

Latvijas Universitāte  
Fizikas un Matemātikas Fakultāte

**Jurģis Grūbe**

**Luminiscences procesi ar  $\text{Er}^{3+}$  aktivētā  $\text{NaLaF}_4$**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē  
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2010. gada līdz 2014. gadam.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Eiropas Sociālā fonda projekts "Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē"  
Nr.2009/0138/IDP/1.1.2.1.2./09/TPIA/VIAA/004

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, aizstāvamām tēzēm un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apkašnozārē.

Darba zinātniskie vadītāji:

- Dr. habil. phys. Māris Sprinģis, vadošais pētnieks, Optiskās spektroskopijas laboratorijas vadītājs, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
- Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis, vadošais pētnieks, direktora vietnieks mācību darbā, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts.

Darba recenzenti:

1. Dr. habil. phys. Donāts Millers, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts;
2. Dr. habil. sc. ing. Jānis Grabis, vadošais pētnieks, Rīgas Tehniskās Universitātes Neorganiskās ķīmijas institūts;
3. Dr. phys. Marina Popova, profesore, laboratorijas vadītāja, Krievijas zinātņu akadēmija Spektroskopijas institūts, Krievija.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2015. gada 17. aprīlī pulksten 13:00 Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulv. 19.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs Dr. habil. phys. Linards Skuja  
padomes sekretāre Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2015

© Jurģis Grūbe, 2015

ISBN 978-9984-45-963-9

## Anotācija

Darbs ir veltīts ar  $\text{Er}^{3+}$  aktivēta  $\text{NaLaF}_4$  materiāla spektroskopiskiem pētījumiem, kas ir perspektīvs materiāls augšup-pārveidotās luminiscences iegūšanai. Augšup-pārveidotajā luminiscencē fotonus ar mazāku enerģiju (parasti infrasarkanā starojuma) pārveido par fotoniem ar lielāku enerģiju (redzamo un ultravioleto starojumu).

$\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  luminiscences spektrā novēro  $\text{Er}^{3+}$  raksturīgās luminiscences joslas ar dominējošo zaļo luminiscences joslu ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , 540 nm). Palielinoties  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijai (0.1 – 10 mol%), zaļai luminiscences joslai novēro koncentrācijas dzēšana, ko saista ar mijiedarbības procesiem starp  $\text{Er}^{3+}$ .

Luminiscences spektru un kinētikas pētījumi parāda, ka augšup-pārveidoto zaļo luminiscenci ierosina divi procesi: ierosinātā stāvokļa absorbcija un enerģijas pārdeve. Šo procesu ieguldījums zaļās augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanā ir atkarīgs no ierosmes starojuma viļņa garuma.

Luminiscences spektru un spektru kinētiku mērījumi ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (482 – 490 nm) zemajās temperatūrās (15 K) apstiprina, ka  $\text{Er}^{3+}$  var iebūvēties vairākās neekvivalentās vietās  $\text{NaLaF}_4$  kristāliskajā struktūrā un starp  $\text{Er}^{3+}$  šajās vietās notiek enerģijas pārdeve. Augšup-pārveidotās luminiscences spektrs zemajā temperatūrā (15 K) un istabas temperatūrā (300 K) ir superpozīcija no  $\text{Er}^{3+}$  luminiscences spektriem, kuri rodas  $\text{Er}^{3+}$  atrodoties dažādās pozīcijās  $\text{NaLaF}_4$  kristāliskajā struktūrā.

No spektroskopiskajiem mērījumiem, kas veikti dažādās temperatūrās (15 – 300 K), var secināt, ka  $\text{Er}^{3+}$  mijiedarbības procesos, kas izsauc zaļās luminiscences koncentrācijas dzēšanu, bez  $^4\text{S}_{3/2}$  stāvokļa ir iesaistīts arī tuvu esošais  $^2\text{H}_{11/2}$  stāvoklis.

**Atslēgvārdi:** luminiscence, augšup-pārveidotā luminiscence,  $\text{NaLaF}_4$ , luminiscences spektru kinētikas, vietas jutīgā spektroskopija.

# Satura rādītājs

Anotācija .....	3
1 Ievads .....	5
1.1 Motivācija .....	5
1.2 Darba mērķis un darba uzdevumi .....	8
1.3 Darba novitāte .....	8
1.4 Autora ieguldījums .....	8
2 Teorijas sadaļa .....	9
2.1 Aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība .....	9
2.1.1 Tiešā relaksācija, donora-akceptora mijiedarbība .....	9
2.1.2 Ātrā migrācija .....	10
2.1.3 Migrācijas limitētā relaksācija .....	10
2.2 Augšup-pārveidotā luminiscence .....	11
2.3 NaLaF <sub>4</sub> .....	11
3 Eksperimentālās metodes .....	13
3.1 Paraugu sintēze .....	13
3.2 Struktūras analīze .....	13
3.3 Morfoloģiskā analīze .....	13
3.4 Luminiscences spektru reģistrēšana .....	13
4 Rezultāti un darba analīze .....	15
4.1 Sintezēto paraugu sastāvs un struktūra .....	15
4.2 Er <sup>3+</sup> koncentrācijas ietekme uz Stoksa luminiscenci NaLaF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> .....	15
4.2.1 Secinājumi .....	18
4.3 Augšup-pārveidotā luminiscence NaLaF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> .....	18
4.3.1 Secinājumi .....	20
4.4 NaLaF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> luminiscences spektri un spektru kinētikas zemajās temperatūrās (15 K) .....	20
4.4.1 Stoksa luminiscence .....	20
4.4.2 Augšup-pārveidotā luminiscence .....	23
4.4.3 Secinājumi .....	24
4.5 NaLaF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> luminiscences spektru un spektru kinētikas mērījumi dažādās temperatūrās (15 – 300 K) .....	25
4.5.1 Izmaiņas zaļās luminiscences spektros un spektru kinētikas līknēs .....	25
4.5.2 Zaļās luminiscences kinētikas analīze .....	27
4.5.3 Secinājumi .....	31
5 Aizstāvamās tēzes .....	32
6 Izmantotā literatūra .....	33
7 Autora publikāciju saraksts .....	36
8 Dalība konferencēs .....	38
8.1 Starptautiska mēroga konferences: .....	38
8.2 Vietējās konferences vai kongresi: .....	40
9 Pateicības .....	41

# 1 Ievads

## 1.1 Motivācija

Augšup-pārveidotā luminiscences process, kurā ierosmes starojuma fotoni ar mazāku enerģiju (garāku viļņa garumu) tiek pārveidoti par fotoniem ar lielāku enerģiju (īsāku viļņa garumu), ir piesaistījusi zinātnieku interesi jau vairākus gadus. Augšup-pārveidoto luminiscenci ir iespējams iegūt, ja pakāpeniski absorbē un uzkrāj ierosmes starojuma fotonu enerģija. 1959. gadā Bloembergs izteica hipotēzi, ka infrasarkanā starojumu varētu detektēt izmantojot secīgu vairāku fotonu absorbciju vienā jonā [1]. Dažus gadus vēlāk 1966. gadā Auzels pirmo reizi novēroja augšup-pārveidoto luminiscenci un šo procesu saistīja ar ierosmes enerģijas pārdevi starp 2 aktivatora joniem [2]. Augšup-pārveidoto luminiscenci var izmantot dažādos praktiskos pielietojumos, piemēram, cietvielu lāzeros [3], temperatūras sensoros [4], baltās gaismas simulācijā [5], Saules bateriju efektivitātes uzlabošanā [6], bioloģiskajos marķieros [7], fotodinamiskajā terapijā [8], signāla pastiprināšanā optiskajās šķiedrās [9] kā arī citur.

