

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Andris Antuzevičs

S-STĀVOKĻA RETZEMJU JONU LOKĀLĀ STRUKTŪRA FLUORĪDOS UN OKSIFLUORĪDU STIKLA KERAMIKĀS

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2017

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

Darbs sastāv no ievada, 4 nodaļām, nobeiguma, 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 plkst. 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, 2017

ISBN 978-9934-18-287-7

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 gadolinija 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.

SATURS

1. Ievads	5
1.1. Tēmas aktualitāte un motivācija	5
1.2. Darba mērķis un uzdevumi	6
1.3. Darba novitāte	6
1.4. Autora ieguldījums	6
2. Literatūras apskats	7
2.1. Elektronu paramagnētiskā rezonanse	7
2.1.1. Zēmana efekts	7
2.1.2. Spina-Hamiltoniāna formālisms	8
2.1.3. EPR eksperiments	10
2.1.4. EPR spektru modelēšana	11
2.2. S-stāvokļa joni	13
3. Metodika	15
3.1. Pētāmie paraugi	15
3.2. Darbā izmantotās metodes	16
4. Rezultāti	18
4.1. Skandija fluorīds	18
4.2. Bārija itrija fluorīds	21
4.3. Stikla keramikas ar gadolīniju	23
4.4. Stikla keramikas ar eiropiju	28
Secinājumi	33
Tēzes	34
Literatūra	35
Autora publicitāte	40
Publikācijas par darba tēmu	40
Citas publikācijas	40
Dalība konferencēs	41
Vietējās konferences	41
Starptautiskās konferences	41
Pateicības	43

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. 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 pamatvielā jāievada paramagnētiskus jonus, kas ir jutīgi 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 sikstruktūru nosaka pamatvielas īpašības.

Šajā darbā pētīta gadolinija 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 lokālās struktūras ap aktivatoriem raksturošana aktuālos fluorīdu kristālos un oksifluorīdu stikla keramikās ar elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopiju un $S = 7/2$ jonu (Gd^{3+} , Eu^{2+}) paramagnētiskām zondēm.

Darba īstenošanai izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- 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 neapraktītu Gd^{3+} centru BaY_2F_8 ;
- dažādās temperatūrās noteikt EPR spektru parametrus Gd^{3+} centram ScF_3 – kristālā ar negatīvu termiskās izplešanās koeficientu;
- raksturot gadolinija jonu iebūvēšanos oksifluorīdu stikla keramiku fluorīta struktūras (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) kristāliskajā fāzē;
- stiklu keramikās novērot līdz šim neapraktītus 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 galvenais un 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.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Elektronu paramagnētiskā rezonanse

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.

2.1.1. Zēmana efekts

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 analogu atrast vēl nav izdevies. Gan klasiskajā, gan kvantu fizikā kustības daudzuma moments J ir proporcionāls magnētiskajam momentam:

$$\mu = \gamma J \quad (1)$$

kur γ – žiromagnētiskā attiecība. [1] Magnētisku momentu ievietojot ārējā magnētiskā laukā B , tam parādās papildus potenciālā enerģija:

$$U = -\mu B \quad (2)$$

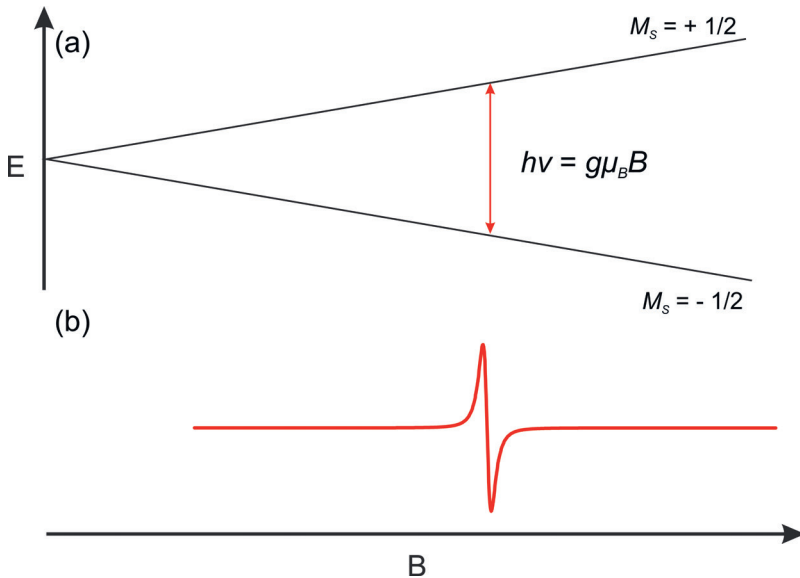
Spina kustības daudzuma kvantēšanās dēļ, magnētiskā dipola enerģijas līmeņi ārējā magnētiskā laukā var pieņemt tikai diskrētas vērtības. Enerģijas starpība starp stāvokļiem ar kvantu skaitļiem $M_s = \pm 1/2$ ārējā magnētiskā laukā ir:

$$\Delta U = U_{M_s=1/2} - U_{M_s=-1/2} = g_e \mu_B B \quad (3)$$

Proporcionalitātes faktoru μ_B dēvē par Bora magnetonu un g – par Zēmana spektroskopiskās sašķelšanās faktoru ($g_e \approx 2,0023$). 2.1. attēlā 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 (EPR):

$$h\nu = g_e\mu_B B \quad (4)$$

EPR 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 (4) var novērtēt, ka pie tipiska X-joslas starojuma 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. [1]



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

2.1.2. Spina-Hamiltoniāna formālisms

Kā redzams 2.1. attēlā, paramagnētisku centru, kuru elektroni mijiedarbojas tikai ar ārējo magnētisko lauku, EPR spektri sastāvētu 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.

Piejaukuma 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:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{HFS} + \dots \quad (5)$$

kur \hat{H}_{EZ} – elektrona Zēmāna mijiedarbība; \hat{H}_{ZFS} – EPR spektru sīkstruktūras mijiedarbība; \hat{H}_{HFS} – EPR spektru hipersīkstruktūra.

Ja pētāmajā 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). Šajā darbā tiks izmantoti paplašinātie Stīvensa operatori \hat{O}_k^q (spinu operatoru funkcijas), kā rezultātā ZFS SH būs formā:

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_k \sum_{-k \leq q \leq k} f b_k^q \hat{O}_k^q \quad (6)$$

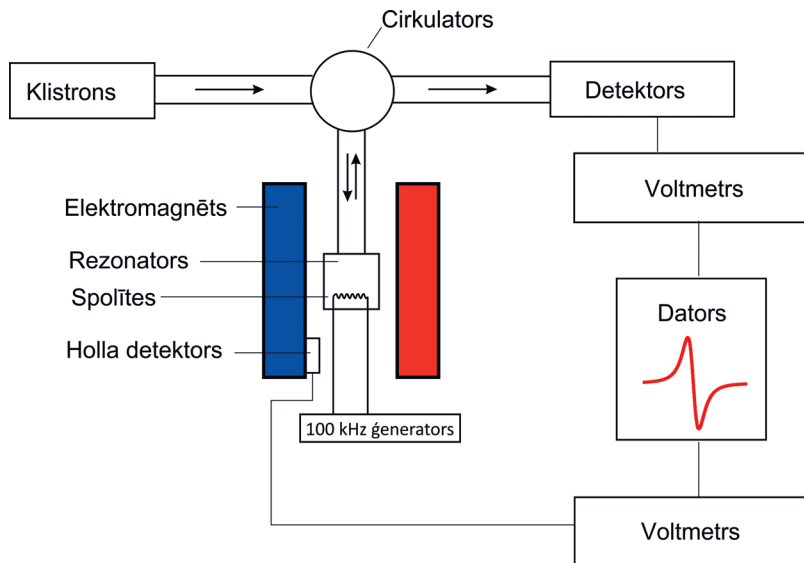
kur f – skaitliskas konstantes un b_k^q – ZFS parametri, kuru izvēli nosaka sistēmas efektīvais spins un paramagnētiskā centra simetrija. [2]

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 spektrālinijas sašķēlas $2I+1$ vienādas intensitātes komponentēs. Pārejas ir atļautas starp līmeņiem, kuriem $\Delta M_s = 1$ un $\Delta M_l = 0$ un attālumu starp līnijām raksturo SH tenzors \tilde{A} [2]:

$$\hat{H}_{HFS} = \tilde{S} \tilde{A} \hat{I} \quad (7)$$

2.1.3. EPR eksperiments

EPR eksperimenta realizācijas shēma parādīta 2.2. attēlā. Galvenās EPR spektrometra komponentes ir magnētu sistēma, rezonators, mikroviļņu tilts, vadības un reģistrējošā elektronika.



