ERBIJA AUGŠUP-PĀRVEIDOTĀ LUMINISCENCE  
SPECIĀLI SINTEZĒTOS LANTĀNU SATUROŠOS  
FLUORĪDOS**

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā

Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2010

**Promocijas darbs izstrādāts** Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika periodā no 2005. līdz 2010. gadam.

**Darba raksturs:** Disertācija.

**Zinātniskie vadītāji:**

*Dr. habil. phys.* **IVARS TĀLE**, vadošais pētnieks Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā

*Dr. habil. phys.* **MĀRIS SPRINĢIS**, vadošais pētnieks Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā

**Darba recenzenti:**

1. *Dr. habil. sc. ing.* **Jānis Grabis**, Neorganiskās ķīmijas institūts, Rīgas Tehniskā universitāte

2. *Dr. habil. phys., Prof.* **Ruvins Ferbers**, Fizikas un matemātikas fakultāte, Latvijas Universitāte

3. *Dr. habil. phys.* **Linards Skuja**, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

**Darba aizstāvēšana** notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2010. gada 21. maijā, pulksten 11:00, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā (Kalpaka bulv. 4) un Latvijas Akadēmiskajā Bibliotēkā (Rūpniecības ielā 10).

Darbs tapis ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu



Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs:

Prof. Andris Krūmiņš

© Latvijas Universitāte, 2010

© Anatolijs Šarakovskis, 2010

ISBN 978-9984-45-181-7

# Saturs

Anotācija .....	4
1. Ievads .....	5
1.1. Darba motivācija.....	5
1.2. Darba mērķi un uzdevumi .....	8
1.3. Darba novitāte.....	8
1.4. Autora ieguldījums .....	9
2. Literatūras apskats.....	10
2.1. Ar retzemju joniem aktivēts NaLaF <sub>4</sub> .....	10
2.2. Ar retzemju joniem aktivēta oksifluorīdu stikla keramika .....	12
3. Eksperimentālās metodes .....	14
3.1. Sintēze .....	14
3.2. Diferenciālā termiskā analīze .....	14
3.3. Struktūras pētījumi .....	14
3.4. Infrasarkanās absorbcijas un Ramana spektri.....	14
3.5. Luminiscences mērījumi.....	14
4. Kopsavilkums.....	16
4.1. Ar erbiju aktivēts NaLaF <sub>4</sub> .....	16
4.2. Ar erbiju aktivēta oksifluorīdu stikla keramika.....	22
5. Tēzes .....	26
6. Perspektīvas.....	27
7. Literatūras saraksts.....	29
8. Publikāciju saraksts.....	33
9. Konferences.....	34
Pateicības .....	36

## Anotācija

Augšup-pārveidošanas (AP) procesā gaismas fotoni ar mazāku enerģiju tiek pārveidoti par fotoniem ar lielāku enerģiju. To sasniedz ar luminiscējoša jona pakāpienveidīgu ierosināšanas procesu, kurā secīgiem mazākas enerģijas fononu absorbcijas procesiem seko uzkrātās enerģijas izstarošana luminiscences veidā. Šajā gadījumā luminiscences starojumam ir īsāks viļņa garums (fotoniem ir lielāka enerģija) nekā ierosinošajam starojumam.

Darbā galvenā uzmanība ir pievērsta AP luminiscences pētījumiem ar erbijs joniem aktivētā  $\text{NaLaF}_4$  kristāliskā materiālā un ar erbijs joniem aktivētā caurspīdīgā stikla keramikā, kas satur  $\text{LaF}_3$  kristalītus.

$\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  struktūra, fotoluminiscence un AP luminiscence ir pētīta ar rentgenstaru difrakcijas, stacionāras un laikā izšķirtās spektroskopijas palīdzību. Darbā ir parādīta jaunizstrādātā  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  sintēzes metode, kas atšķirībā no citām metodēm ļauj iegūt  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ , neizmantojot kaitīgo fluorūdeņraža skābi. Ir secināts, ka  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijas pieaugums izraisa  $\text{Na}(\text{LaEr})\text{F}_4$  kompleksā savienojuma veidošanos, kas samazina  $\text{Er}^{3+}$  luminiscences dzīves laiku. Darbā pierādīts, ka dažādās temperatūrās sintezētajam  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  materiālam luminiscences dzēšana ir saistīta ar skābekļa tipa defektiem.

Darbā ir apskatīta ar  $\text{Er}^{3+}$  joniem aktivēta oksifluorīdu silikāta stikla keramika, ko iegūst, termiski apstrādājot sintezēto oksifluorīdu stiklu. Ir pētītas stikla un stikla keramikas AP luminiscences īpašības istabas temperatūrā un 50 K temperatūrā. Promocijas darbā ir secināts, ka AP procesā novērojamo enerģijas-pārdeves un ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas mehānismu ieguldījums ir atkarīgs no temperatūras. Rezultātā ir piedāvāts kritērijs, kas nosaka viena vai otra AP luminiscences mehānisma dominanci stikla keramikas kristāliskajā fāzē.

# 1. Ievads

## 1.1. Darba motivācija

AP procesā gaismas fotoni ar mazāku enerģiju tiek pārveidoti par fotoniem ar lielāku enerģiju. Tas tiek sasniegts ar luminiscējoša jona pakāpienveidīgu ierosmes procesu, kurā mazākas enerģijas fotonu secīgai absorbcijai seko uzkrātās enerģijas izstarošana luminiscences veidā. Šajā gadījumā luminiscences gaisma raksturojas ar īsāku viļņa garumu (fotoniem ir lielāka enerģija) nekā ierosinošās gaismas fotoniem. Šis luminiscence veids un tā īpašību pētīšana piesaistīja zinātnieku uzmanību uzreiz pēc tam, kad to pirmo reizi pamanīja un aprakstīja Auzel 1966. gadā [1]. AP efekta iespējamo pielietojumu sarakstā ir infrasarkanā starojuma vizualizācija [2], rentgenstaru vairākkārt izmantojamās atmiņas plates [3], 3-D displeju tehnoloģijas [4], baltās gaismas simulācija [5], temperatūras sensori [6], AP lāzeri [7], bioloģiskie marķieri [8], optisko šķiedru pastiprinātāji [9], Saules elementu efektivitātes uzlabošana [10] un citi.

Principā jebkurš jons, kuram ir diskreti enerģijas līmeņi (pārejas elementi, lantanīdi, aktinīdi), var tikt izmantots AP procesos. Visbiežāk AP nolūkos tiek izmantoti retzemju joni un it īpaši  $\text{Er}^{3+}$  jons. Erbija plašā izmantošana skaidrojama ar tā ekvidistanto enerģijas līmeņu sērijas eksistenci, kas padara šo jonu ļoti pievilcīgu AP ierosmei un tādējādi plaši izmantojamu kā aktivatoru dažādos materiālos.

Atkarībā no konkrēta pielietojuma var izmantot dažāda tipa materiālus, kuros norisinās AP process. Piemēram, ja materiāls ir paredzēts izmantošanai kā aktīvais elements lāzeros, tad tam ir jābūt optiski caurspīdīgam un termiski izturīgam. Gadījumā, ja materiālu izmanto displejos, tad svarīgāka ir tā sīkgraudainība. Jebkurā gadījumā, **nemitīgi tiek meklēti jauni materiāli ar lielu AP procesa efektivitāti.**

Zemas fononu enerģijas materiāli, kas ir aktivēti ar retzemju joniem, ir izdevīgi AP pielietojumiem, jo tajos norisinās efektīvas izstarojuma pārejas starp retzemju jonu enerģijas līmeņiem, kamēr materiālos ar lielām fononu enerģijām šīs pārejas ir dzēstas daudzfononu relaksāciju dēļ [12]. Shalav [10] ir parādījis, ka lantāna smagie halogenīdi ( $\text{LaI}_3$ ,  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ) raksturojas ar lielu AP procesa efektivitāti. Lielā AP procesa efektivitāte ir izskaidrojama ar mazām bezizstarojuma pārejas varbūtībām šajos materiālos, kā arī ar lantāna līdzību pārējiem retzemju elementiem, kas ļauj šīs matricas efektīvi aktivēt ar retzemju joniem. Diemžēl smagie halogenīdi raksturojas ar

pastiprinātu higroskopiskumu, kas samazina iespēju šos materiālus izmantot dažādos pielietojumos.

Fluorīdi, kas pieder pie halogenīdu materiālu klases, salīdzinot ar saviem smagākiem klases pārstāvjiem, raksturojas ar daudz mazāku higroskopiskumu, saglabājot matricas zemo fononu enerģiju. Šie fakti padara **lantānu saturošus fluorīdus par perspektīviem materiāliem AP pielietojumos.**

Literatūrā ir sastopami dati par AP luminiscences pētījumiem dažādos ar retzemju joniem aktivētos smagos fluorīdos ( $\text{LaF}_3$  [13],  $\text{GdF}_3$  [14],  $\text{YF}_3$  [15],  $\text{BaF}_2$  [16],  $\text{CaF}_2$  [17],  $\text{BaYF}_5$  [18],  $\text{SrF}_2$  [19],  $\text{PbF}_2$  [20],  $\text{NaGdF}_4$  [21] un citos). Retzemju aktivēts  $\text{NaYF}_4$  tiek uzskatīts par vienu no perspektīvākajiem materiāliem citu AP luminoforu vidū [11, 22-25]. Istabas temperatūrā  $\text{NaYF}_4$  eksistē divas stabilas režģa struktūras: kubiska un heksagonāla [26, 27]; AP luminiscences efektivitāte heksagonālajā fāzē ir apmēram 10 reizes lielāka nekā kubiskajā [22]. Materiāla lielā AP luminiscences efektivitāte daļēji tiek skaidrota ar tā zemo fononu enerģiju ( $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$  [11]) un daļēji ar īpatnējo režģa struktūru, kas ļauj retzemju aktivātoriem ieņemt vairākas neekvivalentas vietas režģī [28, 29], tādējādi palielinot AP procesa efektivitāti.

Salīdzinot ar  $\text{NaYF}_4$ , AP īpašības  $\text{NaLaF}_4$  materiālā līdz šim netika plaši pētītas: rezultāti par  $\text{Er}^{3+}$  un  $\text{Yb}^{3+}$  aktivētu  $\text{NaLaF}_4$  pirmo reizi parādījās 1972.gadā [26], bet līdz šim tālākie AP procesa pētījumi šajā materiālā nesekoja.  $\text{NaLaF}_4$  un  $\text{NaYF}_4$  ķīmiskā sastāva līdzības ( $\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$ ) kā arī šo divu materiālu izostruktūra ( $\text{NaLaF}_4$  ir heksagonāla režģa struktūra) ļauj prognozēt, ka retzemju aktivēts  $\text{NaLaF}_4$  var arī būt efektīvs AP materiāls. Pie tam fakts, ka  $\text{NaLaF}_4$  raksturojas **tikai** ar heksagonālo režģi liek domāt, ka materiāla sintēzes process varētu būt vieglāks, kamēr divu režģa tipu eksistence  $\text{NaYF}_4$  materiālam reizēm padara šā materiāla sintēzi diezgan problemātisku [10, 31].