Augšup-pārveidoto luminiscenci ir iespējams novērot dažāda veida materiālos, kuros atrodas piemaisījuma joni – aktivatora joni. Galvenais priekšnosacījums šiem aktivatora joniem ir vairāki ekvidistanciāli reāli enerģijas līmeņi un šim nosacījumam atbilst vairums retzemju elementu, jo to enerģijas līmeņu shēma sastāv no vairākiem diskrētiem enerģijas līmeņiem, starp kuriem ir vienāda enerģijas starpība. **Perspektīvs retzemju elements, ar kuru aktivējot materiālu ir iespējams novērot augšup-pārveidoto luminiscenci, ir  $Er^{3+}$**  [10, 11, 12], kurš labi atbilst minētajiem nosacījumiem. Atkarībā no matricas materiāla izvēles,  $Er^{3+}$  koncentrācijas un citiem faktoriem ir iespējams iegūt intensīvu zaļu [13], sarkanu [14] vai dzeltenu luminiscenci [15], ierosinot to ar infrasarkanā starojumu.

Luminiscējošu materiālu praktiska izmantošana ir saistīta ar luminiscences efektivitāti. **Augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāte ir atkarīga no vairākiem faktoriem: materiāla fonona enerģija, piemērota kristāliskā struktūra, kurā aktivatora jonam ir iespēja iebūvēties, optimāla aktivatoru jonu koncentrācija.** Atkarībā no pielietojuma veida ir nepieciešami daudzveidīgi materiāli, piemēram, caurspīdīgi kristāli vai stikli, pulverveida vielas vai nanodaļiņas. Atšķirīga veida materiālos mainās arī augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāte. Tādējādi katram pielietojumam ir jāatrod piemērotākais materiāls, piemēram, labs caurspīdīgums un intensīva augšup-pārveidotā luminiscence vai nanoizmēra graudi ar noteiktu luminiscences viļņa garumu.

Viens no nosacījumiem, kas ietekmē luminiscences efektivitāti ir matricas fononu enerģija. **Materiālos ar mazāku fononu enerģiju ir mazāka varbūtība, ka notiks bezizstarojuma pārejas – process, kas saistīts ar ierosmes enerģijas zudumiem, respektīvi, samazinātu luminiscences efektivitāti** [16]. Par perspektīviem materiāliem šajā jomā min jodīdu, bromīdu un hlorīdu lantanoīdu savienojumi ( $\text{LaI}_3$ ,  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ) [17]. Augsto augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāti skaidro ar šo materiālu zemo fononu enerģiju, kā rezultātā mazinās bezizstarojuma pārejas varbūtība. Taču šo materiālu praktiskā izmantošana ir apgrūtināta, jo jodīdi, bromīdi un hlorīdi ir higroskopiski, tādēļ tos nevar izmantot atklātā veidā. Tāpēc fluorīdu savienojumus uzskata par **perspektīviem materiāliem augšup-pārveidotās luminiscences praktiskai izmantošanai** [18]. Šiem materiāliem arī ir zema fonona enerģija, bet ir ievērojami lielāka noturība pret dažādiem ārējās vides faktoriem.

Starp daudzveidīgiem ar retzemju elementiem aktivētu fluoru saturošiem materiāliem ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{LiYF}_4$  un citiem), literatūrā, perspektīvākie efektīvas augšup-pārveidotās luminiscences iegūšanai minēti heksagonālie  $\text{NaNF}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{La-Lu}$ ). Patlaban kā viens no perspektīvākajiem materiāliem tiek uzskatīts  $\text{NaYF}_4$ , kas aktivēts ar dažāda tipa retzemju elementiem. Augsto augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāti skaidro ne tikai ar materiāla zemo fonona enerģiju, bet arī ar kristāliskā režģa uzbūvi, kas ir labvēlīga retzemju elementu iebūvēšanai vairākās neekvivalentās vietās kristāliskajā režģī [19 – 25].

Pie  $\text{NaNF}_4$  kristāliskās struktūras saimes pieder arī  $\text{NaLaF}_4$ . Salīdzinot ar citiem  $\text{NaNF}_4$  saimes pārstāvjiem, kam ir novērojama gan heksagonālā, gan kubiskā kristāliskā struktūra,  $\text{NaLaF}_4$  ir novērota tikai heksagonālā struktūra. Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta (LU CFI) Optiskās spektroskopijas laboratorijas veiktajos pētījumos ir noskaidrots, ka  **$\text{NaLaF}_4$  fononu efektīvā enerģija ir  $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$**  [26], kas ir mazāka nekā  $\text{NaYF}_4$  gadījumā  $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$  [25]. Mazāka fononu efektīvā enerģija liecina par to, ka bezizstarojuma pārejas norisinās ar mazāku varbūtību nekā  $\text{NaYF}_4$ , līdz ar to varētu sagaidīt, ka augšup-pārveidotās luminiscences efektivitāte ar retzemju elementiem aktivēta  $\text{NaLaF}_4$  būs līdzīga kā  $\text{NaYF}_4$ .

Pirmie pētījumi, kas saistīti ar  $\text{NaLaF}_4$  spektroskopiskajām īpašībām, veikti jau 1972. gadā, kad Kano ar kolēģiem pētīja  $\text{NaLaF}_4$  aktivētu ar  $\text{Er}^{3+}$  un  $\text{Yb}^{3+}$  spektroskopiskās īpašības [27]. **Līdz šim brīdim ir veikti tikai nedaudzi pētījumi, kuros apskata aktivēta  $\text{NaLaF}_4$  sintēzes veidus un to spektroskopiskās īpašības** [26, 28 – 31].

No šiem nedaudziem pētījumiem ir zināms, ka ar  $\text{Er}^{3+}$  aktivētā  $\text{NaLaF}_4$  ir novērojama zaļa augšup-pārveidotā luminiscence.  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijas pieaugums izmaina zaļās un sarkanās augšup-pārveidotās luminiscences joslu intensitāšu attiecības. Papildus tam, zaļās luminiscences joslai ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) ir novērojama koncentrācijas dzēšana, tas ir palielinoties  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijai,

straujāk samazinās ierosināta  ${}^4S_{3/2}$  stāvokļa apdzīvotība. **Līdz šim nav veikti koncentrācijas dzēšanas mehānismu pētījumi  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ .**

Struktūras analīze ir parādījusi, ka  $\text{NaLaF}_4$  kristāliskā režģa struktūra pieder pie  $P\bar{6}$  grupas [19, 32 – 34]. Šajā kristāliskajā struktūrā ir 3 dažādas katjonu vietas, kurās ir sagaidāms, ka varētu iebūvēties retzemju elements kā aktivatora jons. Vairākos eksperimentālajos darbos ir apstiprināts, ka retzemju elements  $\text{NaLaF}_4$  kristāliskajā struktūrā var iebūvēties 3 neekvivalentās vietās, piemēram,  $\beta\text{-NaEuF}_4$  [33],  $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  [35]. Tomēr ir arī novērots, ka atbilstošo vietu skaits, kurā retzemju elementam ir iespējams iebūvēties, var atšķirties no 3, piemēram,  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  [19] gadījumā tika konstatētas tikai 2 vietas, bet  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  gadījumā tika novēroti 7 dažādi  $\text{Er}^{3+}$  zaļo luminiscences ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) spektri [20]. **Pētījumi, kas saistīti ar neekvivalento vietu noteikšanu un dažādās kristāliskā lauka apkārtnes ietekmi uz aktivarota jona spektroskopiskām īpašībām,  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  līdz šim nav veikti.**

## 1.2 Darba mērķis un darba uzdevumi

Galvenais šī darba mērķis ir padziļināti izpētīt un izprast luminiscences procesus ar  $\text{Er}^{3+}$  aktivētā  $\text{NaLaF}_4$ . Mērķa sasniegšanai izvirzīti uzdevumi:

- Sintezēt  $\text{NaLaF}_4$  aktivētu ar  $\text{Er}^{3+}$  atšķirīgās koncentrācijās;
- Izpētīt  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijas ietekmi uz  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  luminiscences īpašībām;
- Izpētīt  $\text{NaLaF}_4$  iespējamo atšķirīgo vietu skaitu, kurās iebūvējas  $\text{Er}^{3+}$ , un to ietekmi uz  $\text{Er}^{3+}$  luminiscences īpašībām.