2.2. attēls. EPR eksperimenta realizācijas shēma.

Statisko magnētisko lauku, kas nepieciešams spinu apakšlīmeņu sašķelšanai, nodrošina elektromagnētu sistēma, kas parasti sastāv no divām Helmholtca spolēm. EPR eksperimentos magnētiskais lauks tiek lineāri izvērsts un brīdī, kad izpildās rezonanses nosacījums (4), 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 nopoziicionēt parauga atrašanās vietā, precīziem mērījumiem ir nepieciešama papildus kalibrācija. Viens no biežāk izmantotajiem etaloniem ir difenilpikrilhidrazils (DPPH) ar $g = 2,0036$, pēc kura rezonanses 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. [3]

Starp elektromagnēta poliēm tiek novietots rezonators – cilindriska 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 rezonanšu pārejas. Elektriskā lauka komponente mikroviļņu starojumam parauga atrašanās vietā ir minimāla, tādēļ dielektriskie zudumi elektrisko dipolu pāreju dēļ nav lieli. [3,4]

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 apsvērumu dēļ mikroviļņu starojuma frekvence EPR eksperimentā netiek mainīta. [3]

2.1.4. EPR spektru modelēšana

Skaitliskā modelēšana, kas ir svarīga magnētisko rezonanšu spektru analīzei, mūsdienās ir veicama praktiski uz jebkura datora. Ir izveidotas vairākas programmas (EasySpin [5], Visual-EPR [6], Xsophe [7] u.c.), kas ļauj veikt EPR spektru modelēšanu un savietošānu 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 (rezonanšu pozīcijas un intensitātes) ar jau literatūrā aprakstītiem centriem.

Sekmīgai EPR spektru modelēšanai nepieciešams izvēlēties atbilstošu centra modeli. Parasti paramagnētiskas sistēmas var aprakstīt ar 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 sikāku struktūru, nevar izslēgt iespēju, ka efektīvais spins jūt vēl citu kodolu spinu radīto superhipersīkstruktūras (SHFS) mijiedarbību. [8]

Pēc spinu sistēmas izveides nepieciešams izvēlēties, kādus SH locekļus iekļaut modelī. Katram efektīvajam spinam S sistēmā jāiekļauj elektrona-Zēmana

mijiedarību, kas magnētiskā laukā klātbūtnē noņem spinu apakšlīmeņu deģenerāciju. Ja $S > 1/2$, papildus jāņem vērā ZFS locekļi SH, kas galvenokārt apraksta kristāliskā lauka efektu uz pētāmo sistēmu. Katram kodola spina un S pārim jāiekļauj HFS mijiedarbības locekļi. Protams, arī paši kodolu spini jūt Zēmana efektu, taču tā ietekme EPR spektros parasti netiek detektēta un ņemta vērā SH.

Energijas 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. [8]

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 iespējamas tikai dažas diskretas centru orientācijas un polikristālus, kur visas orientācijas ir ar vienādu varbūtību. Rezonanses nosacījums (4) tādā gadījumā ir:

$$h\nu = g(\theta, \phi) \mu_B B \quad (8)$$

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

$$g(\theta, \phi) = \sqrt{\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \cdot g_{xx}^2 + \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \phi \cdot g_{yy}^2 + \cos^2 \theta \cdot g_{zz}^2} \quad (9)$$

θ un ϕ ir polārie leņķi starp magnētisko lauku un \tilde{g} tenzora Z asi. 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. [8]

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 diskretas vērtības SH parametriem,

bet gan uzdodot tās ar sadalījumu. Vienkāršākajā gadījumā tā var būt Gausa sadalījuma funkcija, kā rezultātā aprēķinā tiks novērota spektrālīniju paplašināšanās. [8]

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.

2.2. S-stāvokļa joni

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:

[Ar]³d₅; pamatstāvoklis – ⁶S_{5/2} (Mn²⁺, Fe³⁺);

[Xe]4f₇; pamatstāvoklis – ⁸S_{7/2} (Eu²⁺, Gd³⁺). [9]

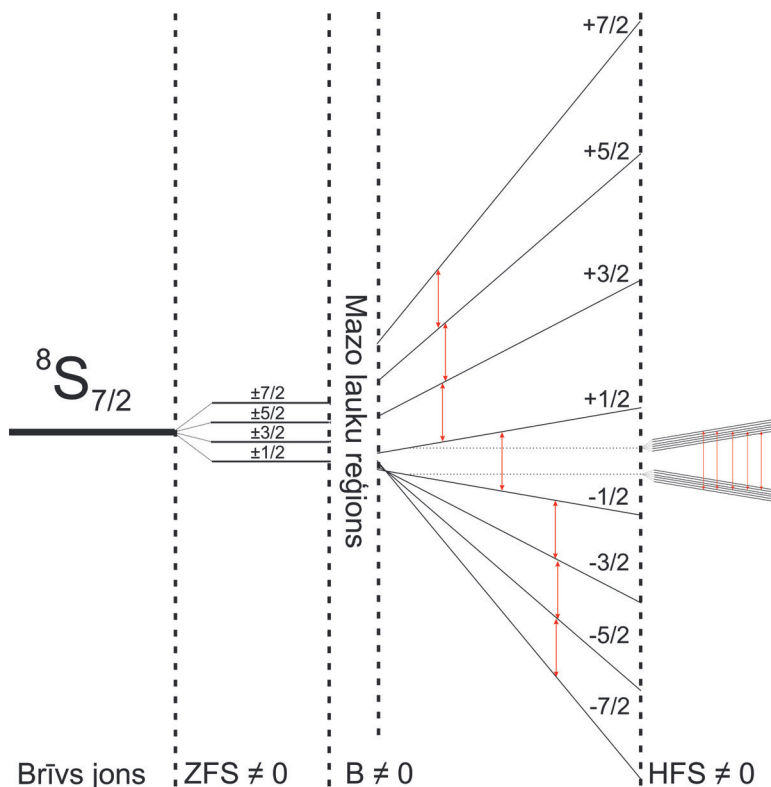
Ārējās čaulas orbitāļu aizpildīšanās norit saskaņā ar empīriskiem Hunda likumiem un Pauli principu. 4f⁷ (Eu²⁺, Gd³⁺) elektronu konfigurācija izveido pamatstāvokli ⁸S_{7/2} – tātad $S = 7/2$, $L = 0$ un $J = 7/2$. Šajā darbā tiks pētīta Gd³⁺ un Eu²⁺ jonu EPR spektru struktūra cietās vielās, tāpēc 2.3. attēlā parādīta ⁸S_{7/2} pamatstāvokļa sašķelšanās magnētiskā lauka klātbūtnē. [2]

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). Mazo lauku reģionā enerģijas līmeņiem ir nelineāra atkarība no lauka vērtības. Mikroviļņu starojuma kvants ar enerģiju $h\nu$ var ierosināt pārejas starp stāvokļiem, kuriem $\Delta M_S = 1$. Sagaidāmais EPR spektrs līdz ar to sastāv no 7 rezonanses līnijām. [9]

Gd³⁺ un Eu²⁺ spektros reizēm var izšķirt HFS. Gadolinijam magnētiski ir tikai ¹⁵⁵Gd un ¹⁵⁷Gd izotopi ar kopējo sastopamību dabā 31 %. Tātad HFS sašķelšanās jūt mazāk nekā 1/3 Gd³⁺ 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 platumus ļauj struktūru izšķirt.

Ievērojami lielāks kodola magnētiskais moments ir eiropija jonu kodoliem. ¹⁵¹Eu un ¹⁵³Eu izotopi ar $I = 5/2$ veido 100 % no dabā sastopamajiem izotopiem, tāpēc visi Eu²⁺ paramagnētiskie centri ir pakļauti HFS mijiedarbībai. Magnētisko momentu attiecība nosaka, ka veidosies divu veidu Eu²⁺ centri, kuros HFS lielums atšķirsies aptuveni 3 reizes. EPR spektru modelēšanai šādā gadījumā jāizmanto 2 signālu superpozīcija, kuros Zēmana līniju septiņnieks 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.