Ar retzemju elementiem aktivēti pulvera veida fluorīdi ir perspektīvi materiāli AP luminoforu jomā, kas var tikt izmantoti, piemēram, luminiscējošos displejos. Taču pastāv citi pielietojumi, kuros materiāliem ir svarīgi būt caurspīdīgiem. Samērā augsta sintēzes temperatūra, kā arī bez skābekļa sintēzes atmosfēra, padara caurspīdīgu, liela izmēra fluorīdu materiālu sintēzi par sarežģītu procesu. Pie tam problēmas ar fluorīdu materiālu savietojamību ar dažādās tehnoloģijās plaši izmantojamām optiskajām telekomunikāciju šķiedrām ierobežo šo materiālu izmantojamību fotonikas pielietojumos.

Liela izmēra ar retzemju elementiem aktivētu stiklu sintēze, piemēram, silikātu, tehniski ir daudz vieglāka: tā notiek zemākās temperatūrās un ir enerģijas un izmaksu efektīva. Pie tam, silikāta stiklu līdzība tradicionāli izmantojamām optiskajām šķiedrām paver plašas iespējas šo materiālu izmantošanai telekomunikāciju vai optisko signālu pārraides jomā

Neskatoties uz vieglāku sintēzes procesu, stiklu plašu izmantojamību ierobežo fakts, ka tiem ir samērā liela fononu enerģija, kas palielina bezizstarojuma pāreju varbūtības starp retzemju jonu aktivātoru līmeņiem. Rezultātā AP luminiscences efektivitāte šajos materiālos parasti ir zema.

Caurspīdīga oksifluorīdu stikla keramika, kas satur retzemju jonu aktivētu fluorīdu nanokristālus stikla fāzē, raksturojas ar lielu AP procesa efektivitāti (AP procesu nosaka fluorīdu fāze), kamēr makroskopiski materiāls raksturojas ar labām ķīmiskām, mehāniskām un optiskās caurlaidības īpašībām, ko nosaka stikla matrica [12]

Tradicionāla oksifluorīdu stikla keramikas sintēze notiek, karsējot speciāla sastāva oksifluorīdu stiklu temperatūrā, kas atbilst stikla kristalizācijas temperatūrai. Šāda termiskā apstrāde veicina fluorīdu nanokristālu parādīšanos stikla matricā.

Literatūrā, kopš pirmās stikla keramikas sastāva publicēšanas 1993. gadā [42], ir sastopami pētījumi visdažādākajās oksifluorīdu stiklu keramiku sistēmās, kas satur retzemju aktivētus  $\text{PbF}_2$  [32-34],  $\text{CaF}_2$  [35-38],  $\text{BaF}_2$  [39-41]. Wang grupa ir veikusi pētījumus oksifluorīdu silikāta stikla keramikā, kas satur  $\text{Er}^{3+}$  aktivētus  $\text{LaF}_3$  nanokristālus. Grupas darbos [43-45] tika pētītas dažādas stikla keramikas optiskās īpašības istabas temperatūrā. Uz doto momentu, darbi, kuros būtu veikti pētījumi šajā materiālā zemākā temperatūrā, nav publicēti. **Detalizēti AP luminiscences pētījumi oksifluorīdu stikla keramikā, kas ir veikti zemā temperatūrā, var izrādīties ļoti svarīgi, lai saprastu materiālā notiekošo AP procesu dziļāku būtību, ko nav iespējams novērot augstākās temperatūrās.**

## 1.2. Darba mērķi un uzdevumi

Darbā uzmanība tiek pievērsta diviem perspektīvāko klašu pārstāvjiem: ar erbija joniem aktivētam NaLaF<sub>4</sub> kristāliskam materiālam un ar erbija joniem aktivētai LaF<sub>3</sub> kristalītus saturošai oksifluorīdu stikla keramikai.

Darba mērķi: **izpētīt AP luminiscences īpašības ar erbija joniem aktivētā NaLaF<sub>4</sub> materiālā, kā arī izpētīt AP luminiscences īpašības ar erbija joniem aktivētā oksifluorīdu stikla keramikā dažādās temperatūrās.** Mērķu sasniegšanai tika izvirzīti sekojošie uzdevumi:

- sintezēt ar Er<sup>3+</sup> joniem aktivētu NaLaF<sub>4</sub>,
- izstrādāt jaunu NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> sintēzes metodi,
- pētīt NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> struktūru un tās ietekmi uz materiāla AP luminiscences īpašībām dažādām erbija koncentrācijām,
- pētīt iespējamo skābekļa piemaisījumu ietekmi uz NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> AP luminiscences īpašībām,
- sintezēt ar Er<sup>3+</sup> joniem aktivētu oksifluorīdu silikāta stiklu un LaF<sub>3</sub> kristalītus saturošu stikla keramiku,
- pētīt oksifluorīdu silikāta stikla un stikla keramikas AP luminiscences īpašības dažādās temperatūrās.

## 1.3. Darba novitāte

Darbā veiktie eksperimentālie pētījumi ir ļāvuši:

- izstrādāt jaunu NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> sintēzes metodi, kurā netiek izmantota fluorūdeņraža skābe,
- noteikt skābekļa piemaisījumu ietekmi uz AP luminiscences īpašībām NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> materiālā,
- noteikt kritēriju, kas nosaka ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas vai enerģijas-pārdeves mehānismu dominanci AP luminiscences procesos dažādās temperatūrās ar Er<sup>3+</sup> joniem aktivētajā stikla keramikā.



#### **1.4.     *Autora ieguldījums***

Visu darbā pieminēto paraugu sintēze, AP luminiscences, fotoluminiscences un luminiscences ierosmes spektru, diferenciālās termiskās analīzes un rentgenstaru difrakcijas ainu mērīšana, kā arī rezultātu analīze ir autora darbs.

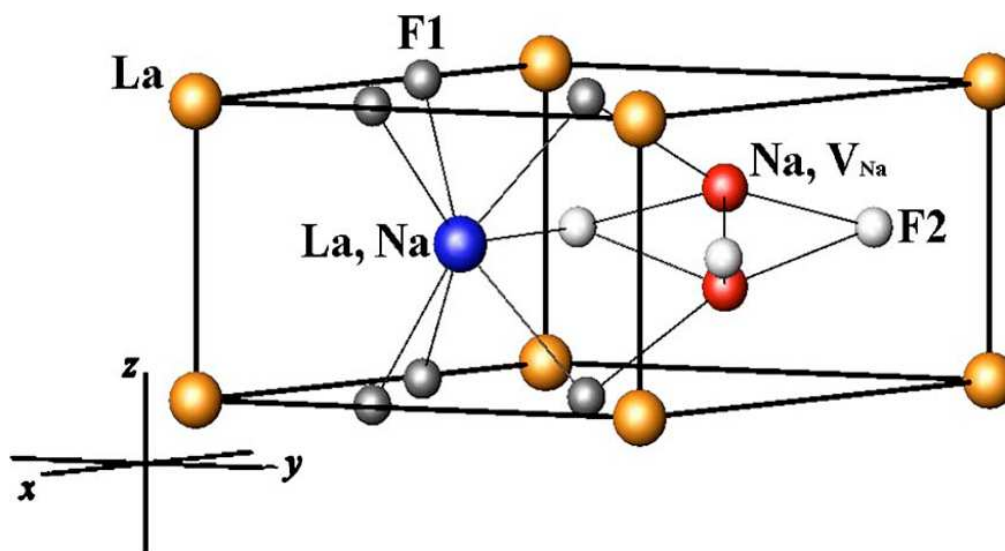
NaLaF<sub>4</sub> materiāla Ramana spektra mērīšanu ir veicis *Dr. phys.* Georgijs Čikvaids, infrasarkanās absorbcijas spektru mērīšanu ir veikusi *Dr. habil. phys.* Larisa Grigorjeva.

## 2. Literatūras apskats

### 2.1. Ar retzemju joniem aktivēts NaLaF<sub>4</sub>

Pirmais darbs, kurā tiek pieminēts ar Er<sup>3+</sup> un Yb<sup>3+</sup> joniem aktivēts NaLaF<sub>4</sub> materiāls parādījās 1972. gadā [26]. Daži darbi, kas saistīti ar NaF-LaF<sub>3</sub> savienojumu fāzu diagrammu pētījumiem [46-48], optiskām fononu modām monokristāliskā NaLaF<sub>4</sub> polarizētos Ramana spektros [30] un dažādu retzemju jonu termostimulēto luminiscenci polikristāliskajā NaLaF<sub>4</sub>, būtībā ir visa informācija, kas ir pieejama par šo materiālu.

Ar rentgenstaru difrakcijas metodēm ir noteikts, ka NaLaF<sub>4</sub> materiālam ir heksagonāla režģa struktūra [48, 50]. Detalizēti pētījumi ir parādījuši, ka tam ir *gagarinīta* struktūra ar C<sub>3h</sub> (P $\bar{6}$ ) simetriju [30]. Darba autori apraksta NaLaF<sub>4</sub> struktūru ar formulu Na<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>V<sub>Na</sub>F<sub>6</sub>, kur V<sub>Na</sub> atbilst Na pozīcijām kristāliskajā režģī (**Zīm. 2.1**).



**Zīm. 2.1:** NaLaF<sub>4</sub> struktūra [30].

Monokristāliskā NaLaF<sub>4</sub> materiāla sintēze ir iespējama ar Čohraļska tipa kristālu audzēšanas metodi [30], bet ar šo metodi ir iespējams izaudzēt tikai neliela izmēra kristālus (daži cm<sup>3</sup>) ar ļoti maziem vilkšanas ātrumiem (0.1 mm/h).

Divas citas polikristāliskā NaLaF<sub>4</sub> materiāla sintēzes metodes ir aprakstītas [26] un [49] darbos.

Darbā [26] tika parādīts, ka pulvera materiāls var tikt sintezēts, reaģējot Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> un La<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>F<sub>3</sub> savienojumiem (pēdējais tiek sintezēts, fluorūdeņraža skābei reaģējot ar atbilstoša sastāva retzemju elementu hlorīdiem vai nitrātiem). Galvenās reakcijas laikā Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> sadalās, veidojot NaF un SiF<sub>4</sub> gāzi. Reakcijas laikā starp NaF un La<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>F<sub>3</sub> veidojas NaLa<sub>1-x</sub>F<sub>4</sub>:RE<sub>x</sub>. Pēc šīs metodes sintezētā ar Er<sup>3+</sup> un Yb<sup>3+</sup> joniem aktivēta NaLaF<sub>4</sub> AP luminiscence ir pieminēta [26] darbā, taču tālākie AP luminiscences pētījumi šajā materiālā nesekoja.

Darbā [49] ir parādīts, ka ar retzemju elementiem aktivēts NaLaF<sub>4</sub> var tikt sintezēts, izmantojot La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un citus retzemju elementu oksīdus, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 47% HBr un 40% HF skābju ūdens šķīdumus. Retzemju oksīdu maisījums izšķīdina HBr skābē un retzemju elementu fluorīdus iegūst, bromīdiem reaģējot ar fluorūdeņraža skābi. Šķīdumu iztvaicē, un vēlreiz pievieno fluorūdeņraža skābi. Atbilstošs Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> daudzums tiek izšķīdināts ūdenī, un to pievieno šķīdumam. Vēlāk materiāls tiek izžāvēts un tiek karsēts 20h 550<sup>o</sup>C temperatūrā HF/Ar atmosfērā. Rezultātā veidojas NaLa<sub>1-x</sub>F<sub>4</sub>:RE<sub>x</sub>. Paraugs tiek samalts un vēlreiz izkarsēts 20h 590<sup>o</sup>C temperatūrā Ar atmosfērā. Beigās materiāls tiek skalots ar ūdeni un žāvēts 100<sup>o</sup>C temperatūrā. Pēc šīs metodes sintezētais materiāls aktivēts ar dažādiem retzemju joniem ticis pētīts, lai noteiktu retzemju jonu enerģijas līmeņu pozīciju aizliegtajā zonā [49], bet nekādas informācijas par AP luminiscences pētījumiem šajā materiālā nav.

