

Gd³⁺ paramagnētiskās zondes lokālā struktūra fluorīdu nanokristālus saturošās stikla matricēs

Andris Antuzevičs

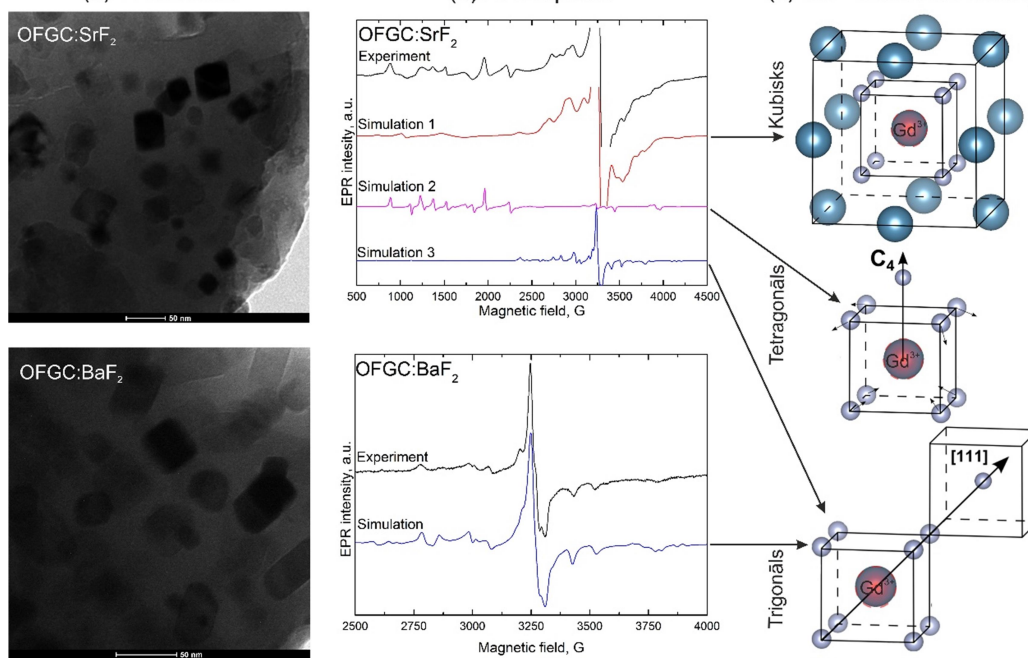
Materiāliem ar retzemju jonu aktivatoriem ir plašs pielietojumu klāsts dažādās optiskās ierīcēs, piemēram, cietvielu lāzeros un gaismas diodēs. Daudzsoļo materiālu klase šādiem pielietojumiem ir caurspīdīgas stikla keramikas, kurās stikla matrica nodrošina labu materiāla termisko un ķīmisko stabilitāti, bet nano-izmēra kristāli, kas atrodas tajā, uzlabo retzemju piejaukumu jonu luminiscences īpašības. Lai izgatavotu materiālu konkrētam pielietojumam, nepieciešams izprast, kā vielas sastāvs un struktūra ietekmē īpašības un kā tās var optimizēt.

Šajā projektā pētīta oksifluorīdu stikla keramiku (OFGC) ar SrF₂ un BaF₂ kristāliem struktūra un lokālā apkārtnē ap retzemju aktivatoriem, izmantojot gadolīnija jonus kā paramagnētiskas zondes. Stikla keramikas iegūtas sākotnējo stiklu paraugu karsēšanas rezultātā. Kristāliskā fāze OFGC tika kontrolēta ar rentgenstaru difrakcijas (XRD) mērījumiem, kas apstiprināja, ka pētītajā stiklu karsēšanas temperatūru diapazonā kristalizējas attiecīgi tikai SrF₂ un BaF₂ kristāli. Ar transmisijas elektronu mikroskopiju (TEM) tiešā veidā vizualizēti pētītie materiāli, skatoties paraugam cauri izgājušā elektronu kūļa intensitāti. Attēlā 1.a var redzēt, ka stikla matricē (pelēkais fons) ir parādījušās tumšākas nano-izmēra daļiņas - kristāli. TEM bildes ļauj tiešā veidā iegūt informāciju par izveidojušos kristāli izmēriem un to sadalījumu stikla matricē – lai saglabātu stikla keramikas caurspīdību, vēlams panākt vienmērīgu kristāli sadalījumu ar izmēru zem 100 nm. Tuvākās atomārās apkārtnes ap retzemju aktivatoriem pētīšanai izmantota elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopija. No rezonansu pozīcijām EPR spektrā (attēlā 1.b) var spriest par lokālo kristāliskā lauka struktūru ap gadolīnija joniem. Minēto spektru datormodelēšanas rezultātā iegūtas kristāliskā lauka simetrijas, kādas izveidojas ap gadolīnija joniem (attēls 1.c). Kopsavilkums par rezultātiem redzams 1. attēlā.

(a) TEM bildes

(b) EPR spektri

(c) Gd³⁺ struktūras modeļi



1. att. Galvenie projekta rezultāti: (a) oksifluorīdu stiklu keramiku bildes ar transmisijas elektronu mikroskopu (TEM); (b) eksperimentālie un datormodelēšanas rezultātā iegūtie

elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektri; (c) gadolīnija lokālas struktūras modeļi, balstoties uz EPR spektru modelēšanas rezultātā iegūtajiem parametriem.

Atkarībā no kompensējošā lādiņa pozīcijas retzemju aktivatora tuvumā lokālais kristāliskais lauks var izveidot dažādas simetrijas centrus, ko nosaka parauga sastāva izvēle un karsēšanas temperatūra. Stikla keramikās ar SrF_2 kristalītiem pie zemākām termiskās apstrādes temperatūrām veidojas tikai augstas simetrijas (kubiski) centri, taču, palielinot temperatūru, var novērot arī zemākas simetrijas centru klātbūtni materiālā. Stikla keramikās ar BaF_2 kristalītiem, savukārt, novēroti tikai zemākas simetrijas gadolīnija EPR spektri. Darbu šajā virzienā plānots turpināt, pētot, kā lokālā apkārtnē ap aktivatoru ietekmē materiāla optiskās īpašības. Detalizētāka informācija pieejama publikācijā par projekta rezultātiem:

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) 29–33. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.015.