2.3. attēls. $8S_{7/2}$ pamatstāvokļa sašķelšanās ārējā magnētiskā laukā.

3. METODIKA

3.1. Pētāmie paraugi

Darbā pētīts ir neaktīvets 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. EPR eksperimentos tika noteikts, ka viena no kristalogrāfiskajām asīm ir 13° orientācijā pret paraugtura asi.

Neaktīvetais 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 ar rentgenstaru difrakcijas metodēm.

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

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 3.1. tabulā. Izejvielas tika kausētas 1450°C 45 min Al_2O_3 tīgelī, 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 %)
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, C_Gd_PG ir C_Gd sastāva sākotnējais stikls (PG – precursor glass), bet ar C_Gd_600 jāsaprot stikla keramika, kas iegūta, karsējot C_Gd_PG paraugu 600 °C 1 h.

Paraugu kristāliskās fazes ir noteiktas ar rentgenstaru difrakcijas mērījumiem. Paraugu vizualizēšanai tiešā veidā un kristalītu 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.

3.2. Darbā izmantotās metodes

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 vārišanās (77 K) temperatūrās, ievietojot paraugu djuārā un nepieciešamības gadījumā to iegremdējot šķidrā slāpekli.

EPR spektru modelēšanai izmantotas EasySpin [5] un Visual EPR [6] 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.

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

BaY₂F₈ monokristāla orientēšanai un kristālisko fāžu pētījumiem stikla keramikās izmantots PANalytical X'Pert Pro difraktometrs ar vara anodu (Cu K α), kas darbojas pie 45 kV un 40 mA. Kristālisko fāžu identificēšanai izmantota datubāze Crystallography Open Database [10–12]. Dažādo struktūru

vizualizēšana veikta ar VESTA programmatūru. [13,14] Kristālītu izmēru novērtēšanai izmantota Ritvelda metode, kas ņem vērā difrakcijas maksimumu pusplatumus, kā arī mērījumu instrumentālos apstākļus.

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 [15,16].

Diferenciālās termiskās analīzes (DTA – differential thermal analysis) mērījumi veikti ar Shimadzu DTG-60 termogravimetrisko analizatoru. DTA likņu uzņemšanai sākotnējie stikli tika saberzti homogēnā pulverī un sasvērti vienādā daudzumā ar atskaites pulveri Al_2O_3 . Mērījumi tika veikti ar 10 °C/min lielu karsēšanas ātrumu.

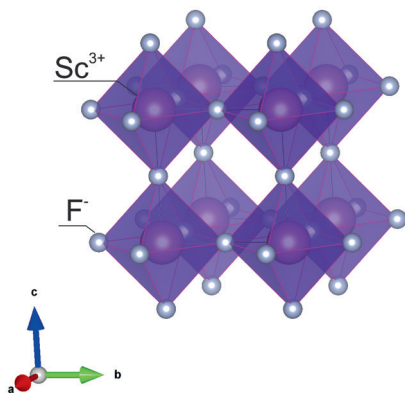
Stiklu keramiku absorbcijas spektri mērīti ar Analytik Jena SPECORD-210 UV-VIS spektrofotometru.

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.

4. REZULTĀTI

4.1. Skandija fluorīds

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 romboedriska struktūra, šim kristālam normālā spiedienā ir kubiska Pm-3m struktūra. [17–19] 4.1. attēlā 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. 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. [20] 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. [21–27]

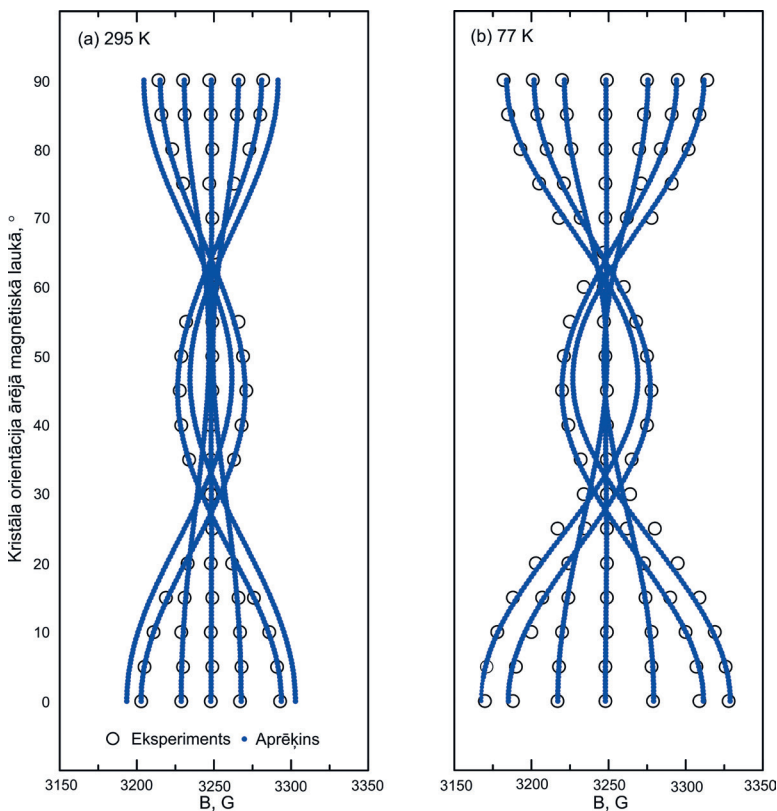


4.1. attēls. Kubiskā ScF_3 struktūra.

S-stāvokļa jonu (Mn^{2+} , Gd^{3+}) iebūvēšanās gadījumā EPR spektros novērots, ka tie izomorfī aizstāj Sc^{3+} jonus, saglabājot lokālās apkārtnes kubisko simetriju. [28] 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 septiņnieku ar $g = 1,992$ mazā magnētiskā lauka diapazonā līdzīgi

citiem kubiskiem fluoroperovskītiem [29–33]. Vēlākā pētījumā [32] norādīts, ka SH parametru vērtības [28] ir noteiktas nekorekti.

Darbā pētītajam ScF_3 paraugam elementu analīze ar XRF un optiskās spektroskopijas metodēm pieļāva neuzrādīja. EPR spektru mērījumos 77 K detektēts līniju septiņnieks, kuram tika uzņemtas EPR spektru leņķiskās atkarības istabas temperatūrā un 77 K. Rezonanšu pozīciju kartes parādītas 4.2. attēlā. EPR spektri uzņemti ar 5° monokristāla pagriešanas soli 90° 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. Spektriem ir simetrija ap 45° pozīciju, kas liecina, ka paramagnētiskais centrs saglabā kristāla kubisko simetriju.



4.2. attēls. EPR spektru rezonanšu kartes un aprēķinu līknes ScF_3 , (a) 295 K; (b) 77 K.

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

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} = g\mu_B\hat{S}\bar{B} + \frac{b_4}{60}(\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) + \frac{b_6}{1260}(\hat{O}_6^0 - 21\hat{O}_6^4) \quad (10)$$

Variējamie parametri modelēšanā ir spektroskopiskās sašķelšanās faktors g un kubiskie ZFS ceturtās un sestās kārtas parametri b_4 un b_6 . 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 rezonанšu novirze no aprēķinu liknēm ir 1,2 G 295 K un 2,5 G 77 K. ZFS parametru zīmes pieņemtas no pētījumiem līdzīgos materiālos.

ZFS parametra $|b_4|$ ScF₃ vērtības 295 K un 77 K mainās līdzīgi, kā fluorīdos, kas izplešas pozitīvi. Uzskatāmi tas ir parādīts 4.3 attēlā – $|b_4|$ vērtības atkarībā no temperatūras šajos materiālos var samērā labi aprakstīt ar taisni un, neskatoties uz ScF₃ NTE koeficientu, temperatūras atkarība visos kristālos ir līdzīga. Tātad – tikai kristāla termiskās izplešanās efekti nevar izskaidrot eksperimentāli novēroto ZFS temperatūras atkarību.