## 1.3 Darba novitāte

Šajā darbā veiktie pētījumi ļaus pilnvērtīgāk izprast:

- $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijas ietekmi uz spektroskopiskajām īpašībām  $\text{NaLaF}_4$ ;
- Neekvivalento katjonu vietu skaitu un ietekmi uz  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  spektroskopiskajām īpašībām.

## 1.4 Autora ieguldījums

Paraugu sintēzi veica darba autors kopā ar MSc. Gunu Doķi. Luminiscences spektru, ierosmes spektru, luminiscences kinētiku mērījumus dažādās parauga temperatūrās patstāvīgi veica darba autors. Visu eksperimentālo datu analīze, rezultātu interpretācija un publikāciju veidošana ir darba autora veikums, konsultējoties ar darba vadītājiem: Dr. habil. phys. Māri Sprinģi un Dr. phys. Anatoliju Šarakovski.

Rentgendifrakcijas mērījumus sintezētajiem paraugiem veica Dr. phys. Līga Grīnberga, SEM mērījumus sintezētajiem paraugiem veica BSc. Guna Krieķe.



## 2 Teorijas sadaļa

### 2.1 Aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība

Aktivatoru jonu koncentrācija materiālā būtiski ietekmē materiāla spektroskopiskās īpašības, piemēram, luminiscences spektru, luminiscences kinētikas, luminiscences efektivitāti. Minēto lielumu izmaiņas atkarībā no aktivatoru jonu koncentrācijas ir saistītas ar šo jonu savstarpējo mijiedarbību.

Gadījumā, kad aktivatora joni ir vienmērīgi sadalīti pa materiāla tilpumu un to koncentrācija ir maza, savstarpējais aktivatoru jonu attālums ir liels (vairāki nm). Līdz ar to ir maza varbūtība, ka aktivatora joni jutīs viens otra klātbūtni un katrs aktivatora jons ir uzskatāms kā individuāls luminiscences centrs.

Palielinoties aktivatora jonu koncentrācijai vai ievadot cita tipa aktivatora jonus, savstarpējais attālums starp tiem samazinās. Mazāks savstarpējais attālums palielina varbūtību, ka tie sāks just viens otra klātbūtni un mijiedarbosies savā starpā. Šīs mijiedarbības ietekme uz aktivatoru jonu enerģijas līmeņu izvietojumu var būt niecīga (bieži vien nemanāma). Toties aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība var būt pietiekama, lai ierosmes enerģija varētu tikt pārdota no viena aktivatora jona otram. Tādējādi enerģijas pārdeva starp aktivatora joniem var izmainīt materiāla spektroskopiskās īpašības, tai skaitā luminiscences spektrus un luminiscences kinētikas. Apskatot luminiscences kinētikas ir iespējams secināt, kāda veida mijiedarbība norisinās starp aktivatora joniem.

#### 2.1.1 Tiešā relaksācija, donora-akceptora mijiedarbība

Viens no aktivatoru jonu mijiedarbības veidiem ir tiešā relaksācija, kas izpaužas kā donora-akceptora mijiedarbība. Šajā mijiedarbībā ierosināts donora jons pārdod ierosmes enerģiju akceptoram, no kura tā atpakaļ pie donora nevar nonākt.

Izmantojot Forstera un Dekstera [36, 37] pieņēmumus par multipolu-multipolu mijiedarbību starp donoru un akceptoru, dipolu-dipolu mijiedarbības tuvīnājumā donora luminiscences kinētiku ir iespējams aprakstīt ar sakarību:

$$\phi(t) = \phi(0)e^{-\left(w_0 t + \frac{4}{3}\pi^2 R_0^3 n_a (w_0 t)^{\frac{1}{2}}\right)} \quad (2.1)$$

kur  $w_0$  ir donora ierosinātā stāvokļa starojuma pārejas varbūtība,  $n_a$  ir akceptoru jonu koncentrācija,  $R_0$  ir kritiskais attālums starp donoru un akceptoru, kad enerģijas pārdeves varbūtība ir vienāda ar donora ierosinātā stāvokļa starojuma pārejas varbūtību  $w_0$ .

No sakarības (2.1) var secināt, ka donora luminiscences kinētikas līknei nebūs vienkāršs eksponenciāls raksturs.

Materiālā, kurā ir tikai viena tipa aktivatora joni, šis aktivators var būt gan donors, gan akceptors. Šajā gadījumā aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība izpaužas kross-relaksācijas procesa veidā.

### 2.1.2 Ātrā migrācija

Gadījumā, ja donoru savstarpējie attālumi ir mazi, ierosmes enerģija var migrēt pa donoriem līdz brīdim, kad ir iespēja notikt donoru un akceptoru mijiedarbībai vai donors ierosmes enerģiju izstaro fotona veidā. Šajā gadījumā donora luminiscences kinētiku var aprakstīt ar eksponenciālu sakarību [38]:

$$\phi(t) = \phi(0)e^{-(w_0+w_D)t} \quad (2.2)$$

kur  $w_D$  migrācijas varbūtība starp donoriem, kas ir lineāri atkarīgs no donoru koncentrācijas [39, 40].

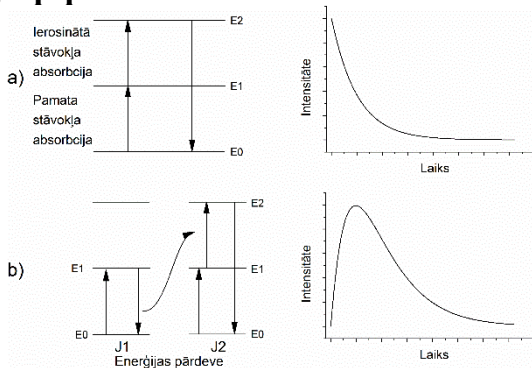
### 2.1.3 Migrācijas limitētā relaksācija

Situācija kļūst krietni vien sarežģītāka gadījumā, kad abi iepriekš minētie procesi: tiešā relaksācija un ātrā migrācija, var norisināties ar vienādu varbūtību. Yokota un Tanimoto, izmantojot pieņēmumu, ka ierosmes enerģija starp donoriem var izplatīties difūzijas veidā un donoru un akceptoru mijiedarbība notiek dipola-dipola tuvinājumā, ieguva analītisku izteiksmi [41], kas ir veiksmīgi pielietots, aprakstot donora luminiscences kinētiku migrācijas limitētās relaksācijas gadījumā dažādos materiālos [42 – 44]:

$$\phi(t) = \phi(0)e^{-w_0 t} e^{-\frac{4}{3}\pi^2 R_0^3 n_a (w_0 t)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1+10.87x+15.50x^2}{1+8.743x} \right)^{\frac{3}{4}}} \quad (2.3)$$

kur  $x = DC^{-\frac{1}{3}}t^{\frac{2}{3}}$ ,  $D$  – difūzijas koeficients, kas raksturo donoru-donoru mijiedarbību, un  $C$  – koeficients, kas raksturo donora un akceptora mijiedarbību dipolu-dipolu tuvinājumā. No sakarības (2.3) var secināt, ka donora luminiscences kinētikai nav vienkāršs eksponenciāls raksturs.