Abās sintēzes metodēs [26, 49] izmanto videi ļoti kaitīgu fluorūdeņraža skābi HF, pie tam šīs skābes augstā korozijs spēja padara NaLaF<sub>4</sub> sintēzes procesu diezgan sarežģītu.

Gan detalizētas informācijas trūkums par AP luminiscenci ar retzemju elementiem aktivētā NaLaF<sub>4</sub>, gan literatūrā atrodamu materiāla sintēzes metožu trūkumi ir iemesls, kāpēc **šajā darbā ir pētīti AP luminiscences procesi NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, kā arī ir izstrādāta jauna materiāla sintēzes metode.**

## 2.2. Ar retzemju joniem aktivēta oksifluorīdu stikla keramika

Caurspīdīgas zemas fononu enerģijas matricas ir izdevīgi materiāli AP pielietojumos. Oksifluorīdu silikāta stikla keramikā AP procesi efektīvi norisinās ar retzemju joniem aktivētos fluorīdu nanokristālos, kamēr materiāla makroskopiskās īpašības (ķīmisko, mehānisko noturību un optisko caurlaidību) nosaka oksīdu stikla matrica [12]. **Tabulā 2.1** ir parādīts dažādu matricu fizikāli-ķīmisko īpašību salīdzinājums.

Pēc pirmās oksifluorīdu stikla keramikas sintēzes [42] ir publicēti darbi par dažādām oksifluorīdu stikla keramiku sistēmām, kas satur ar retzemju joniem aktivētus  $PbF_2$  [32],  $CaF_2$  [36],  $BaF_2$  [39],  $BaYF_5$  [51],  $NaYF_4$  [52]. Dejneka [12] ir parādījis, ka  $LaF_3$  kristāliskā fāze ir viena no vispiemērotākajām fluorīdu matricām, ko var izmantot stikla keramikā, jo tā raksturojas ar zemu fononu enerģiju un to var efektīvi aktivēt ar retzemju joniem.

**Tabula 2.1:** AP pielietojumos svarīgu materiālu fizikāli-ķīmiskās īpašības.

Kristāliskā fāze <i>(smagie fluorīdi)</i>	Oksīdu stikls <i>(<math>SiO_2</math> vai <math>GeO_2</math>)</i>	Oksifluorīdu stikla keramika <i>(<math>SiO_2</math> ar <math>LaF_3</math>)</i>
Sarežģīta sintēze	Vienkārša sintēze	Vienkārša sintēze
Dārgs	Lēts	Lēts
Grūti iegūt liela izmēra materiālus ar labu caurlaidību	Viegli iegūt liela izmēra materiālus ar labu caurlaidību	Viegli iegūt liela izmēra materiālus ar labu caurlaidību
Grūti savienot ar optisko šķiedru	Viegli savienot ar optisko šķiedru	Viegli savienot ar optisko šķiedru
Augsta AP procesa efektivitāte	Zema AP procesa efektivitāte	Zema AP procesa efektivitāte

Wanga grupā tika plaši pētīta ar  $Er^{3+}$  joniem aktivēta oksifluorīdu stikla keramika, kas satur  $LaF_3$  kristālītus. Darbos [43-45] ir pētītas dažādas materiāla sintēzes īpašības, kā arī AP luminiscences procesi tajā. Keramikas sintēzei tiek izmantots sekojošs stikla sastāvs:

41.2 SiO<sub>2</sub> – 29.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17.6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 11.8 LaF<sub>3</sub> – 1.0 ErF<sub>3</sub>,

no kā tiek izkausēts stikls. Vēlāk, materiāla termiskā apstrāde kristalizācijas temperatūras tuvumā veicina LaF<sub>3</sub> nanokristalītu parādīšanos stikla matricā. Termiskās apstrādes procesā daļa Er<sup>3+</sup> jonu iebūvējas LaF<sub>3</sub> kristalītos, būtiski uzlabojot materiāla AP efektivitāti. Tas tiek skaidrots ar daudz zemāku LaF<sub>3</sub> fononu enerģiju, salīdzinot ar silikāta stiklu.

Šajos materiālos daudz mazāk uzmanības ir pievērsts AP luminiscences pētījumiem ar laika izšķiršanu, un pavisam nav nekādas informācijas par šā materiāla AP luminiscences pētījumiem zemā temperatūrā, kas ir iemesls, kāpēc šajā darbā **ir pētīti AP luminiscences procesi ar Er<sup>3+</sup> joniem aktivētajā oksifluorīdu stikla keramikā zemā temperatūrā.**

## 3. Eksperimentālās metodes

### 3.1. Sintēze

Paraugu sintēzei tika izmantota augstas temperatūras krāsns Carbolite HTF 18/8.

NaLaF<sub>4</sub> izkarsēšana fluora atmosfērā tika veikta speciāli šim nolūkam izveidotā niķeļa reaktorā, kas ir izturīgs pret fluora gāzes atmosfēru paaugstinātās temperatūrās. Fluorēšanai tika izmantots gāzu maisījums 10% F<sub>2</sub> 90% He.

### 3.2. Diferenciālā termiskā analīze

Šajā darbā stikla kristalizācijas temperatūras noteikšanai tika izmantota diferenciālā termiskā analīze (DTA). DTA mērījumos tika izmantota DTG-60 iekārta.

### 3.3. Struktūras pētījumi

Materiāla struktūra tika pētīta, izmantojot rentgenstaru difrakcijas (XRD) metodi. Šim nolūkam tika izmantots rentgenstaru difraktometrs X'Pert Pro MPD. Difraktometra rentgena lampa (anoda materiāls Cu, viļņa garums 0.154056 nm) tika darbināta pie 40 kV un 30 mA. Kristāliskās fāzes izmēra noteikšanai tika izmantota difraktometra ražotāja piedāvātā programmatūra.

### 3.4. Infrasarkanās absorbcijas un Ramana spektri

Infrasarkanās absorbcijas spektru mērīšanā tika izmantots Bruker Equinox 55 FTIR spektrometrs (izšķirtspēja <0.5 cm<sup>-1</sup>). Ramana spektra mērījumi tika veikti ar SPEX-RAMALOG Laser Raman Spectrometer sistēmu (izšķirtspēja <0.15 cm<sup>-1</sup>) ar lāzeru MLL-671 nm–300mW no CNI laser.

### 3.5. Luminiscences mērījumi

AP luminiscence un fotoluminiscence visos paraugos tika ierosināta vai nu nepārtrauktā režīmā ar lāzera diodes ( $\lambda_{em}=975$  nm, jauda līdz 1 W) sistēmu no Thorlabs, vai nu impulsa režīmā, izmantojot viļņa garuma pārskaņojamo (optiskais parametriskais oscilators) NT342/3UV impulsa lāzeru no Eksplas. Impulsa garums bija 5 ns, impulsa atkārtotāšanās frekvence – 10 Hz. Luminiscences spektri netika koriģēti uz iekārtas

jutību. Zemas temperatūras mērījumos tika izmantots ARSCRYO slēgta cikla hēlija kriostats.

Luminiscences spektri tika reģistrēti ar CCD kameru Andor DU-401-BV kas atradās Andor SR-303i-B monohromatora/spektrometra izejā. AP luminiscences jaudas mērījumos, lai kontrolētu ierosinošās gaismas jaudu, tika izmantoti neitrāli gaismas filtri, kamēr AP luminiscences intensitāte tika mērīta ar CCD kameru. Ierosmes jauda tika kontrolēta ar Thorlabs PDA55 silīcija fotodetektoru.

Ierosmes spektru mērīšanā tika izmantots NT342/3UV Ekspļa viļņa garuma pārskaņojamais lāzers, Andor SR-303i-B monohromators/spektrometrs un Andor DU-401-BV CCD kamera. Spektru apstrādāšanai tika izmantota autora LabVIEW vidē izveidota programmatūra. Ierosmes spektri netika koriģēti uz iekārtas jutību.

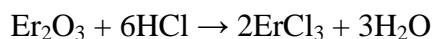
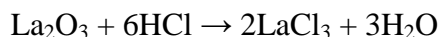
Luminiscences kinētikas tika mērītas ar fotoelektronu daudzkārtotāju ФЭУ-115, kas novietots aiz Andor SR-303i-B monohromatora/spektrometra izejas spraugas. Fotoelektronu daudzkārtotāja signāls tika detektēts ar Tektronix TDS 684A osciloskopu. Kopējā sistēmas laika izšķiršana bija 10 ns.

## 4. Kopsavilkums

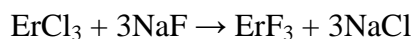
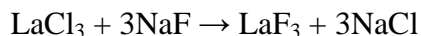
### 4.1. Ar erbiju aktivēts NaLaF<sub>4</sub>

#### Sintēze

- 1) Ir sintezēts ar erbiju aktivēts NaLaF<sub>4</sub> polikristālisks materiāls ar šādu sastāvu: 65NaF – 35LaF<sub>3</sub> – xErF<sub>3</sub> (x = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 5, 7 un 10 mol %).
- 2) Ir izveidota jauna NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> sintēzes metode, kurā netiek izmantota fluorūdeņraža skābe. NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (Er<sup>3+</sup> koncentrācija 0.5 mol%) tika sintezēts no La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaF un sālsskābes. Sintēzes gaitā retzemju oksīdi tika izšķīdināti sālsskābē, kā rezultātā izveidojās LaCl<sub>3</sub> un ErCl<sub>3</sub>:



Pēc šķidrums iztvaicēšanas retzemju hlorīdi tika izšķīdināti dejonizētā ūdenī, kamēr atsevišķā traukā tika sagatavots NaF šķīdums. Pēc NaF šķīduma pievienošanas hlorīdu šķīdumiem izveidojās LaF<sub>3</sub> and ErF<sub>3</sub>:

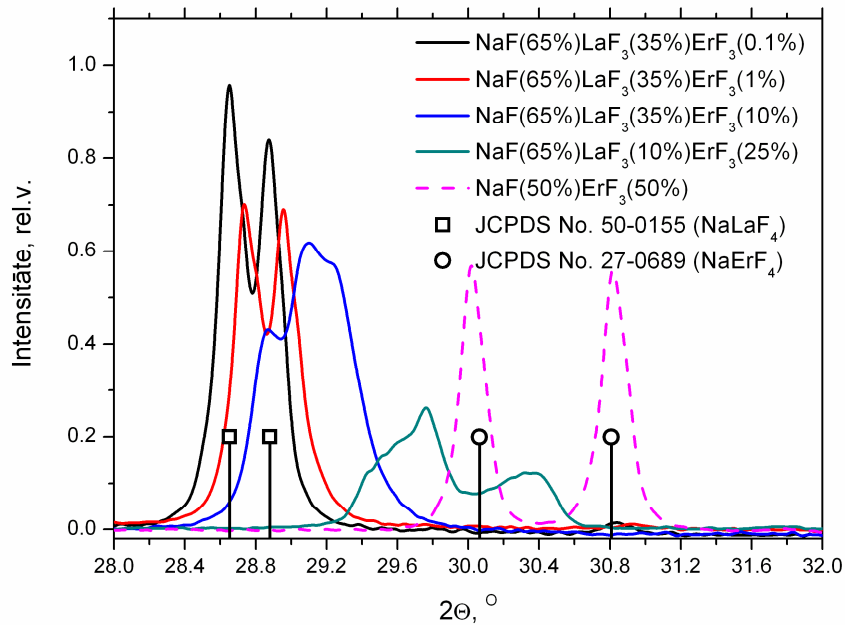


Izveidotais materiāls tika vairākkārt skalots ar dejonizētu ūdeni, lai atbrīvotos no NaCl piemaisījumiem. Vēlāk izveidotajiem fluorīdiem tika pievienots papildus daudzums NaF un ūdens iztvaicēts. Tālākā sintēzes procedūra iekļāva sevī materiāla 15h izkarsēšanu dažādās temperatūrās no 400 °C līdz 650 °C. Izkarsēto paraugu struktūras analīze parādīja, ka optimāla NaLaF<sub>4</sub> sintēzes temperatūra ir 650 °C.