Kvantitatīvam aprēķinam tiks izmantots termodinamisks modelis no [33]:

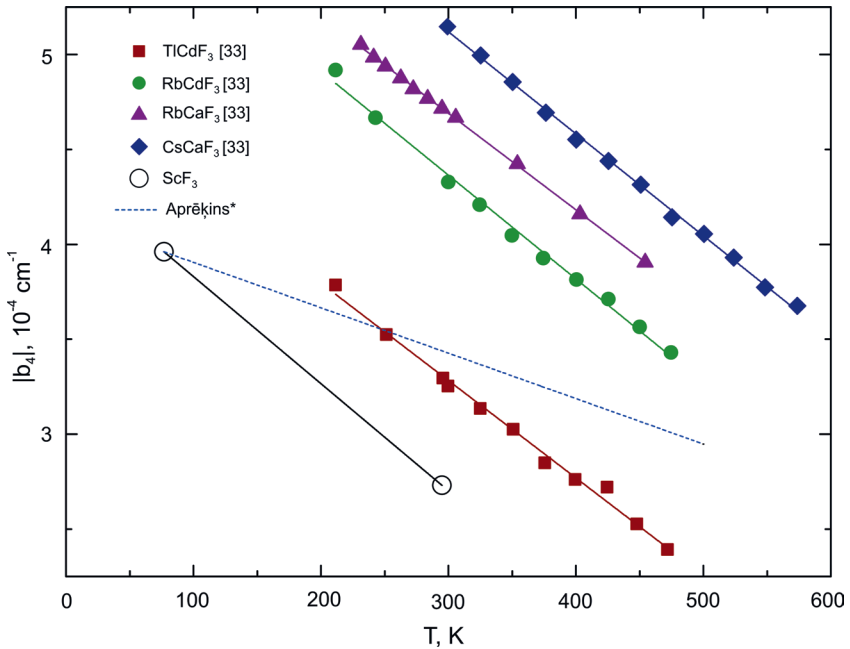
$$\left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial b_4}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\beta}{K}\right)\left(\frac{\partial b_4}{\partial p}\right)_T \quad (11)$$

kur β un K ir attiecīgi tilpuma termiskās izplešanās un saspiežamības koeficienti. [33] izdarītais pieņēmums, ka β/K attiecība ap paramagnētisko centru sakrīt ar atbilstošā kristāla makroskopisko vērtību attiecību, ScF₃ nav spēkā, jo kristāla NTE β vērtība paredzētu citu taisnes slīpuma koeficientu (redzama kā aprēķinu likne 4.3. attēlā).

Lai ar modeli (11) panāktu 4.3. attēlā redzamo eksperimentālo $b_4(T)$ taisnes slīpuma koeficientu ScF₃ nepieciešama pozitīva β vērtība. Atomu perpendikulāro svārstību Δu_{\perp} dēļ vidējais attālums starp atomiem R_v vienmēr ir lielāks nekā ar difrakcijas metodi noteiktā režģa konstante R :

$$R_v = R + \frac{\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle}{2R} \quad (12)$$

EXAFS (extended x-ray absorbtion fine structure) pētījumi ir parādījuši, ka kristālos ar NTE koeficientu, vidējais attālums starp atomiem R_v vienmēr izplešas pozitīvi ar temperatūru. [34] Ir noskaidrots, ka atomu attālumi ScF₃ pirmajā koordinācijas sfērā arī mainās pozitīvi ar temperatūru. [24]



4.3. attēls. Gd^{3+} ZFS parametra $|b_d|$ temperatūras atkarība ScF_3 un citos kubiskos fluorīdos. [33] *Aprēķins ar modeli (11), pieņemot ScF_3 makroskopiskās β un K vērtības.

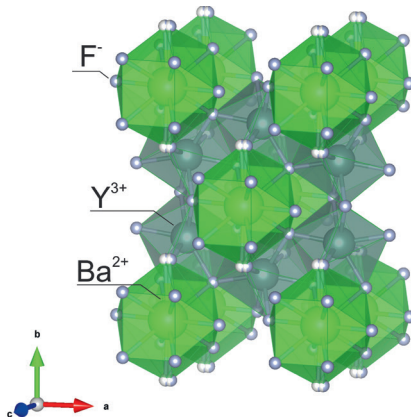
Tātad šeit ir iegūti Gd^{3+} lokālās struktūras ZFS parametri, kuru temperatūras atkarība labi korelē ar EXAFS metodēm noteiktiem vidējiem attālumiem starp atomiem. No tā izriet svarīgs un vispārīgs secinājums, ka EPR spektru parametru korektai interpretācijai būtu jāņem vērā nevis kristalogrāfiskie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

4.2. Bārija itrija fluorīds

Bārija itrija fluorīds (BaY_2F_8) ir sarežģītas struktūras kristāls (4.4. attēls) 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. [35] Pateicoties virknei īpašību – caurspīdībai plašā elektromagnētiskā starojuma diapazonā, zema fononu enerģijai un labām mehāniskajām īpašībām – BaY_2F_8 ir daudzsološa matrica retzemju aktivatoriem. [36–42]

Darbā pētītajam neaktivētajam BaY_2F_8 paraugam elementu analīze ar XRF metodi piejaukumus neuzrādīja, kas nozīmē, ka piejaukumu koncentrācija

nepārsniedz dažus desmitus ppm. Pēc fotoluminiscences spektru pētījumiem konstatēti Dy^{3+} , Pr^{3+} un Er^{3+} piejaukumi 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 leņķiskās atkarības istabas un 77 K temperatūrās. Rezonanšu pozīciju karte 77 K kopā ar aprēķinu liknēm parādīta 4.5. attēlā.



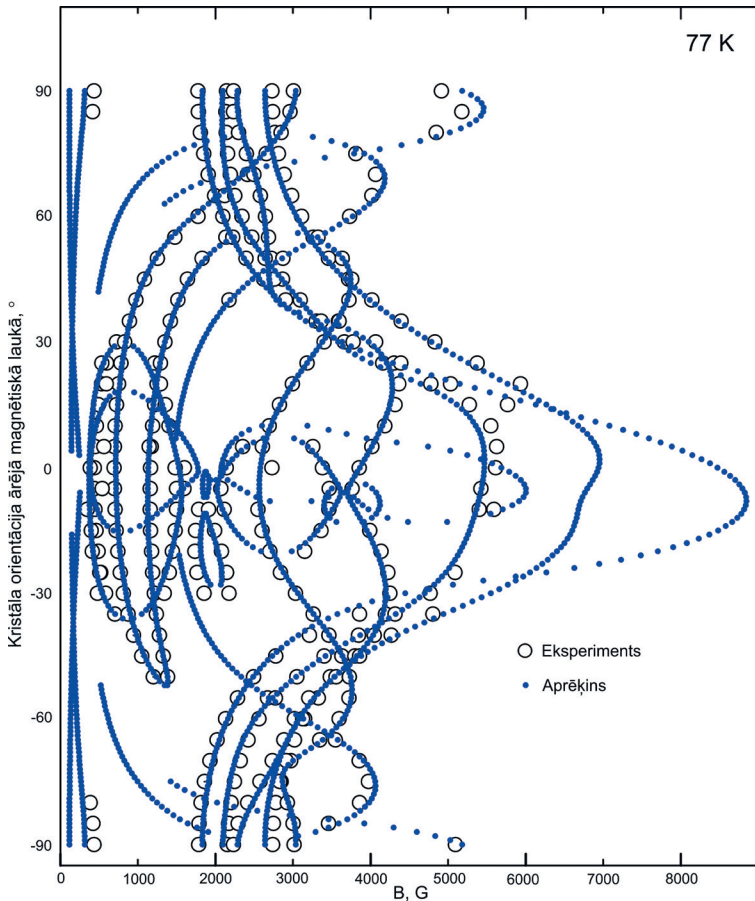
4.4. attēls. BaY_2F_8 struktūra.

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 $ThS_2:Gd^{3+}$ centram [43], tādēļ 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:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\vec{B} + \sum_k \sum_q f_k b_k^q \hat{O}_k^q \quad (13)$$

Atsevišķās orientācijās 4.5. attēlā gan eksperimentālās, gan arī aprēķinu rezonanses “apraujas”. Šajās orientācijās pāreju varbūtība ir tik maza, ka spektru signāla/troksņu attiecība neļauj tās izšķirt, bet aprēķinos netiek sasniegta norādītā sliekšņa vērtība.