## 2.2 Augšup-pārveidotā luminiscence



**2.1. att.** Enerģijas relaksācijas mehānismi ar atbilstošajām luminiscences kinētikas līknēm: a) ierosinātā stāvokļa absorbcija, b) enerģijas pārdeves process

*Attēlā 2.1.* ir parādīti 2 galvenie mehānismi augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanai. *Attēlā 2.1. a* ir parādīta ierosinātā stāvokļa absorbcija, kad notiek secīga divu (vai vairāku) ierosmes starojuma fotonu absorbcija vienā jonā. Šajā gadījumā augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas līkne sakrīt ar luminiscences kinētikas līkni, kas ir mērīta tiešajā ierosmē – Stoksa luminiscencē.

*Attēlā 2.1. b* ir parādīts enerģijas pārdeves process. Aktivatora joniem, absorbējot ierosmes starojuma fotonus, tos ierosina pirmajā ierosinātajā stāvoklī ( $E_1$ ). Ar zināmu varbūtību vienam aktivatora jonam ( $J_1$ ) nonākot pamatstāvoklī, ierosmes enerģiju nevis izstaro luminiscences fotona veidā, bet gan pārdota blakus esošam aktivatora jonam ( $J_2$ ) ierosinot to stāvoklī ar lielāku enerģiju ( $E_2$ ). Enerģijas pārdeves gadījumā luminiscences kinētikas līknē būs novērojams intensitātes pieaugums pēc ierosmes starojuma beigām.

Ekspērimētos novēro sarežģītākas luminiscences kinētikas, kas sastāv no abiem iepriekš minētiem enerģijas relaksācijas mehānismiem.

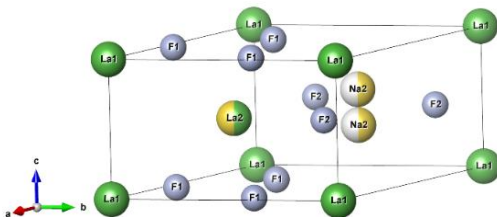
## 2.3 NaLaF<sub>4</sub>

Viens no svarīgākajiem aspektiem, lai luminiscenci varētu novērot ar lielāku efektivitāti, ir izvēlēties materiālu ar mazu fononu enerģiju. Materiāla mazā fonona enerģija samazina bezizstarojuma pāreju varbūtību palielinot luminiscences efektivitāti. Augšup-pārveidotās luminiscences gadījumā, kad luminiscences ierosināšana notiek caur vairākiem ierosinātiem stāvokļiem, ir

svarīgi, lai ierosināto jonu skaitu nesamazinātu citi procesi, tai skaitā bezizstarojuma pārejas varbūtības.

NaLaF<sub>4</sub> ir perspektīvs materiāls, kurā var realizēt augšup-pārveidoto luminiscenci, jo šī materiāla fonona enerģija ir maza ~290 cm<sup>-1</sup> [26].

Pēc savas kristāliskas struktūras NaLaF<sub>4</sub> tā pat kā citi NaLnF<sub>4</sub> saimes pārstāvji pieder pie  $P\bar{6}$  grupas (2.2. att.) [19, 32 – 34]. Šajā struktūrā La<sup>3+</sup> ieņem 1a (Vickofa apzīmējums) vietu ar C<sub>3h</sub> simetriju. 1f vieta, kurai arī ir ar C<sub>3h</sub> simetriju, tiek kopīgi dalīta ar La<sup>3+</sup> un Na<sup>+</sup> (½ vietu aizņem La<sup>3+</sup> un ½ aizņem Na<sup>+</sup>). 2h vieta (C<sub>3</sub> simetrija) struktūrā puse aizpildīta ar Na<sup>+</sup> otru pusi aizpilda Na vakance (V<sub>Na</sub>). Fluora joni F1 un F2 aizņem 2 neekvivalentas vietas: 3j un 3k ar C<sub>S</sub> simetriju [45].



2.2. att. NaLaF<sub>4</sub> struktūra attēlota kā Na<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>V<sub>Na</sub>F<sub>6</sub> kristāls  $P\bar{6}$  grupā [45]

NaLnF<sub>4</sub> saimes pārstāvjos kā piemērotākās pozīcijas kristāliskajā režģī, kurās iebūvējas retzemju elementi, tiek minētas trīs katjonu vietas 1a, 1f un 2h [33, 35]. Sagaidāms, ka tas varētu attiecināties arī uz NaLaF<sub>4</sub> kā NaLnF<sub>4</sub> saimes pārstāvi. Protams, nevar izslēgt varbūtību, ka retzemju elements var iebūvēties arī starpmezglu telpā.

## 3 Eksperimentālās metodes

### 3.1 Paraugu sintēze

NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> sintēzes metode sastāv no izejvielu sajaukšanas un karsēšanas speciāli izveidotā krāsni fluora atmosfērā.

### 3.2 Struktūras analīze

Parauga struktūras noteikšanai izmanto rentgendifrakcijas analīzi. Rentgendifrakcijas mērījumiem izmanto X'Pert Pro MPD difraktometru. Difraktometrs ir aprīkots ar vara anodu ( $\lambda_{\text{XRD}} = 0.154056 \text{ nm}$ ). Darba spriegums ir 40 kV un strāva 30 mA. Difraktometra precizitāte ir 0.07°.

### 3.3 Morfoloģiskā analīze

Parauga morfoloģijas analīzei izmanto Zeiss EVO50 XVP skenējošais elektronu mikroskopu (15 kV, 100 pA).

### 3.4 Luminiscences spektru reģistrēšana

Tradicionālās luminiscences, kā arī augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanai izmanto pārskatāmu (210 – 2300 nm, izmantojot optisko parametrisko oscilatoru) impulsa lāzeru (impulsa ilgums ir ~ 5 ns un atkārtotāns frekvence 10 Hz) NT342/3UV no Ekspla. Luminiscences detektēšanai izmanto DU-401 BV CCD kameru no Andor un iCCD kameru iSTAR DH734\_18mm no Andor, kas savienotas ar Andor SR-303i-B monohromātoru/spektrometru. Infrasarkanā spektru detektēšanai izmanto Andor iDus 1.7μm InGaAs CCD (DU490A-1.7) kameru savienota kopā ar to pašu spektrometru. Zemo temperatūru mērījumiem paraugu ievietoja noslēgtā cikla He kriostatā DE202N no Advanced Research Systems. Parauga temperatūras kontrolei izmanto LakeShore 325 temperatūras kontrolētāju (precizitāte ± 1 K).

Luminiscences ierosmes spektru reģistrācijai izmanto aprakstīto eksperimentālo iekārtu. Mainot ierosmes lāzera viļņa garumu (intervālā 210 – 710 nm ar soli 0.1 nm, intervālā 710 – 2300 nm ar soli 0.3 nm), reģistrē luminiscences spektrus. Iegūtos luminiscences spektrus, pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, pēc tam apstrādā ar autora izveidotu programmu LabView vidē.

Luminiscences kinētikas eksperimentāli noteica ar divām metodēm: izmantojot fotoelektronu daudzkrāšotāju (FED) un iCCD kameru.

Luminiscences kinētiku reģistrēšanai izmantots fotoelektronu daudzkāršotājs ФЭУ-115, kas pievienots pie izejas spraugas Andor SR-303i-B monohromatorā režīmā. Signāls no FED tika reģistrēts ar Tektronix osciloskopu TDS 684A. Kopējā sistēmas laika izšķiršana ir labāka par 10 ns.