#### Struktūra un AP luminiscences īpašības

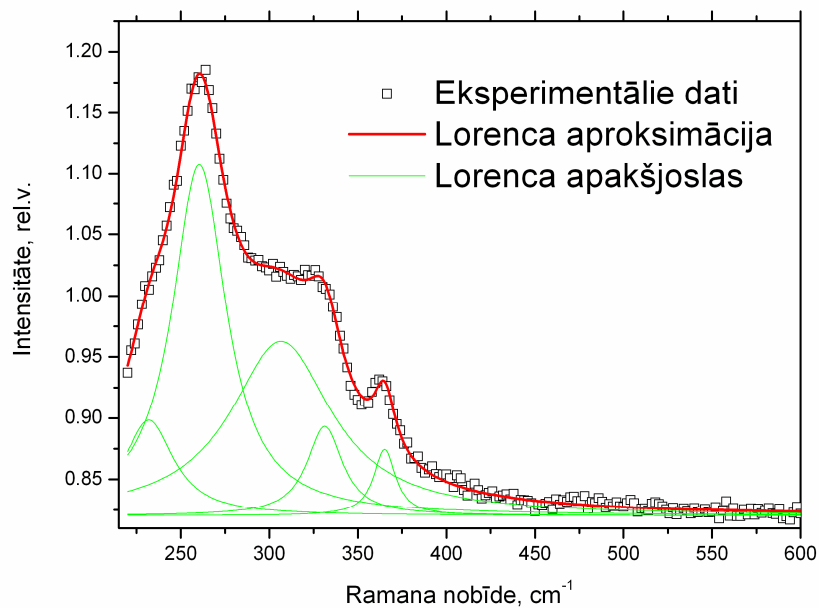
- 3) Rentgena difrakcijas ainas mērītas NaLaF<sub>4</sub> materiālam ar dažādām ErF<sub>3</sub> koncentrācijām uzrāda Na(LaEr)F<sub>4</sub> kompleksā savienojuma veidošanos, pieaugot Er<sup>3+</sup> koncentrācijai. (Zīm 4.1).



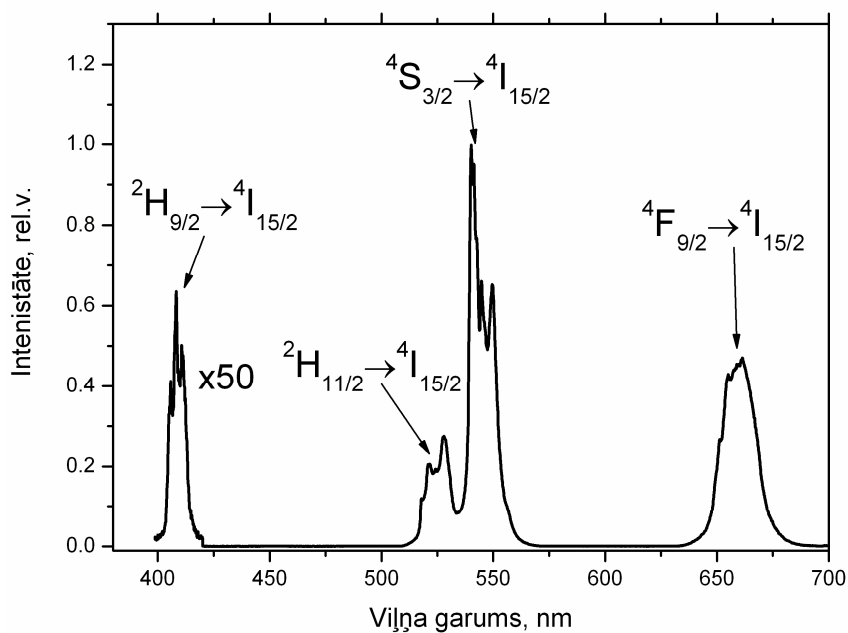


**Zīm. 4.1:** Rentgena difrakcijas aina  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  materiālam ar dažādām  $\text{LaF}_3$  un  $\text{ErF}_3$  koncentrācijām

- 4)  $\text{NaLaF}_4$  efektīvā fononu enerģija tika noteikta pēc Ramana spektra mērījumiem un sastāda  $E_{\text{fon}} \sim 290 \text{ cm}^{-1}$ , kas ir zemāka nekā  $\text{NaYF}_4$  [11] (**Zīm. 4.2**).
- 5) AP luminiscences spektri mērīti  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ , ierosinot ar 975 nm gaismu, uzrāda raksturīgas  $\text{Er}^{3+}$  luminiscences joslas violetā ( ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), zaļā ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  un  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) un sarkanā ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) spektra apgabalos (**Zīm. 4.3**).



**Zīm. 4.2:**  $\text{NaLaF}_4$  Ramana spektrs.



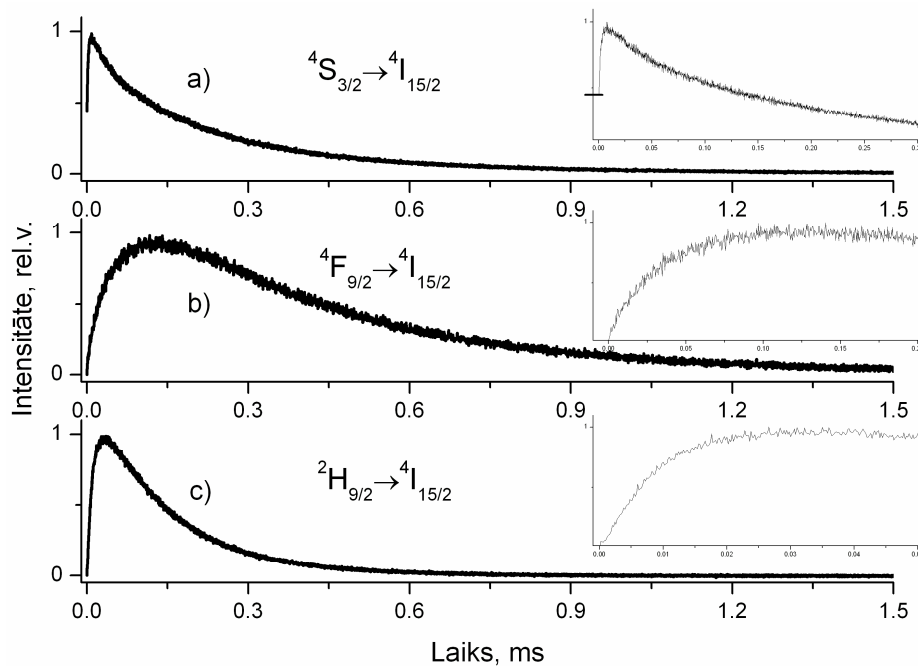
**Zīm. 4.3:** AP luminiscences spektrs NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) ierosināts ar 975 nm.

- 6) Paraugiem ar dažādām Er<sup>3+</sup> koncentrācijām tika izmērītas luminiscences kinētikas, kas saistītas ar Er<sup>3+</sup> jona pārejām no <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> un <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> enerģijas līmeņiem uz pamatstāvokli un noteikti šo līmeņu dzīveslaiki. Ir konstatēts, ka „zaļās” un „sarkanās” luminiscences kinētikas satur sevī divas komponentes (**Tabula 4.1**). Lēnā komponente ir saistīta ar NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> kristālisko fāzi, kamēr ātrā – ar Na(LaEr)F<sub>4</sub> deformēto režģi. Pieaugot Er<sup>3+</sup> koncentrācijai līmeņu dzīveslaiki saīsinās.

**Tabula 4.1:** Er<sup>3+</sup> jona galveno optisko pāreju dzīveslaiki (μs) NaLaF<sub>4</sub> materiālā un NaErF<sub>4</sub>.

		0.05	0.1	0.5	1	2	4	10	NaErF <sub>4</sub>
		%	%	%	%	%	%	%	
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	ātrā	50	40	35	30	25	20	7	0.275
↓	lēnā	510	490	470	410	350	240	80	
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	ātrā	110	100	90	85	70	60	30	5
↓	lēnā	530	520	510	480	450	390	230	

- 7) No AP luminiscences kinētikām ir secināts, ka „sarkano” un „violeto” luminiscenci nosaka enerģijas-pārdeves mehānisms, kamēr abi ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas un enerģijas-pārdeves mehānismi ir iesaistīti „zaļās” luminiscences veidošanā (**Zīm. 4.4**).



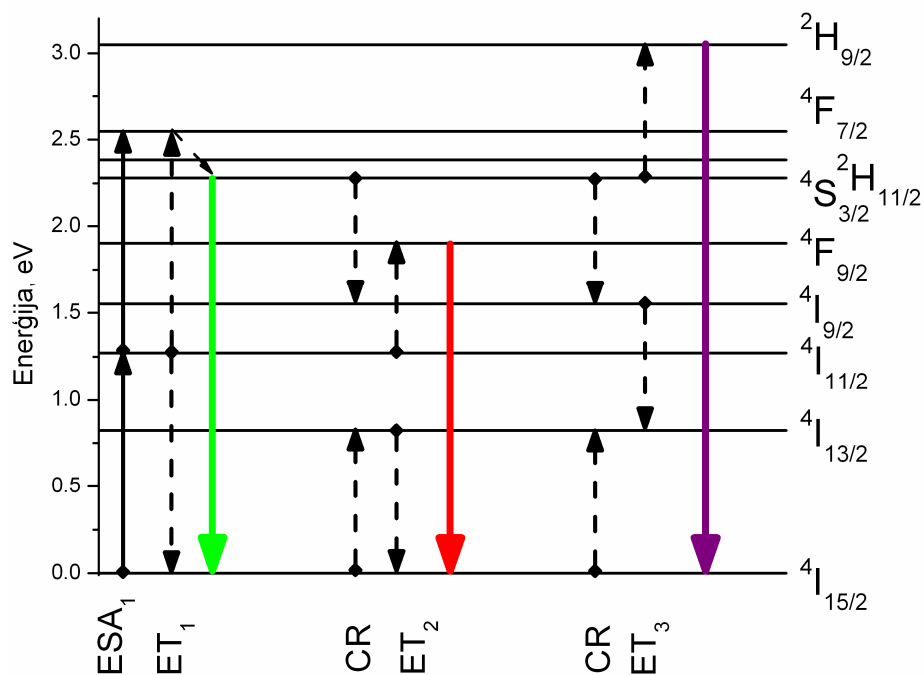
**Zīm. 4.4:** Dzišanas kinētikas (a)  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , (b)  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , (c)  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  optiskām pārejām NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (0.5 mol%) materiālā, ierosinot ar 980 nm.