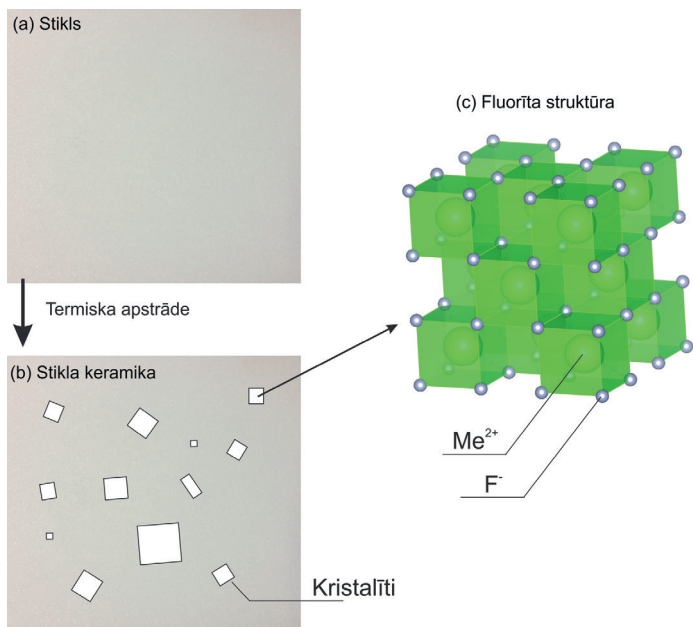
Iegūtie rezultāti liecina, ka novērots ir zemas simetrijas Gd^{3+} centra EPR BaY_2F_8 kristālā. Novērtēts, ka $g = 1,99$ un dominējošie ZFS parametri ir $|b_2^0| > 850 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $|b_2^2| > 400 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $|b_2^4| > 300 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ un $|b_4^3| > 200 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, 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.



4.5. attēls. EPR spektru rezonansu karte un aprēķinu līknes BaY_2F_8 77 K.

4.3. Stikla keramikas ar gadoliniju

Stikla keramikas ir kompozītmateriāls ar daudzsološām optiskajām īpašībām. Tās sastāv no stikla matricas, kas satur vienas vai vairāku kristālisko fāžu nanoizmēru daļiņas. 4.6. attēlā parādīta stikla un stikla keramikas ilustrācija. Stiklus parasti iegūst kausējuma straujas atdzesēšanas 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. [44, 45]

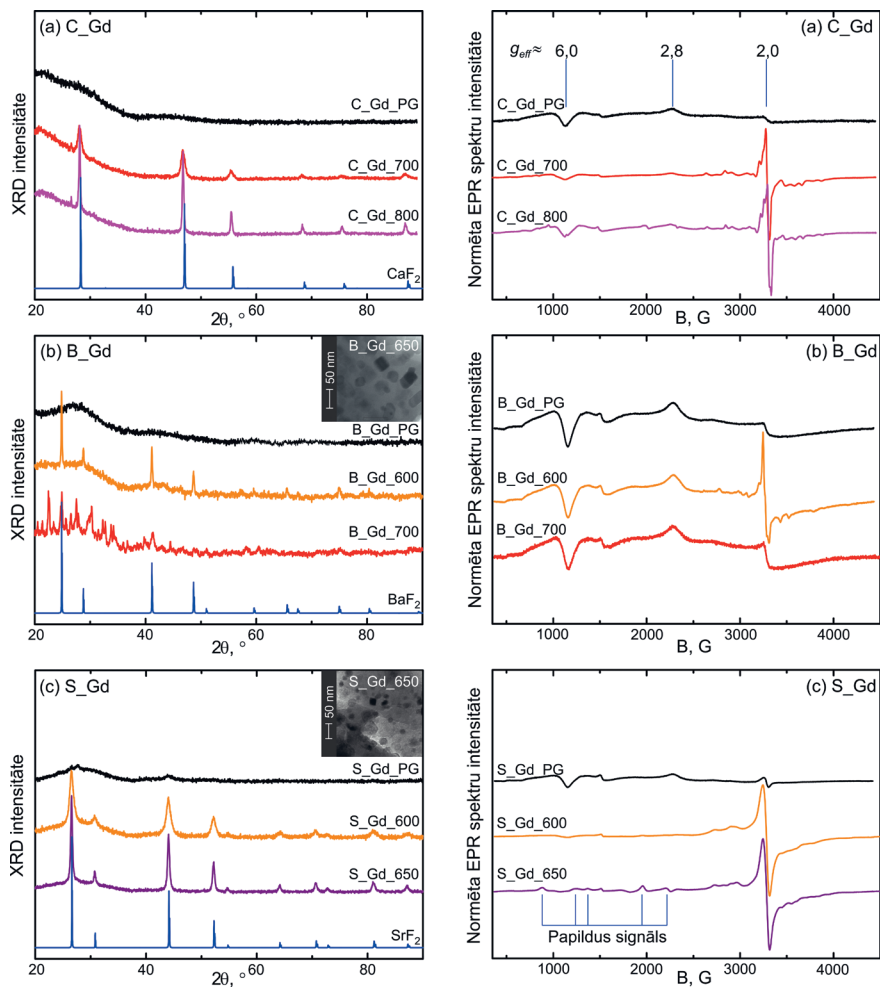


4.6. attēls. (a) Stikla; (b) stikla keramikas un (c) fluorīta struktūras ilustrācijas. [44]

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. 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.

Gd^{3+} aktivatoru iebūvēšanās fluorīta tipa kristāliskajās fāzēs (CaF_2 , BaF_2 , SrF_2) oksifluorīdu stikla keramikās pētīta C_Gd ($46SiO_2-20Al_2O_3-8CaCO_3-26CaF_2-0,1Gd_2O_3$), B_Gd ($40SiO_2-25Al_2O_3-15Na_2CO_3-20BaF_2-0,1GdF_3$) un S_Gd ($40SiO_2-25Al_2O_3-15Na_2CO_3-20SrF_2-0,1GdF_3$) sastāvos. Sākotnējie stiklu paraugi bija bezkrāsaini un vizuāli caurspīdīgi. Paraugi tika termiski apstrādāti izvēlētās temperatūrās un tiem tika veikti sistemātiski XRD un EPR pētījumi. Atsevišķiem paraugiem uzņemtas arī TEM bildes. Rezultātu kopsavilkums parādīts 4.7. attēlā – 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 [10–12] datubāzes. 4.1 tabulā apkopots vidējais kristalītu izmēru novērtējums primārajai fāzei.



4.7. attēls. XRD un EPR spektri (a) C_Gd, (b) B_Gd un (c) S_Gd oksifluorīdu sastāviem ar Gd³⁺ aktivatoriem. Atveišķiem paraugiem ievietotas TEM bildes.

Visos pētītajos sastāvos ir noteikts apstrādes temperatūru intervāls, kurā kristalizējas tikai fluorīta struktūras fāze un citas kristāliskās fāzes neveidojas. Gd^{3+} amorfās fāzes EPR signālu [46–53] šajā gadījumā pārklāj intensīva spektru sīkstruktūra, kas centrējas ap $g_{eff} \approx 1,99$. 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. 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. [54] Vispārīgā gadījumā lādiņa kompensators (parasti F^- jons) Gd^{3+} tuvākajā apkārtnē pazemina lokālās struktūras simetriju. [55–58] Kā labs sākuma tuvinājums varētu būt šeit novēroto EPR spektru modelēšana ar literatūras SH parametru vērtībām atbilstošajos monokristālos.

4.1. tabula. Fluorīta struktūras kristālītu 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

Spektru modelēšanā izmantoti sekojoši SH [9]:

- kubiskā simetrijā:

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{S}\hat{B} + \frac{b_4}{60} (\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4) \quad (14)$$

- tetragonālā simetrijā:

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{S}\hat{B} + \frac{1}{3} b_2^0 \hat{O}_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 \hat{O}_4^0 + b_4^4 \hat{O}_4^4) \quad (15)$$