Otra metode, ar kuru reģistrēja luminiscences spektru kinētikas, ir izmantojot iCCD kameru ar kuras palīdzību ir iespējams reģistrēt vairākus luminiscences spektrus pie dažādām laika vērtībām pēc lāzera impulsa. Izmantojot secīgas laika aiztures vienu aiz otras, ir iespējams reģistrēt luminiscences spektrus visā luminiscences procesa garumā. Attiecīgi pēc tam no šiem luminiscences spektriem, kas ir iegūti dažādos laika momentos, ir iespējams konstruēt luminiscences kinētiku. Iegūtais datu masīvu apstrādā ar autora izveidotu programmu LabView vidē.

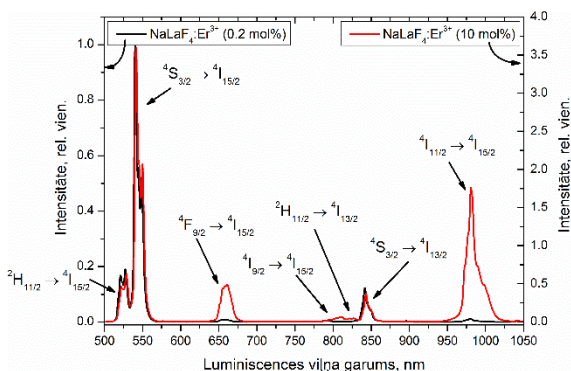
## 4 Rezultāti un darba analīze

### 4.1 Sintezēto paraugu sastāvs un struktūra

Aprakstīto sintēzes metožu rezultātā tiek iegūts balts polikristālisks pulverveida  $\text{NaLaF}_4$ , kas aktivēts ar  $\text{Er}^{3+}$  dažādās koncentrācijās (0.1 – 10 mol%).

SEM datu analīze parāda, ka pulverveida paraugi sastāv no polikristāliskiem graudiem, kuri satur kopā saaugušus  $\text{NaLaF}_4$  kristālitus. Graudi ir vienāda izmēra un ir ar kārtu dažī mikrometri.

### 4.2 $\text{Er}^{3+}$ koncentrācijas ietekme uz Stoksa luminiscenci $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$

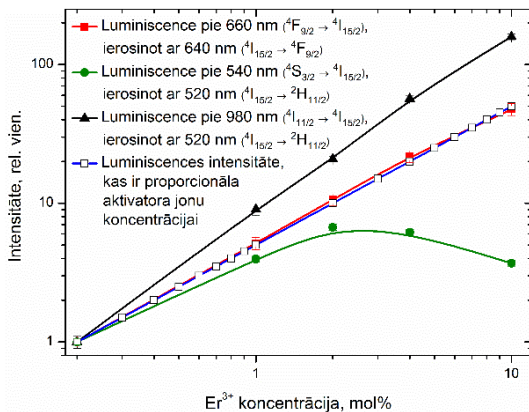


4.1. att. Luminiscences spektrs  $\text{NaLaF}_4$  aktivēts ar 0.2 un 10 mol%  $\text{Er}^{3+}$ , ierosinot ar 489 nm

Ierosinot  $\text{NaLaF}_4$  aktivētu ar dažādām  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijām ar 489 nm ( $^4F_{7/2}$  stāvoklī) ir iespējams novērot  $\text{Er}^{3+}$  raksturīgās luminiscences joslas redzamajā un infrasarkanajā spektra apgabalā (4.1. att.). Visi eksperimentālie mērījumi šajā (4.2) un nākamajā (4.3) nodaļā ir veikti istabas temperatūrā. Mainot ierosmes starojuma viļņa garumu nelielā spektrālā diapazonā (470 – 495 nm) netika novērotas izmaiņas luminiscences spektros.

Paraugiem ar dažādām  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijām  $\text{NaLaF}_4$  matricā novērotas izmaiņas luminiscences joslu intensitāšu savstarpējās attiecības (4.1. att).

Attēlā 4.2. ir salīdzinātas zaļās (540 nm), sarkanās (660 nm) un infrasarkanās (980 nm) luminiscences joslas intensitātes dažādām  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijām.



**4.2. att.** Luminiscences joslu intensitātes atkarība no  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijas (dubultlogaritmiskajā skalā). Zilā līnija attēlo luminiscences intensitāti, kurai vajadzētu būt proporcionālai aktivatoru jonu koncentrācijai, ja nenotiek aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība

Sarkanās luminiscences joslas intensitātes pieaugums ir lineāri proporcionāls  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijai kā tas ir gadījumā, nenotiek aktivatoru jonu savstarpējā mijiedarbība [46].

Zaļās luminiscences intensitāte sasniedz savu maksimumu, kad  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācija ir  $\sim 2$  mol%. Pie lielākām  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijām luminiscences intensitāte sāk samazināties.

Infrasarkanai joslai ( $980 \text{ nm}$ ) ir novērojams straujš luminiscences intensitātes pieaugums, kas ir straujāks nekā sagaidāms pie aktivatoru jonu skaita pieauguma (zilā līnijā *attēlā 4.2.*).

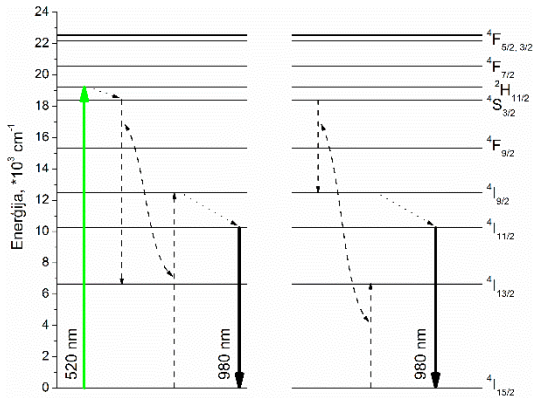
Zaļās luminiscences intensitātes samazināšanās, palielinot  $\text{Er}^{3+}$  koncentrāciju, var saistīt ar koncentrācijas dzēšanas procesu [16], kad enerģijas pārdeve noved pie kross-relaksācija starp erbija joniem, kā rezultātā samazinās jonu skaits ierosinātajā  $^4\text{S}_{3/2}$  stāvoklī un palielinās jonu skaits ierosinātajā  $^4\text{I}_{11/2}$  stāvoklī (*4.3. att.*) [47].

Izvēlētajā  $\text{Er}^{3+}$  koncentrāciju diapazonā sarkanās luminiscences kinētikas līknes neizmainās un ir vienkāršs eksponenciāls raksturs (*4.4. att. a*), kas liecina, ka nav novērojama koncentrācijas dzēšana šai luminiscences joslai.

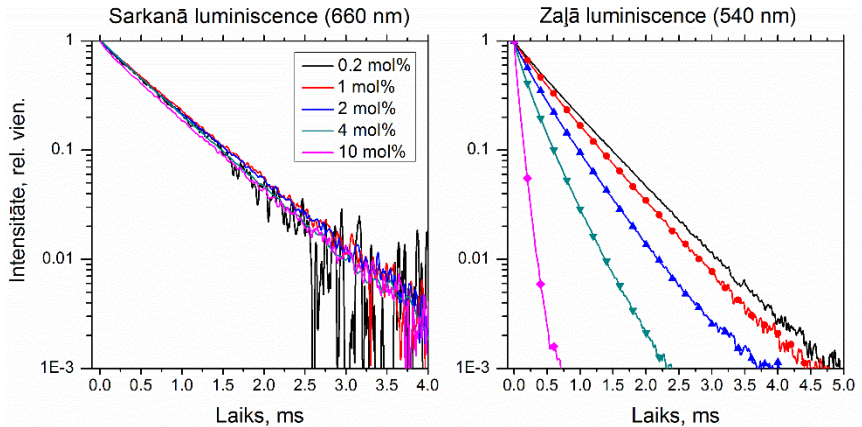
Zaļās luminiscences kinētikas līknes ir parādītas *attēlā 4.4. b*. Zaļajai luminiscences joslai ir novērojamas izmaiņas luminiscences kinētikas līknēs paraugiem ar dažādām  $\text{Er}^{3+}$  koncentrācijām, kas liecina par aktivatoru jonu savstarpējo mijiedarbību. No vienādojumiem (2.1), (2.2), (2.3) vislabāk luminiscences kinētikas eksperimentālās līknes var aprakstīt ar vienādojumu



(2.3). Tas liecina, ka norisinās gan enerģijas migrācija, gan tiešā relaksācija – kross-relaksācija.