8) Ir noteikti AP luminiscences radīšanā iesaistītie mehānismi (**Zīm. 4.5**):

„zaļo” luminiscenci nosaka ESA<sub>1</sub> un ET<sub>1</sub> procesu kombinācija, t.i.,  ${}^4I_{15/2} + h\nu \rightarrow {}^4I_{11/2} + h\nu \rightarrow {}^4F_{7/2}$  (ESA<sub>1</sub>) un  $({}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2}) \rightarrow ({}^4I_{15/2}, {}^4F_{7/2})$  (ET<sub>1</sub>). Pēc tam relaksācijas rezultātā no  ${}^4F_{7/2}$  tiek pildīti  ${}^4S_{3/2}$  un  ${}^2H_{11/2}$  enerģijas līmeņi. Elektroniem no šiem līmeņiem pārejot pamatstāvoklī rodas „zaļā” luminiscence.

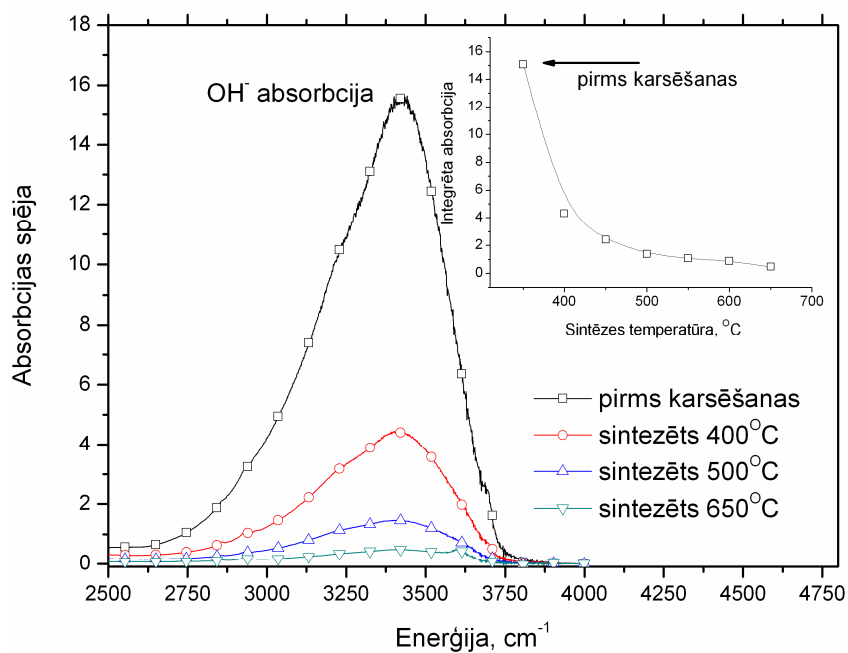
„Sarkanās” luminiscences parādīšanās var tikt izskaidrota ar kross-relaksācijas (CR)  $({}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2}) \rightarrow ({}^4I_{9/2}, {}^4I_{13/2})$  un tai sekojošā enerģijas-pārdeves ET<sub>2</sub>  $({}^4I_{13/2}, {}^4I_{11/2}) \rightarrow ({}^4I_{15/2}, {}^4F_{9/2})$  mehānismiem.

„Violetās” luminiscences parādīšanās var būt saistīta ar CR  $({}^4S_{3/2}, {}^4I_{15/2}) \rightarrow ({}^4I_{9/2}, {}^4I_{13/2})$  un tai sekojošā enerģijas-pārdeves ET<sub>3</sub>  $({}^4S_{3/2}, {}^4I_{13/2}) \rightarrow ({}^2H_{9/2}, {}^4I_{15/2})$  mehānismiem.

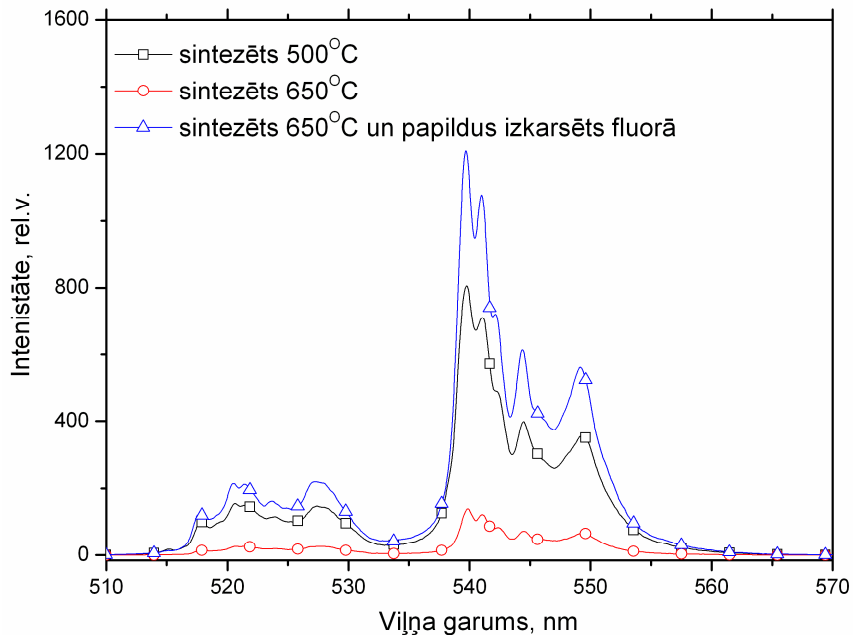


**Zīm. 4.5** Er<sup>3+</sup> jona shematiska enerģijas līmeņu diagramma. Nepārtrauktas līnijas – izstarojuma pārejas, pārtrauktas – bezizstarojuma.

- 9) NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> materiālā, kas tika sintezēts pēc jaunās metodes temperatūrās līdz 500 °C, AP luminiscences dzēšanu pārsvarā nosaka ar OH<sup>-</sup> saistītie defekti.
- 10) Pieaugot sintēzes temperatūrai, OH<sup>-</sup> defektu koncentrācija materiālā samazinās. **(Zīm. 4.6).**
- 11) Sintēzes temperatūras pieaugums virs 500 °C sekmē citu ar skābekli saistītu defektu veidošanos, kas nosaka luminiscences dzēšanu.
- 12) Materiāla pēcapstrāde fluora atmosfērā 500 °C temperatūrā palīdz atbrīvoties no skābekļa piemaisījumiem materiālā, tādējādi palielinot AP luminiscences efektivitāti. **(Zīm. 4.7).**



**Zīm. 4.6:** Absorbcijas spektri mērīti  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  sintezētiem dažādās temperatūrās. Josla ap  $3400\text{ cm}^{-1}$  ir saistīta ar  $\text{OH}^-$  grupu absorbciju. Iespraudums: integrētā absorbcija dažādās temperatūrās sintezētiem paraugiem.



**Zīm. 4.7:** “Zaļā” AP luminescence ierosināta ar  $975\text{ nm}$  dažādās temperatūrās un atmosfērās sintezētiem paraugiem.

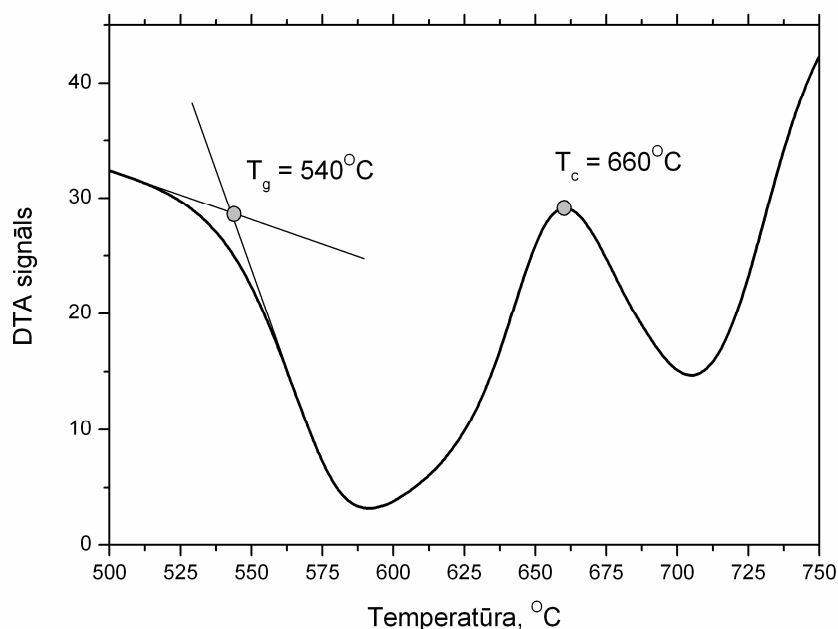
## 4.2. Ar erbiju aktivēta oksifluorīdu stikla keramika

### Sintēze

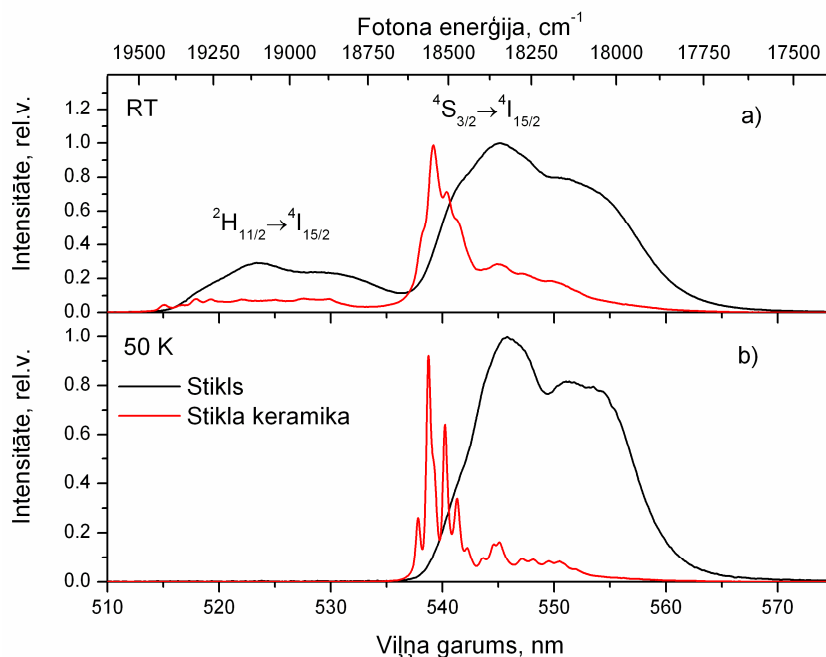
- 1) Ir sintezēts oksifluorīdu silikāta stikls un stikla keramika. Stikla sintēzei ir izmantots sekojošais izejvielu sastāvs  $40\text{SiO}_2-25\text{Al}_2\text{O}_3-19\text{Na}_2\text{CO}_3-3\text{NaF}-9\text{LaF}_3-0.5\text{ErF}_3$ . Caurspīdīga stikla keramika tika iegūta, izkarsējot iegūto stiklu 2h  $660^\circ\text{C}$  temperatūrā. Stikla kristalizācijas temperatūru noteica pēc diferenciālās termiskās analīzes metodes (**Zīm. 4.8**). Izmantojot rentgenstaru difrakcijas metodi ir parādīts, ka pie  $660^\circ\text{C}$  novērojamais kristalizācijas pīķis ir saistīts ar  $\text{LaF}_3$  kristāliskās fāzes parādīšanos caurspīdīgajā stikla keramikā.