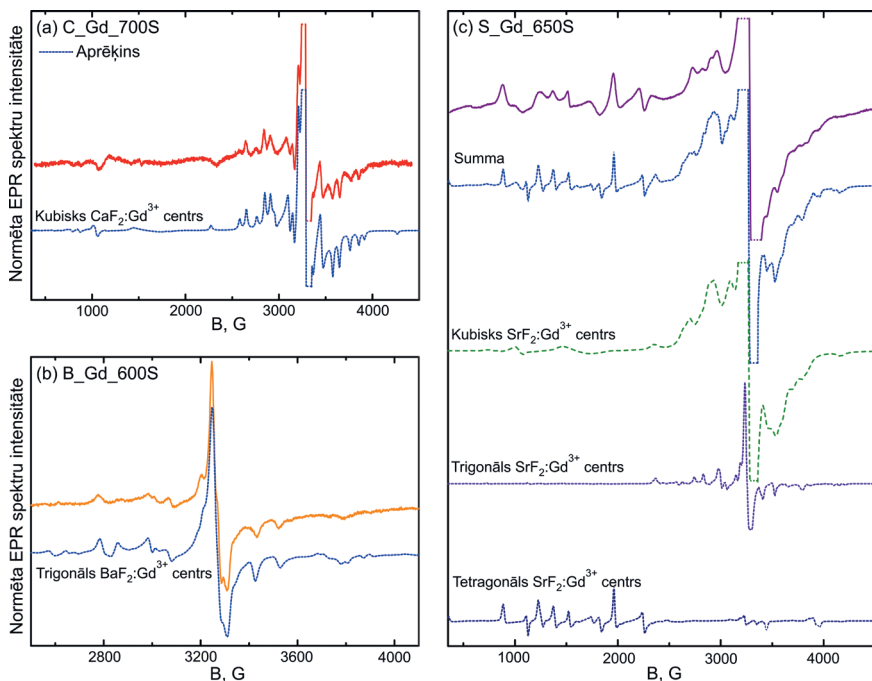
- trigonālā simetrijā:

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{S}\hat{B} + \frac{1}{3} b_2^0 \hat{O}_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 \hat{O}_4^0 + b_4^3 \hat{O}_4^3) \quad (16)$$

SH parametru vērtībām Gd^{3+} centriem stiklu keramikās nenoteiktība ir krietni lielāka nekā literatūrā [54–58] 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 kādam no iepriekš novērotiem Gd^{3+} centriem, un spektru modeļi ar šiem

parametriem (4.8. attēlā) 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.

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. 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, rādiusu atšķirība ir liela un stiklu keramikās 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.



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

4.4. Stikla keramikas ar eiropiju

Stiklu keramikas tiek aktīvi pētītas kā pamatmateriāls pielietojumam baltu gaismu emitējošās diodēs (WLED – white light emitting diode). [59–65] 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 ($Y_3Al_5O_{12}:\text{Ce}^{3+}$) pārklājumam ir problēmas ar termisko noturību un pēc darbības paaugstinātas temperatūras apstākļos tas zaudē optisko veiktspēju. [65] Stikla keramiku augstā termiskā, ķīmiskā un mehāniskā stabilitāte padara tās par perspektīvu alternatīvu. [66] 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.

Eiropija jonu īpašības pētītas S1_Eu ($40\text{SiO}_2-25\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{Na}_2\text{CO}_3-19\text{SrF}_2-1\text{EuF}_3$) un S2_Eu ($50\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{NaF}-19\text{SrF}_2-1\text{EuF}_3$) oksifluorīdu sastāvos. S2 satur vairāk fluorīdu, tāpēc paraugam ir sagaidāma lielāka paškristalizēšanās. Paraugu XRD un EPR mērījumu rezultāti apkopoti 4.9. attēlā. Abos sastāvos vērojama matricas paškristalizēšanās un S2 sastāvā sākotnējo SrF_2 kristalītu 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 kristalītu izmēru novērtējums no XRD apkopots 4.2. tabulā) Tipiskas paraugu TEM bildes apstiprina kristalītu izmēru un sadalījuma labu homogenitāti, kā arī parāda, ka kristalizēšanās termiskas apstrādes rezultātā izteiktāka ir S1 sastāvā. Pēc karsēšanas virs 700 °C novēro sekundāru kristālisko fāžu parādīšanos – S1_Eu_800 parauga papildus maksimumi labi sakrīt ar nefelīna ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) difraktogrammu. S2 sastāvā stronciju saturošu savienojumu veidošanās matricā pēc parauga apstrādes virs 700 °C nomāc primārās SrF_2 fāzes veidošanos. S2_Eu_800 maksimumu pozīcijas labi sakrīt ar stroncija laukšpata kristālisko fāzi.

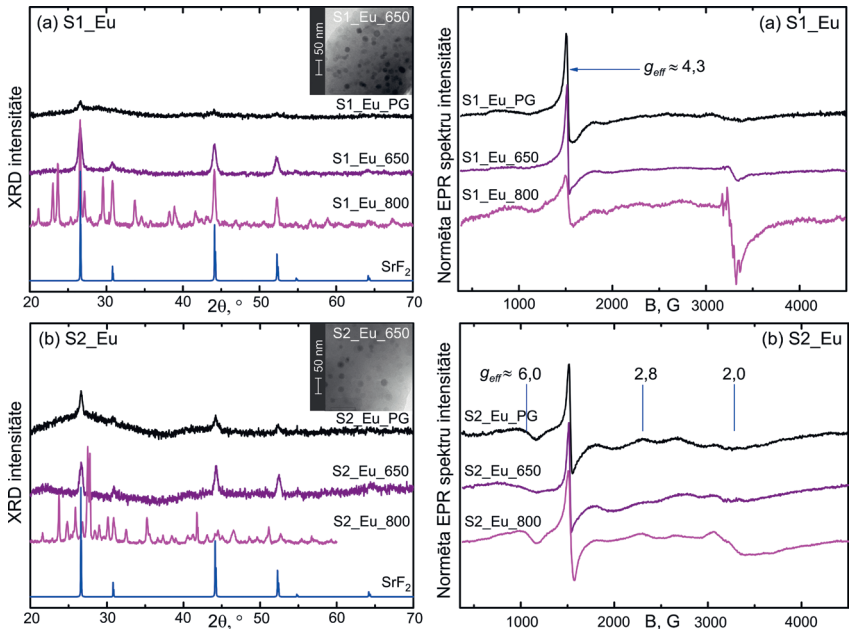
4.2. tabula. SrF_2 kristalītu novērtējums nm stikla keramikās no XRD datiem.

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

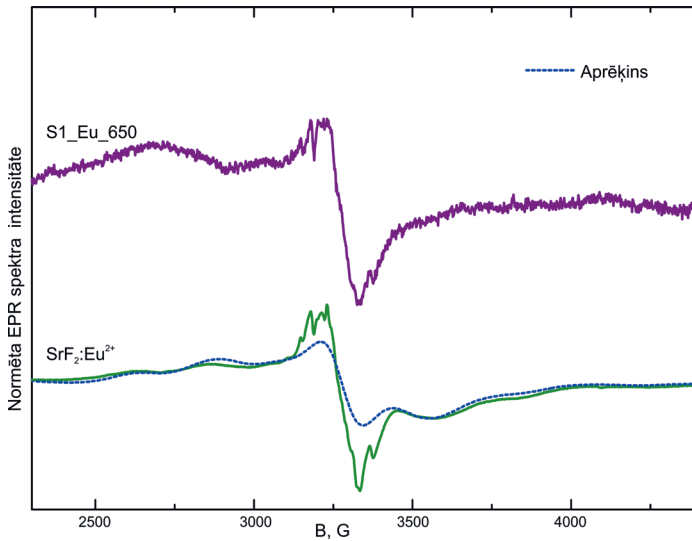
Visu paraugu EPR spektros redz rezonansi pie $g_{\text{eff}} \approx 4,3$, kas parasti tiek saistīta ar Fe^{3+} piejaukuma jonu klātbūtni stiklā. [67] S1_Eu_PG sastāvs nesatur

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 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ termiskās apstrādes, tātad temperatūras ietekmē paraugos notiek ne tikai kristalītu veidošanās, bet arī $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reducēšanās. Stikla keramikās ar gadoliniju iepriekšējā nodaļā kristāliskās fāzes signāls bija saistīts ar identificējamiem Gd^{3+} centriem atbilstošajos CaF_2 , BaF_2 vai SrF_2 monokristālos, tāpēc pamatoti var uzskatīt, ka papildus EPR struktūra S1_Eu_650 ir saistīta ar Eu^{2+} centriem SrF_2 kristāliskajā fāzē. Šim nolūkam tika sintezēts polikristālais $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ paraugs. EPR spektri $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ un S1_Eu_650 salīdzināti 4.10. attēlā. Ar aprēķina likni attēlā parādīts kubiskais $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ signāls. [68] Pārējās rezonanses 4.11. attēlā tiek modelētas ar parametriem no 4.3. tabulas un SH:

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}\bar{B} + \frac{1}{3}b_2^0\hat{O}_2^0 + A_i\hat{S}\hat{I} \quad (17)$$



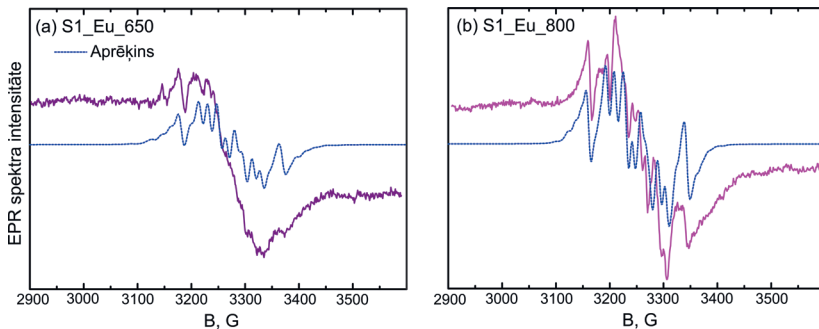
4.9. attēls. XRD un EPR spektri (a) S1_Eu un (b) S2_Eu oksifluorīdu sastāvos ar eiropija aktivatoriem. $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ karsētajiem paraugiem ievietotas TEM bildes.