**4.3. att.** Iespējamie kross-relaksācijas procesi Er<sup>3+</sup>: bultiņa ar trekno līniju – starojuma pāreja (luminescence), bultiņa ar pārtraukto līniju – enerģijas pārdeves process, bultiņa ar punktēto līniju – bezizstarojuma pāreja



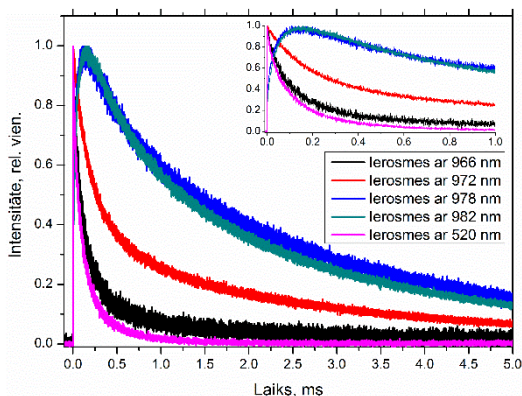
**4.4. att.** Luminescences kinētikas (puslogaritmiskajā mērogā)  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  (a) un  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  (b) optiskajām pārejām pie dažādām Er<sup>3+</sup> koncentrācijām. Ierosmes starojuma viļņa garums (a) 650 nm un (b) 520 nm

### 4.2.1 Secinājumi

- NaLaF<sub>4</sub> ar Er<sup>3+</sup> dažādās koncentrācijās ir novērojamas erbija jona raksturīgās luminiscences joslas zaļajā, sarkanajā un infrasarkanajā spektrālajā reģionā;
- Sarkanās (660 nm) luminiscences joslai 0.2 – 10 mol% Er<sup>3+</sup> koncentrācijas diapazonā nav novērojama koncentrācijas dzēšanas efekts;
- Zaļās (540 nm) luminiscences joslai 0.2 – 10 mol% Er<sup>3+</sup> koncentrācijas diapazonā ir novērojams koncentrācijas dzēšanas efekts un tas ir saistīts ar Er<sup>3+</sup> savstarpējo mijiedarbību kross-relaksācijas un enerģijas migrācijas veidā.

### 4.3 Augšup-pārveidotā luminiscence NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>

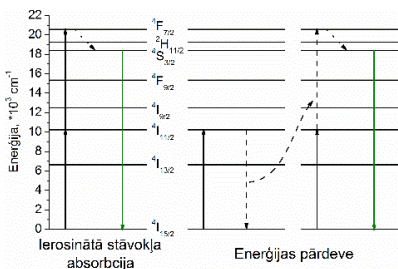
NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> augšup-pārveidotās luminiscences spektrā, ierosinot ar 980 nm, novēro tās pašas Er<sup>3+</sup> raksturīgās luminiscences joslas, kas ir novērojamas tiešajā ierosmē (4.1. att.) ar dominējošo zaļo luminiscences joslu.



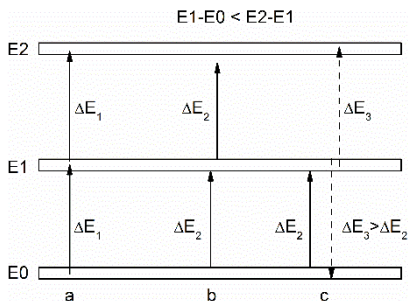
4.5. att. Augšup-pārveidotās zaļās luminiscences (540 nm) kinētikas līknes NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%), ierosinot ar dažādiem viļņa garumiem

Ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (966 – 982 nm) netika novērotas izmaiņas zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrā, bet tika novērotas izmaiņas zaļās augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas līknēs (4.5. att.). Mainoties ierosmes starojuma viļņa garumam, mainās ierosinātā stāvokļa absorbcijas un enerģijas pārdeves procesu īpatsvars (4.6. att.). Pie

īsākiem ierosmes starojuma viļņa garumiem dominē ierosinātā stāvokļa absorbcija, bet pie lielākiem – enerģijas pārdeves process.



**4.6. att.** Ierosinātā stāvokļa absorbcija un enerģijas pārdeves process  $Er^{3+}$  enerģijas līmeņu shēmā, ierosinot ar 980 nm starojumu



**4.7. att.** Enerģijas līmeņu shēma: a) ierosinātā stāvokļa absorbcija notiek, b) ierosinātā stāvokļa absorbcija nenotiek, jo pietrūkst ierosmes enerģija, c) enerģijas pārdeve ir iespējama

Elektriskā lauka dēļ, kas pastāv kristāliskajās struktūrās,  $Er^{3+}$  enerģijas līmeņi sašķeļas vairākos apakšlīmeņos – Štarka komponentēs, veidojot nosacītu nelielu zonu (4.7. att.). Papildus tam enerģijas starpība starp  $E1-E0$  ( $4I_{15/2} - 4I_{11/2}$ ) un  $E2-E1$  ( $4I_{11/2} - 4F_{7/2}$ ) nedaudz tomēr atšķiras un nav vienādas.

Ierosmes starojumam ar īsāku viļņa garumu (966 nm) fotona enerģija ir pietiekama ( $\Delta E_1$  4.7. att. a), lai pārvarētu enerģijas starpību  $E1-E0$  un  $E2-E1$  (4.7. att.). Tādā gadījumā ir novērojama ierosinātā stāvokļa absorbcija.

Ierosmes starojumam ar garāku viļņa garumu (978 nm) fotona enerģija ( $\Delta E_2$  4.7. att.) ir pietiekama, lai pārvarētu enerģijas starpību  $E1-E0$  (4.7. att.), bet ar šo fotona enerģiju nepietiek, lai pārvarētu otro enerģijas starpību  $E2-E1$ , (4.7. att. b). Šādā gadījumā nav iespējams novērot ierosinātā stāvokļa absorbciju.

Trūkstošo enerģijas daudzumu, lai pārvarētu enerģijas starpību starp  $E2-E1$ , ir iespējams iegūt no matricas kristāliskā režģa svārstībām (termiskas enerģijas). Ierosinot jonu stāvoklī  $E1$ , Štarka apakšlīmeņu apdzīvotība pakļaujas Bolcmana sadalījumam, respektīvi, lielākā temperatūrā jonam ir lielāka varbūtība atrasties ierosinātā stāvokļa  $E1$  augstākajās enerģijās. Tādā gadījumā jonam no stāvokļa  $E1$  augstākiem Štarka līmeņiem nonākot pamatstāvokļa  $E0$  zemākajos Štarka līmeņos, pārdod jau lielāku enerģiju nekā ierosmes starojuma viļņa garumam ( $\Delta E_3 > \Delta E_2$ ) blakus esošam  $Er^{3+}$ , kura ir pietiekama, lai pārvarētu enerģijas starpību starp  $E2-E1$  (4.7. att. c). Līdz ar to ir iespējama enerģijas pārdeve.