### Struktūra un AP luminiscences īpašības

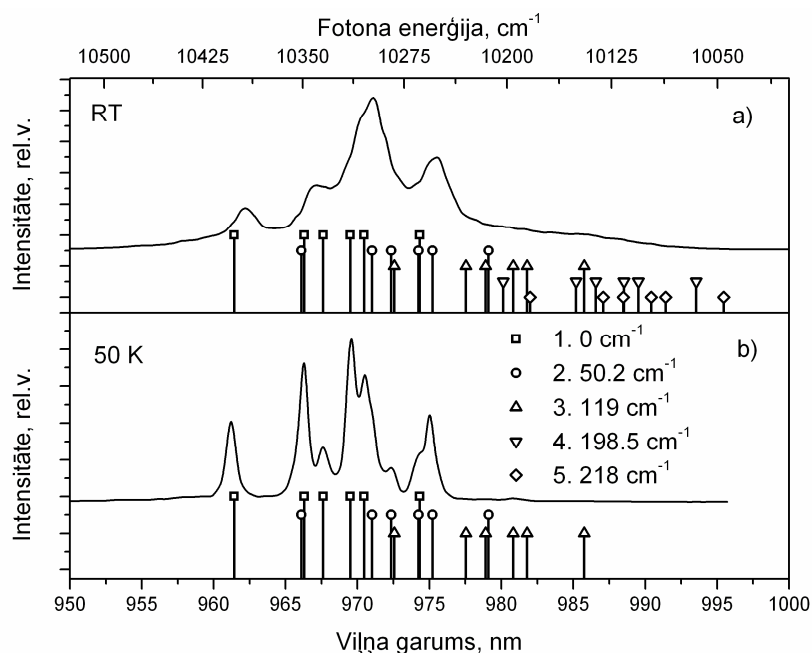
- 2) Stikla un stikla keramikas paraugiem tika izmērīti  $\text{Er}^{3+}$  jona „zaļās” AP luminiscences spektri un tās ierosmes spektri, kā arī luminiscences kinētikas istabas temperatūrā un 50 K temperatūrā (**Zīm. 4.9, 4.10, 4.11, 4.12**).
- 3) Analizējot spektrus, ir konstatēts, ka, veidojoties oksifluorīdu stikla keramikai,  $\text{Er}^{3+}$  joni daļēji iebūvējas  $\text{LaF}_3$  kristāliskajā fāzē.



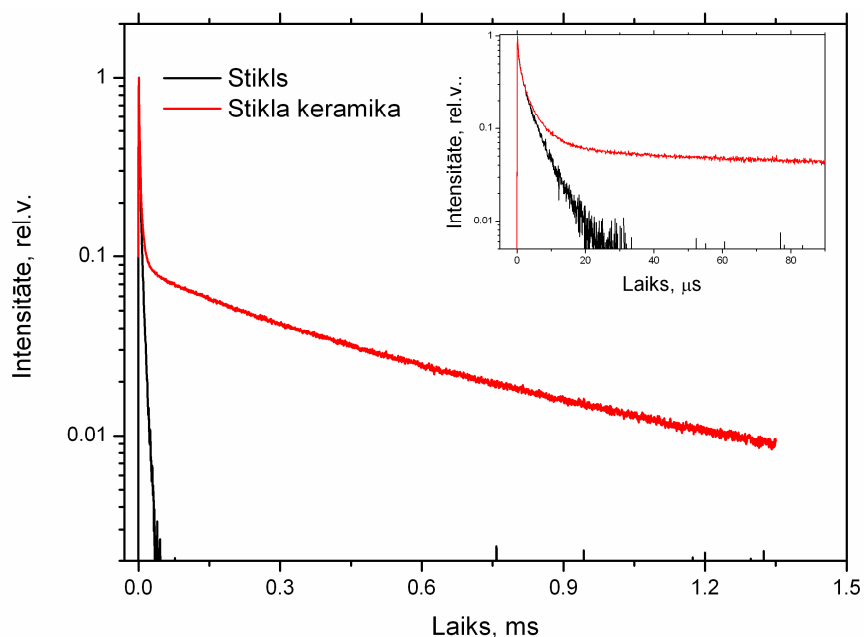
**Zīm. 4.8:** DTA līkne sintezētajam stiklam.  $T_g$  – stikla pārejas temperatūra,  $T_c$  – stikla kristalizācijas temperatūra.



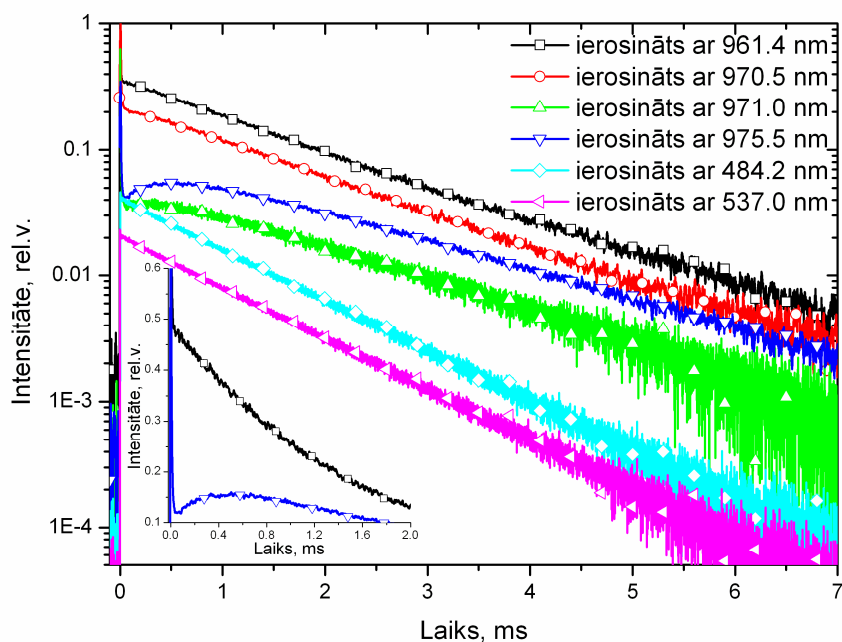
**Zīm. 4.9:** AP luminiscences spektri stikla paraugam (melnā līkne) un stikla keramikas paraugam (sarkanā līkne) mērīti a) istabas temperatūrā un b) 50 K temperatūrā, ierosinot ar 970 nm.



**Zīm. 4.10:** Stikla keramikas AP luminiscences pie 539 nm ierosmes spektri mērīti a) istabas temperatūrā un b) 50 K temperatūrā. Vertikālās līnijas – attiecas uz pārejām no dažādiem pamatstāvokļa  ${}^4I_{15/2}$  Štarka apakšlīmeņiem (apakšlīmeņu enerģijas vērtības ir dotas grafika eksplikācijā) uz  ${}^4I_{11/2}$  līmeņa Štarka apakšlīmeņiem [53].



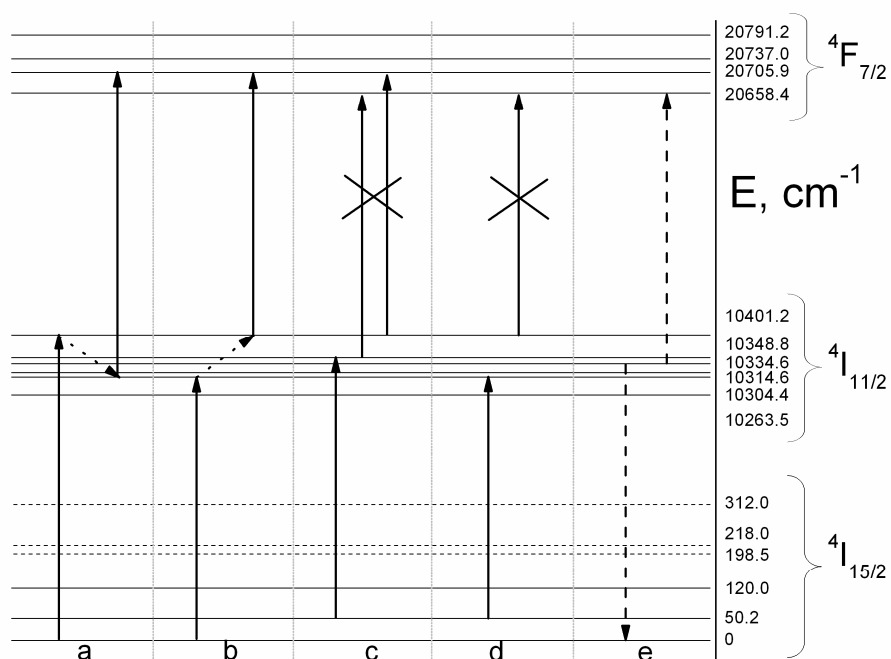
**Zīm. 4.11.** AP luminiscences dzišanas kinētikas stikla paraugam (melnā līkne) un stikla keramikas paraugam (sarkanā līkne), ierosinot ar 970 nm istabas temperatūrā. Iespraudums: izvērsta luminiscences kinētiku sākuma daļa. Luminiscences pozīcija fiksēta 539 nm.



**Zīm. 4.12:** AP luminiscences un fotoluminiscences dzišanas kinētikas stikla paraugam, ierosinot ar dažādiem viļņa garumiem 50 K temperatūrā. Iespraudums: izvērsta luminiscences kinētiku sākuma daļa. Luminiscences pozīcija fiksēta 539 nm.



- 4) Analizējot stikla keramikas AP luminiscences kinētikas, ir secināts, ka istabas temperatūrā dominējošais AP luminiscences mehānisms ir ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas (Zīm. 4.11), kamēr 50 K temperatūrā – enerģijas-pārdeves mehānisms (Zīm 4.12).
- 5) 50 K temperatūrā AP luminiscences ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas mehānisms ir vēl joprojām aktīvs gadījumos, ja enerģētiskā nobīde starp pamatstāvokļa absorbciju un ierosinātā stāvokļa absorbciju ir mazāka nekā  $6\text{ cm}^{-1}$  (Zīm. 4.13)



**Zīm. 4.13:**  $\text{Er}^{3+}$  jona enerģijas līmeņu shēma [53] un iespējamie AP luminiscences procesi stikla keramikā 50 K temperatūrā: (a) un (b) – ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas mehānisms ir iespējams, (c) un (d) – ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas mehānisms nav iespējams, (e) – enerģijas-pārdeves mehānisms.