4.10. attēls. EPR signālu salīdzinājums S1_Eu_650 stikla keramikā un polikristāliskā $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$. Aprēķins ar kubisku SH un monokristāla $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ EPR parametriem no [68].

4.3. tabula. Noteiktās SH (17) parametru vērtības 4.11 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



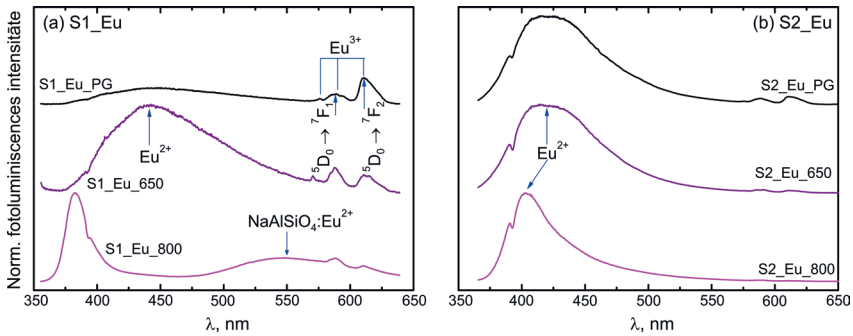
4.11. attēls. (a) S1_Eu_650 un (b) S1_Eu_800 EPR spektru modelēšana ar SH (17) un parametriem no 4.3. tabulas.

S2_Eu sastāvā sākotnējā parauga EPR spektrā 4.9. attēlā redzamas platas aplikācijas, kurām var novērot singularitātes pie $g_{eff} = 6,0, 2,8$ un $2,0$ – tas ir, tā saucamo $S = 7/2$ S-stāvokļa jona nesakārtotās vides U-veida spektru – tātad S2 sastāvs ir ne tikai paškristalizējies, bet arī pašreducējies. Lai gan S2_Eu_PG jau satur 10 nm lielus SrF₂ kristālitus, EPR signāls nāk no Eu²⁺ joniem stikla fāzē. Papildus izmaiņas pēc karsēšanas 650 °C nenovēro; pēc apstrādes 800 °C novēro platu aplikāciju ap $g_{eff} \approx 2$, kas varētu būt saistīta ar Eu²⁺ joniem kādā silikātu fāzē. Interesanti, ka netiek novērots EPR signāls no Eu²⁺ joniem SrF₂ fāzē. Iespējams sākotnējā stikla matricā esošie Eu²⁺ 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 4.10. attēlā, arī varētu skaidrot SrF₂:Eu²⁺ EPR signāla trūkumu S2_Eu_650 paraugā.

4.12. attēlā parādīti fotoluminiscences mērījumi, paraugus ierosinot ar 350 nm lāzera starojumu. Šāds viļņa garums labi ierosina Eu²⁺ luminiscenci, kā rezultātā spektros veidojas platas joslas. Var redzēt, ka liela ietekme ir gan izvēlētajam sastāvam, gan arī termiskās apstrādes temperatūrai. S1_Eu_PG paraugā Eu²⁺ 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 4.9. attēlā, kuros redzams signāls no Eu²⁺ 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 Eu³⁺ → Eu²⁺ 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 – NaAlSiO₄:Eu²⁺ centriem [69,70];
- S1_Eu_800 390 nm – Eu²⁺ joniem sodalīta tipa struktūrā;
- S2_Eu_PG un S2_Eu_650 420 nm– Eu²⁺ joniem stikla keramikā amorfajā fāzē;
- S2_Eu_800 406 nm – Eu²⁺ joniem stroncija laukšpata fāzē [71,72].

Eiropija jonu reducēšanās efektivitāte oksifluorīdu stiklu keramikās ievērojami palielinās pie augstākām termiskās apstrādes temperatūrām – to var redzēt gan no abu sastāvu 800 paraugu EPR spektriem 4.9. attēlā, gan arī no luminiscences mērījumiem 4.12. attēlā. Reducēšanās efektivitātes pieaugums pie paaugstinātām temperatūrām līdz šim ir novērots un skaidrots arī ģeoloģiskos savienojumos. [73]



4.12. attēls. (a) S1_Eu un (b) S2_Eu paraugu fotoluminescence ar 350 nm ierosmi.

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. [74] 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. [74,75] 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 SrF_2 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, aizvietojojot divvērtīgu katjonu paraugu kristāliskajā fāzē, ir nepieciešama, lai nodrošinātu sistēmas lādiņa neitralitāti. [76] Kā redzams šajā pētījumā, ir nepieciešama salīdzinoši augsta paraugu termiskās apstrādes temperatūra, lai reducēšanās būtu efektīva.

SECINĀJUMI

Pēc S-stāvokļa retzemju jonu (Gd^{3+} un Eu^{2+}) EPR spektru sīkstruktūras ir izdevies iegūt 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 aizvietojojot 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.

TĒZES

- Gd^{3+} EPR spektru sīkstrukturāras parametra $|b_i|$ 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 ($Me = Ca, Ba, Sr$) kristāliskajā fāzē, veidojot centrus, kurus var aprakstīt ar EPR spektru parametriem, kādi ir novērojami atbilstošajos monokristālos.
- Gadolīnijam aizvietojojot līdzīga izmēra katjonus stikla keramikās ar CaF_2 un SrF_2 kristalītiem, novēro pamatā kubiskus Gd^{3+} centrus, bet lielās Ba^{2+} un Gd^{3+} jonu rādiusu nesakritības dēļ stikla keramikās var novērot trigonālas simetrijas $BaF_2:Gd^{3+}$ centrus.
- Eiropija joni galvenokārt iebūvējas oksifluorīdu stikla keramiku SrF_2 kristāliskajā fāzē Eu^{3+} stāvoklī, 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.

LITERATŪRA

- [1] V.I. Chizhik, Y.S. Chernyshev, A. V. Donets, V. V. Frolov, A. V. Komolkin, M.G. Shelyapina, *Magnetic resonance and its applications*, Spinger, 2014. doi:10.1007/978-3-319-05299-1.
- [2] J.A. Weil, J.R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, 2007.
- [3] M. Brustolon, E. Giamello, *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, Wiley, 2008. doi:10.1002/9780470432235.
- [4] G.R. Eaton, S.S. Eaton, D.P. Barr, R.T. Weber, *Quantitative EPR*, Springer, 2010.
- [5] S. Stoll, A. Schweiger, EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42–55.
- [6] V. Grachev, *Visual-EPR*, (n.d.). www.visual-epr.com.
- [7] G.R. Hanson, K.E. Gates, C.J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson, XSope-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.
- [8] S. Stoll, CW-EPR Spectral Simulations: Solid State, *Methods Enzymol.* 563 (2015) 121–142. doi:10.1016/bs.mie.2015.06.003.
- [9] S.A. Al'tshulter, B.M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*, Wiley, 1974.
- [10] 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.
- [11] S. Gražulis, 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.
- [12] R.T. Downs, M. Hall-Wallace, *The American Mineralogist crystal structure database*, *Am. Mineral.* 88 (2003) 247–250.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, A. Zolotarjovs, Gas sensitive luminescence of ZnO coatings obtained by plazma electrolytic oxidation, *Sensors Actuators, A Phys.* 234 (2015) 290–293. doi:10.1016/j.sna.2015.09.018.
- [17] 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 ScF₃ crystal, *Phys. Solid State.* 53 (2011) 564–569. doi:10.1134/S1063783411030036.

- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] J.P. Attfield, Condensed-matter physics: A fresh twist on shrinking materials, *Nature*. 480 (2011) 465–466. doi:10.1038/480465a.
- [22] P. Zhgun, D. Bocharov, S. Piskunov, A. Kuzmin, J. Purans, Electronic structure of cubic ScF_3 from first-principles calculations, (2012) 3–8. doi:10.1063/1.4959013.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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).
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.

- [35] A.A. Kaminskii, A. V. Butashin, J. Hulliger, P. Egger, S.N. Bagayev, H.J. Eichler, et al., New anisotropic rare earth fluorides BaR₂F₈ (R=Y, Dy–Lu): growth and characterization, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 442–446. doi:10.1016/S0925-8388(98)00364-8.
- [36] A.A. Kaminskii, O. Lux, J. Hanuza, H. Rhee, H.J. Eichler, J. Zhang, et al., Monoclinic β -BaY₂F₈ — a novel crystal simultaneously active for SRS and Ln³⁺ -ion lasing, *Laser Phys.* 25 (2015) 15801. doi:10.1088/1054-660X/25/1/015801.
- [37] W. Liu, C. Li, J. Xu, Y. Zhou, H. Xie, M. Gao, et al., Growth and spectral properties of Tm:BaY₂F₈ crystals with different Tm³⁺ concentration, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 90 (2016) 252–256. doi:10.1134/S0036024416010076.
- [38] D. Pabœuf, O. Mhibik, F. Bretenaker, P. Goldner, D. Parisi, M. Tonelli, Diode-pumped Pr:BaY₂F₈ continuous-wave orange laser., *Opt. Lett.* 36 (2011) 280–282. doi:10.1364/OL.36.000280.
- [39] A. Boccolini, R. Faoro, E. Favilla, S. Veronesi, M. Tonelli, BaY₂F₈ doped with Er³⁺: An upconverter material for photovoltaic application, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). doi:10.1063/1.4817171.
- [40] A. Boccolini, E. Favilla, M. Tonelli, B.S. Richards, R.R. Thomson, Highly efficient upconversion in Er³⁺ doped BaY₂F₈ single crystals: dependence of quantum yield on excitation wavelength and thickness, *Opt. Express.* 23 (2015) A903. doi:10.1364/OE.23.00A903.
- [41] S. Fischer, E. Favilla, M. Tonelli, J.C. Goldschmidt, Record efficient upconverter solar cell devices with optimized bifacial silicon solar cells and monocrystalline BaY₂F₈:30% Er³⁺ upconverter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 136 (2015) 127–134. doi:10.1016/j.solmat.2014.12.023.
- [42] J. Pejchal, M. Nikl, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Yokota, et al., Doubly doped BaY₂F₈:Er,Nd VUV scintillator, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 265–267. doi:10.1016/j.radmeas.2009.10.017.
- [43] G. Amoretti, D.C. Giori, V. Varacca, EPR of Gd³⁺ in a Single Crystal of Thorium disulfide (ThS₂), *Z. Naturforsch.* 36a (1981) 1163–1168.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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 La₂Zr₂O₇ nano-ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8761–8767. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.099.
- [48] M. Bosca, L. Pop, L. Bolundut, N. Tothazan, G. Borodi, I. Vida-Simiti, et al., Effects of Gd³⁺: 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.
- [49] 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.
- [50] D. Furniss, E.A. Harris, D.B. Hollis, EPR of Gd³⁺ and Eu²⁺ in fluorozirconate glasses, *J. Phys. C Solid State Phys.* 20 (1987) L147–L150. doi:10.1088/0022-3719/20/10/002.
- [51] S. Schweizer, G. Corradi, A. Edgar, J.-M. Spaeth, EPR of Eu²⁺ in BaBr₂ crystals and fluorobromozirconate glass ceramics, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 2331–2338. doi:10.1088/0953-8984/13/10/323.

- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] J. Sierro, Paramagnetic resonance of Gd^{3+} in SrF_2 and BaF_2 , *Phys. Lett.* 4 (1963) 178–180. doi:10.1093/jicru/ndp028.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] M. Kemere, J. Sperga, U. Rogulis, G. Kriekle, J. Grube, Luminescence properties of Eu , RE^{3+} ($RE = Dy, Sm, Tb$) co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics, *J. Lumin.* 181 (2017) 25–30. doi:10.1016/j.jlumin.2016.08.062.
- [62] 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 $Dy^{3+}:Yb^{3+}$ -codoped oxyfluoride glass ceramics under 388-nm excitation, 340 (2015). doi:10.1080/09500340.2015.1061060.
- [63] L.Q. Yao, G.H. Chen, H.J. Zhong, S.C. Cui, F. Li, J.Y. Gan, Enhanced Luminescent Properties in Tm^{3+}/Dy^{3+} Transparent Phosphate Glass Ceramic, in: MATEC Web Conf., 2016.
- [64] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Feng, W. Cheng, H. Xia, X. Zhang, Luminescent properties of Ce^{3+}/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.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] C.M. Brodbeck, R.R. Bukrey, Model calculations for the coordination of Fe^{3+} and Mn^{2+} ions in oxide glasses, *Phys. Rev. B.* 24 (1981) 2334–2342.
- [68] R.S. Title, The cubic field splitting of the Eu^{++} EPR spectrum in the alkaline earth fluorides, *Phys. Lett.* 6 (1963) 13–14.
- [69] D.S. Jo, Y. Luo, K. Senthil, K. Toda, B.S. Kim, T. Masaki, et al., Synthesis and photoluminescence properties of new $NaAlSiO_4:Eu^{2+}$ phosphors for near-UV white LED applications, *Opt. Mater.* 34 (2012) 696–699. doi:10.1016/j.optmat.2011.10.004.
- [70] Y. Guo, X. Yu, J. Liu, X. Yang, Photoluminescence of Eu^{2+} -activated $Na_{1-x}Al_xSi_{1+x}O_4$ upon UV excitation, *J. Rare Earths.* 28 (2010) 34–36. doi:10.1016/S1002-0721(09)60045-4.
- [71] J. Chen, Y. Liu, H. Liu, H. Ding, M. Fang, Z. Huang, Tunable $SrAl_2Si_2O_7:Eu$ phosphor prepared in air via valence state-controlled means, *Opt. Mater.* 42 (2015) 80–86. doi:10.1016/j.optmat.2014.12.023.

- [72] Z. Wang, Y. Wang, P. Zhang, X. Fan, G. Qian, Tunable afterglow color in Eu^{2+} and Dy^{3+} co-activated alkaline earth feldspar solid solutions phosphors, *J. Lumin.* 124 (2007) 140–142. doi:10.1016/j.jlumin.2006.02.015.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] 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.

AUTORA PUBLICĪTĀTE

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 (Scopus, WoS, IF = 1,28)
- 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 (Scopus, WoS, IF = 2,124)
- 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 (Scopus, WoS, IF = 2,124)
- 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 (Scopus, WoS, IF = 2,238)
- A. Antuzevics, U. Rogulis, A. Fedotovs, A. Popov, Crystalline phase detection in glass ceramics by EPR spectroscopy, *Low Temp. Phys.* (pieņemts publicēšanai) (Scopus, WoS, IF = 0,804)

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 (Scopus)
- 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 (Scopus, WoS, IF = 2,124)
- 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 (IF = 1,46)
- U. Rogulis, A. Fedotovs, A. Antuzevics, Dz. Berzins, Ya. Zhydachevskyy, D. Sugak, Optical detection of paramagnetic centres in activated oxyfluoride glass-ceramics, *Acta. Phys. Pol. A* (pieņemts publicēšanai) (Scopus, WoS, IF = 0,459)

DALĪBA KONFERENCĒS

Vietējās konferences

- 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. Antuzevičs, 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. Antuzevičs, U. Rogulis, J. Purans, A. Fedotovs, Dz. Berzins, EPR spectra of ScF_3 , RCBJSF-2014-FM&NT, Riga, Latvia (2014)
- A. Antuzevičs, U. Rogulis, J. Purans, EPR investigation of Gd^{3+} local structure in ScF_3 , Developments in Optics and Communications, Riga, Latvia (2015)
- A. Antuzevičs, A. Fedotovs, U. Rogulis, M. Kemere, Paramagnetic probes for nano-crystalline phase detection in oxyfluoride glass ceramics, Euro-NanoForum 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)

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 Universitātes 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.