### 4.3.1 Secinājumi

- NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> augšup-pārveidotās luminiscences spektrā novērojamas Er<sup>3+</sup> luminiscences joslas ultravioletajā, redzamajā un infrasarkanajā spektra apgabalā ar dominējošo zaļo (540 nm) luminiscences joslu;
- Zaļās (540 nm) augšup-pārveidotās luminiscences ierosmes mehānisms ir saistīts gan ar ierosinātā stāvokļa absorbciju, gan ar enerģijas pārdeves procesu;
- Palielinot ierosmes starojuma viļņa garumu enerģijas pārdeves process kļūst dominējošais zaļās augšup-pārveidotās luminiscences ierosināšanai.

## 4.4 NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> luminiscences spektri un spektru kinētikas zemajās temperatūrās (15 K)

### 4.4.1 Stoksa luminiscence

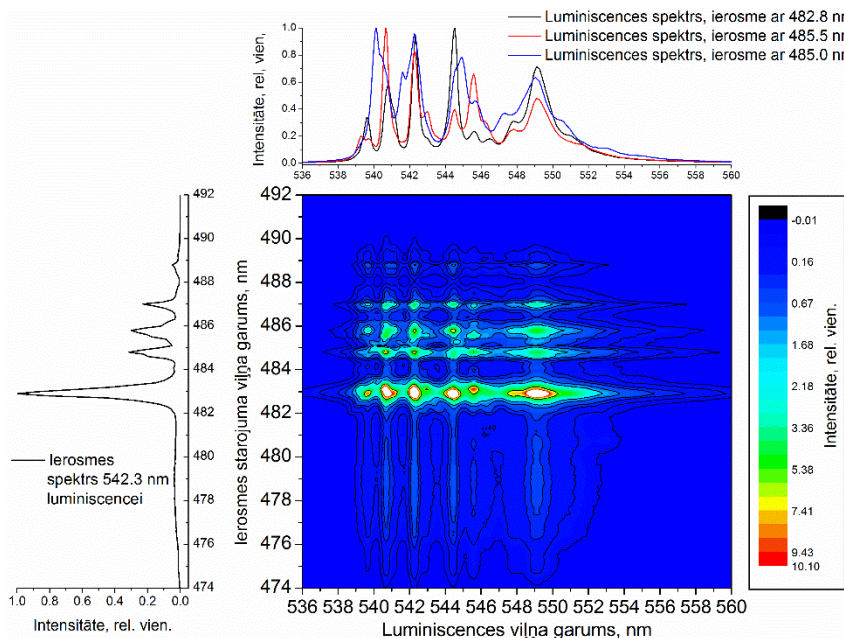
Mainot ierosmes starojuma viļņa garumus, NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) zaļās luminiscences spektros novēro būtiskas izmaiņas. *Attēlā 4.8.* ir parādīts zaļās luminiscences ierosmes spektrs (<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> stāvoklī).

Luminiscences (542.3 nm) ierosmes spektrā (*4.8. att.* grafiks pa kreisi), ir skaidri saskatāmas šauras, labi izšķirtas Štarka apakšlīmeņu komponentes. Papildus šaurajām Štarka joslām uz īsāku ierosmes starojuma viļņa garuma pusi (ap 478 nm) ir novērojama arī viena plata josla. Šāda pati plata josla ierosmes spektrā uz īso viļņu pusi no šaurajām Štarka joslām, novēro arī gadījumos, kad zaļā luminiscences ierosināšana notiek caur <sup>4</sup>F<sub>3/2,5/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>. Platās ierosmes joslas rašanās saista ar fononu blakusjoslām [48, 49]. NaLaF<sub>4</sub> gadījumā plata josla ir novietojusies aptuveni 300 cm<sup>-1</sup> uz īsāku ierosmes starojuma viļņa garuma pusi no Štarka komponentēm, kas labi saskan NaLaF<sub>4</sub> matricas fononu enerģiju ~ 290 cm<sup>-1</sup>.

Ierosinot luminiscenci ar viļņa garumiem, kas atbilst platajai joslai ierosmes spektrā, netika novērotas izmaiņas zaļās luminiscences spektrā, bet ierosinot ar dažādiem viļņa garumiem, kas atbilst Štarka apakšlīmeņiem, novēro būtiskas izmaiņas zaļās luminiscences spektros. Šādas īpaši jūtīgas izmaiņas zaļās luminiscences spektrā atkarībā no ierosmes starojuma viļņa garuma, liecina, ka Er<sup>3+</sup> atrodas dažādās vietās NaLaF<sub>4</sub> kristāliskā struktūrā.

Analizējot zaļās luminiscences spektros, kas ierosināti ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (481 – 495 nm), izdevās atlasīt 3 zaļās luminiscences spektros, kas savā starpā atšķirās visvairāk. Iegūto spektru skaits liek domāt, ka Er<sup>3+</sup> var atrasties NaLaF<sub>4</sub> kristāliskajā režģī trīs nekvivalentās

vietās. Lai par to pārliecinātos pilnībā, tika veikta papildus zaļās luminiscences spektru analīze. Vienkāršības labad katru no iegūtajiem zaļās luminiscences spektriem apzīmēsim Er(1), Er(2) un Er(3). Raksturīgie (izteikti atšķirīgie) ierosmes starojuma viļņa garumi un luminiscences viļņa garumi izteikti atšķirīgajām Štarka apakšjoslām ir parādīti *tabulā 4.1*.



**4.8. att.** Luminiscences un tās ierosmes spektri NaLaF<sub>4</sub> aktivētam ar 2 mol% Er<sup>3+</sup>, kas mērīti 15 K. Ierosme notiek <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> stāvoklī un luminiscenci novēro pārejā <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>

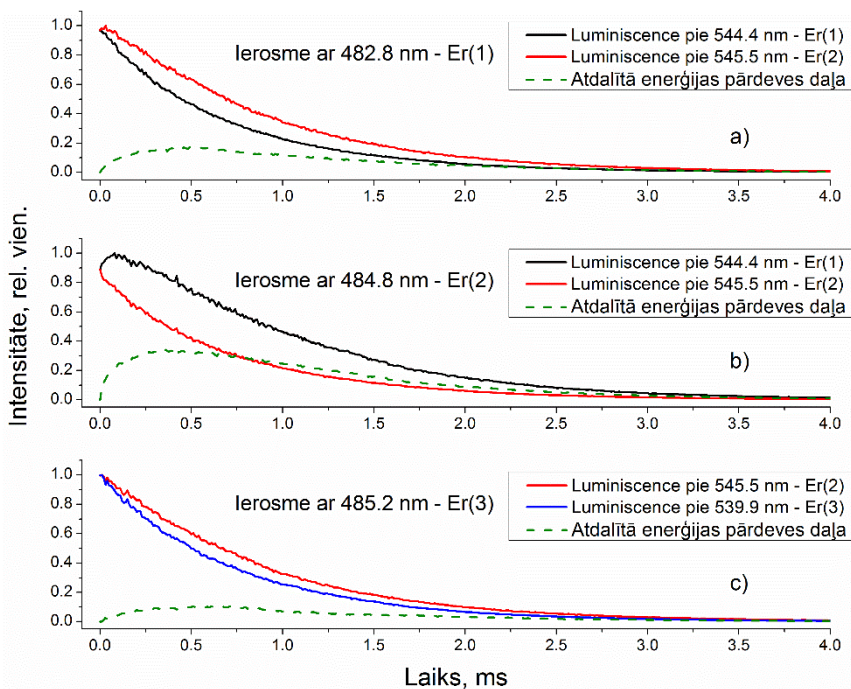
#### 4.1. tabula

Spektroskopiskie raksturlielumi Er<sup>3+</sup>, kas atrodas dažādās NaLaF<sub>4</sub> kristāliskā režģa pozīcijās

Vieta	Er(1)	Er(2)	Er(3)
Ierosmes starojuma viļņa garums, nm	482.8	484.8	485.2
Luminiscences viļņa garums, nm	544.4	545.5	539.9

Er(1), Er(2) un Er(3) zaļās luminiscences spektriem pie dažādiem luminiscences viļņa garumiem, novēro atšķirīgas luminiscences kinētikas

(4.9. att.). Ierosinot erbiju jonu vienā pozīcijā, piemēram, Er(1), un skatoties tās pašās pozīcijas luminiscences kinētiku, tai bija eksponenciāls raksturs. Tas liecina, ka zemajās temperatūrās nenotiek kross-relaksācijas process.