## 5. Tēzes

- Ir izveidota jauna  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  sintēzes metode, kas ļauj veikt materiāla iegūšanu, neizmantojot fluorūdeņraža skābi.
- $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  augšup-pārveidotās luminiscences īpašības ir atkarīgas no sintēzes apstākļiem:
  - Palielinoties  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijai  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  materiālā notiek  $\text{Na}(\text{LaEr})\text{F}_4$  kompleksā savienojuma veidošanās, kas nosaka  $\text{Er}^{3+}$  jona luminiscences dzīves laika samazināšanos.
  - $\text{Er}^{3+}$  jona augšup-pārveidotās luminiscences dzēšana ir atkarīga no materiāla sintēzes temperatūras: sintēzes temperatūrām zem  $500\text{ }^\circ\text{C}$  luminiscences dzēšanu nosaka  $\text{OH}^-$  tipa defekti, kamēr sintēzes temperatūrām virs  $500\text{ }^\circ\text{C}$  luminiscences dzēšanu nosaka citi ar skābekli saistītie defekti.
  - $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  pēcapstrāde fluora atmosfērā  $500\text{ }^\circ\text{C}$  samazina skābekļa defektu koncentrāciju materiālā, ievērojami palielinot augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāti.
- Augšup-pārveidotās luminiscences ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas vai enerģijas-pārdeves mehānismu dominance oksifluorīdu stikla keramikā ir atkarīga no temperatūras.
- Kritērijs, kas nosaka augšup-pārveidotās luminiscences enerģijas-pārdeves mehānisma dominanci pār ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas mehānismu oksifluorīdu stikla keramikas kristāliskajā fāzē, ir enerģijas nesakrītība starp pamatstāvokļa absorbciju un ierosinātā stāvokļa absorbciju, kas ir lielāka par  $6\text{ cm}^{-1}$ .

## 6. Perspektīvas

Šajā darbā tika pētīti divi AP pielietojumos aktuāli materiāli:  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  un  $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$  kristalītus saturoša oksifluorīdu stikla keramika.

Darbā tika secināts, ka  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijas pieaugums  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  izraisa  $\text{Na}(\text{LaEr})\text{F}_4$  kompleksa savienojuma veidošanos un, kā sekas,  $\text{Er}^{3+}$  luminiscences dzīves laika samazināšanos. AP luminiscences dzēšana dažādās temperatūrās sintezētajos  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  materiālos ir izskaidrojama vai nu ar  $\text{Er}^{3+}-\text{OH}^-$  vai ar  $\text{Er}^{3+}$ -skābekļa tipa defektiem.

No pielietojuma viedokļa skābekļa defektu pastāvēšana fluorīdu materiālā ir nevēlama, jo šie defekti dzēš luminiscenci bezizstarojuma pāreju rezultātā un tādējādi samazina AP luminiscences efektivitāti. No zinātniskā viedokļa šādu defektu pastāvēšana  $\text{NaLaF}_4:\text{RE}^{3+}$  materiālā paver plašas pētīšanas iespējas: kāda ir šo defektu struktūra? Kāds ir to veidošanās mehānisms? Kāds ir enerģijas pārdeves mehānisms no  $\text{RE}^{3+}$  jona skābekļa defektam. Kad šie jautājumi tiks atbildēti, iespējams parādīsies jauni materiāla pielietojumi, piemēram, fluora atmosfēras sensori.

Cits materiāls, kas tika pētīts šajā darbā, ir  $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$  kristalītus saturoša caurspīdīga stikla keramika. Keramika tika sintezēta, termiski apstrādājot oksifluorīdu stiklu, un tās AP luminiscences īpašības tika pētītas istabas temperatūrā un 50 K temperatūrā. Tika parādīts, ka AP luminiscences ierosinātā-stāvokļa-absorbcijas un enerģijas-pārdeves mehānismu ieguldījums ir atkarīgs no temperatūras, un tika piedāvāts kritērijs, kas nosaka mehānismu dominanci oksifluorīdu stikla keramikas kristāliskajā fāzē. Bet jebkurā gadījumā daži vispārīgi jautājumi saistībā ar oksifluorīdu stikla keramiku paliek neatbildēti.

Neskatoties uz to, ka stikla keramika ir ideāls pētījuma objekts, kurā eksistē divas pēc uzbūves pavisam dažādas fāzes (stikls un kristāliskā fāze), pētījumi, kas ir sastopami literatūrā pārsvarā ir stingri vērsti uz kādu no šīm divām fāzēm. Vai pastāv enerģijas pārdeve starp dažādām fāzēm (piemēram, no stikla fāzes kristāliskajā) un ja to var novērot, tad kāds ir šādas enerģijas pārdeves mehānisms?

No citas puses, oksifluorīdu stiklu keramikā AP luminiscences efektivitāti pārsvarā nosaka retzemju joni, kas atrodas fluorīdu fāzē. Uz doto momentu vislielākā AP procesa efektivitāte ir  $\text{NaYF}_4:\text{RE}^{3+}$  materiālam, pateicoties matricas zemajai fononu enerģijai. Drīz pēc rezultātu nopublicēšanas par efektīvu AP luminiscenci  $\text{NaYF}_4:\text{RE}^{3+}$

kristāliskajā materiālā literatūrā parādījās vairāki darbi, kuros tiek pētīta  $\text{NaYF}_4:\text{RE}^{3+}$  nanokristālus saturoša stikla keramika.

Šajā darbā  $\text{NaLaF}_4$  Ramana spektra mērījumi ir parādījuši, ka materiāla fononu enerģija ir pat vēl zemāka nekā  $\text{NaYF}_4$ , izvirzot vēl vienu izaicinošu uzdevumu – iegūt oksifluorīdu stikla keramiku ar  $\text{NaLaF}_4:\text{RE}^{3+}$  nanokristāliem.

Iepriekš minētie jautājumi un uzdevumi ir tālākas izpētes vērti, un darbs pie tiem tiks turpināts arī pēc promocijas darba aizstāvēšanas.

## 7. Literatūras saraksts

- [1] F. Auzel, *Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares*, Comptes Rendus l'Académie Des Sci. (Paris) **262**, 1016 (1966).
- [2] Y. Wang, J. Ohwaki, *High efficiency infrared to visible upconversion of  $Er^{3+}$  in  $BaCl_2$* , Journal of Applied Physics **74**, 2 (1993), p. 1272 – 1278.
- [3] J. M. Breteau, J. L. Ayrat, F. Micheron, F. Auzel, *Medical x-ray imaging in infrared to visible upconverting materials*, Journal of Applied Physics **67**, 2 (1990), p. 1102 – 110.
- [4] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, *A Three-Color, Solid-State, Three-Dimensional Display*, Science **273**, 5279 (1996), p. 1185 – 1189.
- [5] J. E. C. Silva, G. F. de Sa, P. A. Santa-Cruz, *White light simulation by up-conversion in fluoride glass host*, Journal of Alloys and Compounds **344**, 1–2, (2002), p. 260 – 263.
- [6] C. Li, B. Dong, S. Li, C. Song,  *$Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$  co-doped silicate glass for optical temperature sensor*, Chemical Physics Letters **443**, 426 (2007), p. 426 – 429.
- [7] L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, *Infrared-Pumped Visible Laser*, Applied Physics Letters **19**, 2, (1971), p. 44 – 47.
- [8] H. J. M. A. A. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R. S. S. Niedbala, H.J. Tanke, *Detection of Cell and Tissue Surface Antigens Using Up-Converting Phosphors: A New Reporter Technology*, Analytical Biochemistry **267**, 1 (1999) p. 30 – 36.
- [9] B.N. Samson, P.A. Tick, N.F. Borrelli, *Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier*, Optics Letters **26**, 3 (2001), p. 145 – 147.
- [10] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, *Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion*, Solar Energy Materials and Solar Cells **91**, 9 (2007), p. 829 – 842.
- [11] J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *Upconversion spectroscopy and properties of  $NaYF_4$  doped with  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  and/or  $Yb^{3+}$* , Journal of Luminescence **117**, 1 (2006), p. 1 – 12.
- [12] M. Dejneka, *Transparent oxyfluoride glass ceramics*, MRS Bulletin 23, 11 (1998), p. 56 – 62.
- [13] Jisen Zhang, W. Qin, D. Zhaoa, Degejihu, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, *Spectral variations and energy transfer processes on both  $Er^{3+}$  ion concentration and excitation densities in  $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$  codoped  $LaF_3$  materials*, Journal of Luminescence **122-123** (2007), p. 506 – 508.
- [14] Rayko Simura, A. Jouini, K. Kamada, A. Yoshikawa, K. Aoki, Y. Guyot, G. Boulon, T. Fukuda, *Growth and characterization of  $Pr^{3+}$ -doped  $Gd_{1-x}Yb_xF_3$  fluoride single crystal for visible up-conversion luminescence applications*, Journal of Crystal Growth **291**, 1 (2006), p. 309 – 313.
- [15] C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, P. Zhu, G. Wang, G. Wei, L. Wang, L. Jin, *Enhanced ultraviolet up-conversion emissions of  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  codoped  $YF_3$  nanocrystals*, Journal of Fluorine Chemistry **129**, 3 (2008), p. 204 – 209.
- [16] M. Bouffard, J. P. Jouart, M.-F. Joubert, *Red-to-blue up-conversion spectroscopy of  $Tm^{3+}$  in  $SrF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $BaF_2$  and  $CdF_2$* , Optical Materials **14**, 1 (2000), p. 73 – 79.

- [17] C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, G. Wang, G. Wei, P. Zhu, L. Wang, L. Jin, *Up-conversion white light of Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tri-doped CaF<sub>2</sub> phosphors*, Optics Communications **281**, 6 (2008), p. 1716 – 1719.
- [18] X.P. Chen, Q.Y. Zhang, C.H. Yang, D.D. Chen, C. Zhao, *Comparative investigation on structure and luminescence properties of fluoride phosphors codoped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **74**, 2 (2009), p. 441 – 445.
- [19] S. A. Pollack, D. B. Chang, *Ion-pair upconversion pumped laser emission in Er<sup>3+</sup> ions in YAG, YLF, SrF<sub>2</sub>, and CaF<sub>2</sub> crystals*, Journal of Applied Physics **64**, 6 (1988), p. 2885 – 2893.
- [20] J. Zhang, Z. Duan, D. He, S. Dai, L. Zhang, L. Hu, *Intense blue up-conversion luminescence in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass–ceramics containing β-PbF<sub>2</sub> nanocrystals*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **62**, 4-5 (2005), p. 831 – 834.
- [21] J.F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Krämer, C. Reinhard, H.U. Güdel, *Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion*, Optical Materials **27**, 6 (2005), p. 1111 – 1130.
- [22] K.W. Kramer, D. Biner, G. Frei, H. U. Gudel, M. P. Hehlen, S. R. Luthi, *Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors*, Chemistry of Materials **16**, 7 (2004), p. 1244 – 1251.
- [23] J. Shan, Y. Ju, *Controlled synthesis of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> upconversion nanocrystals via ligand induced crystal phase transition and silica coating*, Applied Physics Letters **91**, 12 (2007), p. 123103 – 123105.
- [24] G. Wang, W. Qin, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, R. Kim, *Intense ultraviolet upconversion luminescence from hexagonal NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> microcrystals*, Optics Express **16**, 16 (2008), p. 11907 – 11914.
- [25] S. Heer, K. Kompe, H. U. Gudel, M. Haase, *Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals*, Advanced Materials **16**, 23-24 (2004), p. 2102 – 2105.
- [26] T. Kano, H. Yamamoto, Y. Otomo, *NaLnF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> (Ln:Y, Gd, La): efficient green-emitting infrared-excited phosphors*, Journal of Electrochemical Society: Solid State Science and Technology **119**, 11 (1972), p. 1561 – 1564.
- [27] Z. Wang, F. Tao, L. Yao, W. Cai, X. Li, *Selected synthesis of cubic and hexagonal NaYF<sub>4</sub> crystals via a complex-assisted hydrothermal route*, Journal of Crystal Growth **290**, 1 (2006), p. 296 – 300.
- [28] N. Martin, P. Boutinaud, M. Malinowski, R. Mahiou, J. C. Cousseins, *Optical spectra and analysis of Pr<sup>3+</sup> in β-NaYF<sub>4</sub>*, Journal of Alloys and Compounds **275-277** (1998), p. 304 – 306.
- [29] A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, J. Kohler, *Hexagonal Na<sub>1.5</sub>Y<sub>1.5</sub>F<sub>6</sub> at High Pressures*, Journal of Solid State Chemistry **165** (2002), p. 159 – 164.
- [30] M. M. Lage, F. M. Matinaga, J.-Y. Gesland, R. L. Moreira, *Optical phonon modes and crystal structure of NaLaF<sub>4</sub> single crystals*, Journal of applied Physics **99** (2006), p. 053510 – 053517.
- [31] G. S. Yi, G. M. Chow, *Synthesis of hexagonal-phase NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er and NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence*, Advanced Functional Materials **16** (2006), p. 2324 – 2329.
- [32] S.F. León-Luis, J. Abreu-Afonso, J. Pena-Martinez, J. Mendez-Ramos, A.C. Yanes, J. del-Castillo, V.D. Rodriguez, *Up-conversion and colour tuneability in*

- Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> co-doped transparent nano-glass-ceramics*, Journal of Alloys and Compounds **479**, 1-2 (2009), p. 557 – 560.
- [33] F. C. Guinhos, P. C. Nobrega, P. A. Santa-Cruz, *Compositional dependence of up-conversion process in Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics*, Journal of Alloys and Compounds **323-324** (2001), p. 358 – 361.
- [34] J. Mendez-Ramos, V.K. Tikhomirov, b, V.D. Rodriguez, D. Furniss, *Infrared tuneable up-conversion phosphor based on Er<sup>3+</sup>-doped nano-glass-ceramics*, Journal of Alloys and Compounds **440**, 1-2 (2007), p. 328 – 332.
- [35] D. Chen, Y. Wang, E. Ma, Y. Yu, F. Liu, *Partition, luminescence and energy transfer of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ions in oxyfluoride glass ceramic containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals*, Optical Materials **27**, 12 (2007), p. 1693 – 1699.
- [36] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, F. Bao, Z. Hu, Y. Cheng, *Influences of Er<sup>3+</sup> content on structure and upconversion emission of oxyfluoride glass ceramics containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals*, Materials Chemistry and Physics **95** (2006), p. 264–269.
- [37] Y. Kishi, S. Tanabe, *Infrared-to-visible upconversion of rare-earth doped glass ceramics containing CaF<sub>2</sub> crystals*, Journal of Alloys and Compounds **408-412** (2006), p. 842 – 844.
- [38] Z. Hu, Y. Wang, E. Ma, D. Chen, F. Bao, *Microstructures and upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup> doped and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass ceramics*, Materials Chemistry and Physics **101** (2007), p. 234 – 237.
- [39] X. Qiao, X. Fan, M. Wang, X. Zhang, *Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped glass ceramics containing BaF<sub>2</sub> nanocrystals*, Journal of Non-Crystalline Solids **354** (2008), p. 3273 – 3277.
- [40] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, L. Zhou, *Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing Er<sup>3+</sup>:BaF<sub>2</sub> nano-crystals*, Journal of Solid State Chemistry **179** (2006), p. 532 – 537.
- [41] Y. Yu, D. Chen, Y. Wang, F. Liu, E. Ma, *A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence*, Journal of Non-Crystalline Solids **353** (2007), p. 405 – 409.
- [42] Y. Wang, J. Ohwaki, *New transparent vitroceraamics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency upconversion*, Applied Physics Letters **63**, 24 (1993), p. 3268 – 3270.
- [43] E. Ma, Z. Hu, Y. Wang, F. Bao, *Influence of structural evolution on fluorescence properties of transparent glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals*, Journal of Luminescence **118** (2006), p. 131 – 138.
- [44] Z. Hu, E. Ma, Y. Wang, D. Chen, *Fluorescence property investigations on Er<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals*, Materials Chemistry and Physics **100** (2006), p. 308 – 312.
- [45] Z. Hu, Y. Wang, F. Bao, W. Luo, *Crystallization behavior and microstructure investigations on LaF<sub>3</sub> containing oxyfluoride glass ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids **351** (2005), p. 722 – 728.
- [46] F. Abdoun, M. Gaune-Escard, G. Hatem, *Calorimetric and thermal analysis investigations of the MF-LaF<sub>3</sub> Mixtures (M = Alkali Metal)*, Journal of Phase Equilibria **18**, 1 (1997), p. 6 – 20.
- [47] R.E. Thoma, H. Insley, and G.M. Hebert, *The sodium fluoride-lanthanide trifluoride systems*, Inorganic Chemistry **5**, 7 (1966), p. 1222 – 1229.

- [48] P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, O. S. Bondareva, A. A. Bystrova, L. L. Vistin, D. A. Ershov, S. P. Ivanov, V. A. Stasyuk, and B. P. Sobolev, *Phase Diagrams of the NaF-RF<sub>3</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) Systems*, Russian Journal of Inorganic Chemistry **45**, 6 (2000), p. 949 – 953.
- [49] A. H. Krumpel, E. van der Kolk, D. Zeelenberg, A. J. J. Bos, K. W. Krämer, P. Dorenbos, *Lanthanide 4f-level location in lanthanide doped and cerium-lanthanide codoped NaLaF<sub>4</sub> by photo- and thermoluminescence*, Journal of Applied Physics **104** (2008), p. 073505 – 073515.
- [50] J. H. Burns, Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds, Inorganic Chemistry **4**, 6 (1965), p. 881 – 886.
- [51] F. Liu, Y. Wang, D. Chen, Y. Yu, E. Ma, L. Zhou, P. Huang, *Upconversion emission of a novel glass ceramic containing Er<sup>3+</sup>: BaYF<sub>5</sub> nano-crystals*, Materials Letters **61**, 28 (2007), p. 5022 – 5025.
- [52] F. Liua, E. Ma, D. Chen, Y. Wang, Y. Yua, P. Huang, *Infrared luminescence of transparent glass ceramic containing Er<sup>3+</sup>:NaYF<sub>4</sub> nanocrystals*, Journal of Alloys and Compounds **467**, 1-2 (2009), p. 317 – 321.
- [53] W. F. Krupke, and J. B. Gruber, *Absorption and fluorescence spectra of Er<sup>3+</sup> (4f<sup>11</sup>) in LaF<sub>3</sub>*, Journal of Chemical Physics **39**, 4 (1963), p. 1024 – 1030.



## 8. Publikāciju saraksts

1. A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, A. Misnevs, U. Rogulis, M. Springis, *Up-conversion process in erbium doped lithium fluoride bulk crystal, lithium borate glass and glass ceramics*, Journal of Physics: Conference Series **93** (2007) p. 012041 – 012047.
2. J. Grube, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, M. Springis, *Temperature Effects in Up-Conversion Processes of Erbium - Ytterbium Doped Oxyfluoride Silicate Glass*, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences **45**, 6 (2008), p. 47 – 54.
3. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Excited state absorption and energy-transfer mechanisms of up-conversion luminescence in  $Er^{3+}$ -doped oxyfluoride glass ceramics at different temperatures*, Journal of Luminescence, **130**, 5 (2010), p. 805 - 811. **{SCI}**
4. A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev, M. Springis, *Up-conversion processes in  $NaLaF_4:Er^{3+}$* , Optical Materials **31**, 10 (2009), p. 1517 – 1524. **{SCI}**
5. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Selective excitation of up-conversion luminescence by  $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$  energy transfer in glass and crystalline phase of oxyfluoride glass ceramics*, Optical Materials, pieņemts publicēšanai. **{SCI}**

## 9. Konferences

1. A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, A. Petruhins, J. Grube, I. Tale, U. Rogulis, M. Springis, *Up-conversion luminescence of  $Er^{3+}$  in LiF crystals*, 23<sup>rd</sup> Scientific Conference in Institute of Solid State Physics, Riga, Latvia, February 13 – 15, 2007.
2. A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, A. Misnevs, U. Rogulis, M. Springis, *Up-conversion process in erbium doped lithium fluoride bulk crystal, lithium borate oxyfluoride glass and glass ceramics*, International Baltic Sea Region conference Functional Materials and Nanotechnologies, Riga, Latvia, April 2 – 4, 2007.
3. A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, A. Petruhins, J. Grube, A. Misnevs, U. Rogulis, M. Springis, *Multiphoton processes in rare-earth doped oxyfluoride glasses*, Developments in Optics and Communications, Riga, Latvia, April 27 – 29, 2007.
4. A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, J. Grube, M. Springis, *Spectral and time-resolved studies of up-conversion luminescence in glass ceramics containing  $NaYF_4:Er$  nanocrystals*, 24<sup>th</sup> Scientific Conference in Institute of Solid State Physics, Riga, Latvia, February 20 – 22, 2008.
5. A. Sarakovskis, J. Grube, L. Dimitrocenko, M. Springis, *Time-resolved spectroscopy of up-conversion processes in Er doped  $NaYF_4$  silicate glass ceramics*, International Baltic Sea Region conference Functional Materials and Nanotechnologies, Riga, Latvia, April 1 – 4, 2008.

6. A. Sarakovskis, J. Grube, L. Dimitrocenko, S. Fomins, M. Springis, *Up-conversion luminescence studies on  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Tm^{3+}$  doped oxyfluoride glass and glass ceramics*, The 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Optical Materials and Devices, Riga, Latvia, August 24 – 27, 2008.
7. A. Sarakovskis, J. Grube, A. Misnovs, G. Doke, M. Springis, *Energy transfer in  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  doped silicate glass and glass ceramics*, 25<sup>th</sup> Scientific Conference in Institute of Solid State Physics, Riga, Latvia, February 11 – 13, 2009.
8. A. Sarakovskis, J. Grube, M. Springis, *Synthesis and up-conversion luminescence properties of  $NaLaF_4:Er^{3+}$* , International conference Functional Materials and Nanotechnologies, Riga, Latvia, March 31 – April 4, 2009.
9. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Synthesis and up-conversion luminescence properties of  $NaLaF_4:Er^{3+}$* , Developments in Optics and Communications, Riga, Latvia, April 24 - 26, 2009.

## Pateicības

Autors pateicas Eiropas Savienības Eiropas Sociālajam Fondam, Latvijas Valsts Pētījumu Programmai Materiālzinātnē un Struktūrfondiem par finansiālo atbalstu.

Liels paldies zinātniskā darba vadītājiem: dr. habil. phys. **Mārim Sprinģim** par viņa pacietību, nemitīgu atbalstu, uzmundrinājumiem un draudzīgām attiecībām, kas ir izveidojušās studiju un darba gaitā, un dr. habil. phys. **Ivaram Tālem** par kritiskiem komentāriem un auglīgām diskusijām.

Paldies maniem tuvākajiem kolēģiem un draugiem Cietvielu fizikas institūtā: Jurgim Grūbem, Gunai Doķei, Krišjānim Šmitam, Jeļenai Butikovai, Andrim Fedotovam, Uldim Rogulim, Ārim Veispālam, Laurim Dimitročenko par jauki pavadīto laiku institūtā un ne tikai. Atsevišķs paldies Līgai Grīnbergai par rūpēm un atbalstu.