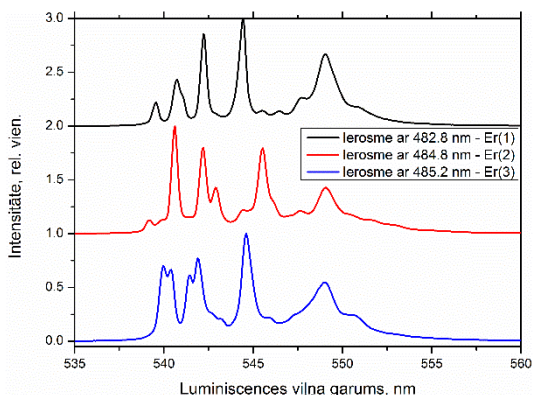


**4.9. att.** NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem, kas atbilst atšķirīgām Er<sup>3+</sup> pozīcijām. Mērījumi veikti 15 K

Ierosinot Er<sup>3+</sup> vienā pozīcijā, piemēram, Er(1), bet skatoties citas pozīcijas, piemēram, Er(2), luminiscences kinētikas līknē ir novērojams pieaugums. Pieauguma daļas veidošanās liecina, ka norisinās enerģijas pārveves process (enerģijas migrācija) starp Er<sup>3+</sup> dažādās vietās NaLaF<sub>4</sub> kristāliskajā struktūrā.

Zaļās luminiscences spektru kinētikas (4.9. att.) parāda, ka iegūtajos 3 unikālo zaļās luminiscences spektros, kas varētu raksturot Er<sup>3+</sup> kādā no dažādajām NaLaF<sub>4</sub> kristāliskajām apkārtņēm, tomēr ir neliela ietekme no pārējo Er<sup>3+</sup> luminiscences spektriem. Lai iegūtu kvalitatīvākus unikālo Er<sup>3+</sup> luminiscences spektros, ir nepieciešams tos uzņemt brīdī, kad enerģijas pārveves īpatsvars ir mazs, tas ir luminiscences kinētikas sākuma posmā, uzreiz pēc lāzera

ierosmes impulsa beigām. Šādā veidā iegūtos luminiscences spektrus ir iespējams apskatīt *attēlā 4.10*.



**4.10. att.** NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) 3 dominējošie zaļās luminiscences spektri, kas iegūti no luminiscences kinētiku sākuma posma, ierosinot ar dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem. Mērījumi veikti 15 K

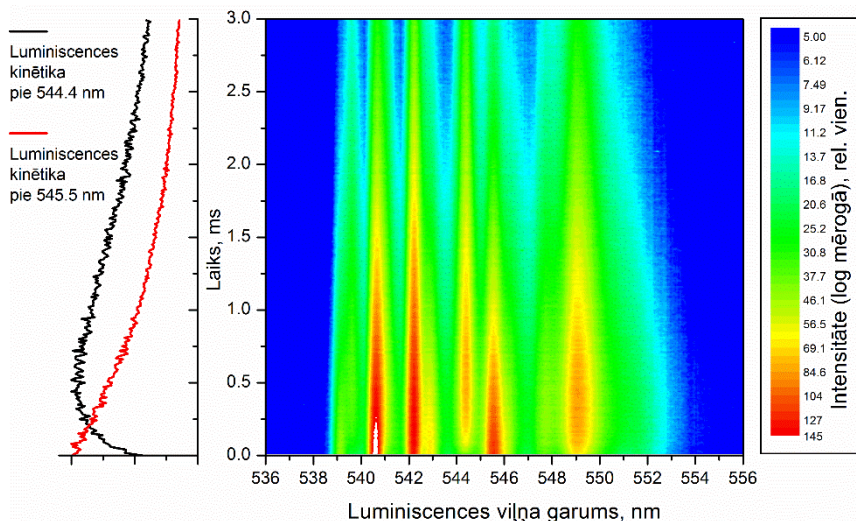
Izmantojot superpozīciju no iegūtajiem 3 unikālajiem luminiscences spektriem no kinētiku sākuma posma (*4.10. att.*) ir iespējams aprakstīt visus eksperimentāli iegūtos luminiscences spektrus NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%), kuru intensitāte pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (470 – 495 nm) nav mazāka par 5% no maksimālās novērotās luminiscences intensitātes. Šis rezultāts parāda, ka eksperimentāli novērotie luminiscences spektri ir superpozīcija no vismaz 3 dažādiem luminiscences spektriem, kuri atbilst erbija joniem 3 dažādās kristāliskajās apkārtnēs.

Piekārtot kādu no trim unikālajiem luminiscences spektriem erbija jonam, kas atrodas kādā konkrētā katjona vietā NaLaF<sub>4</sub> kristāliskajā režģī, ir samērā grūti izdarāms. Salīdzinot luminiscences spektrus paraugiem ar atšķirīgām Er<sup>3+</sup> koncentrācijām (0.1 mol% un 2 mol%), ir iespējams spriest, ka Er<sup>3+</sup> sadalījums pa neekvivalentajām vietām NaLaF<sub>4</sub> matricā ir vienmērīgs, jo iegūto trīs unikālo luminiscences spektru intensitāšu savstarpējās attiecības ir vienādas paraugos ar apskatāmajām Er<sup>3+</sup> koncentrācijām.

#### 4.4.2 Augšup-pārveidotā luminiscence

Augšup-pārveidotās luminiscences gadījumā, mainot ierosmes starojuma viļņa garumu (960 – 980 nm), netika novērotas būtiskas izmaiņas zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrā un spektra forma sakrita ar

luminiscences spektru, kuru iegūst ierosinot ar viļņa garumiem (470 – 480 nm), kas atbilda platajai joslai ierosmes spektrā (4.8. att. grafiks pa kreisi). Tas liecina, ka zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrs arī ir superpozīcija no Er(1), Er(2) un Er(3) spektriem.



**4.11. att.** NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) zaļās luminiscences spektra kinētika, ierosinot ar 972 nm. Mērīti 15 K. Kreisajā malā augšup-pārveidotās luminiscences kinētikas 544.4 nm (Er(1)) un 545.5 nm (Er(2)) luminiscences joslām

Pie dažādiem ierosmes starojuma viļņa garumiem (960 – 980 nm) novērota tādi pati sakarība ierosmes mehānismu maiņā, kā istabas temperatūrā, tas ir, pie īsākiem ierosmes starojuma viļņa garumiem pārsvarā bija ierosinātā stāvokļa absorbcija, bet pie garākiem – enerģijas pārdeve.

Ierosinot ar 972 nm zaļās augšup-pārveidotās luminiscences spektrā dažādiem luminiscences viļņa garumiem, kas atbilst Er(1) vai Er(2), ir dažādas luminiscences kinētikas (4.11 att.). Tas liecina, ka ar 972 nm Er(1) augšup-pārveidotā luminiscence ierosinās enerģijas pārdeves ceļā, bet Er(2) – ar ierosinātā stāvokļa absorbciju.

#### 4.4.3 Secinājumi

- NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> luminiscences ierosmes spektrā, kas uzņemts zemajās temperatūrās (15 K) novērotas šauras joslas, kuras raksturīgas

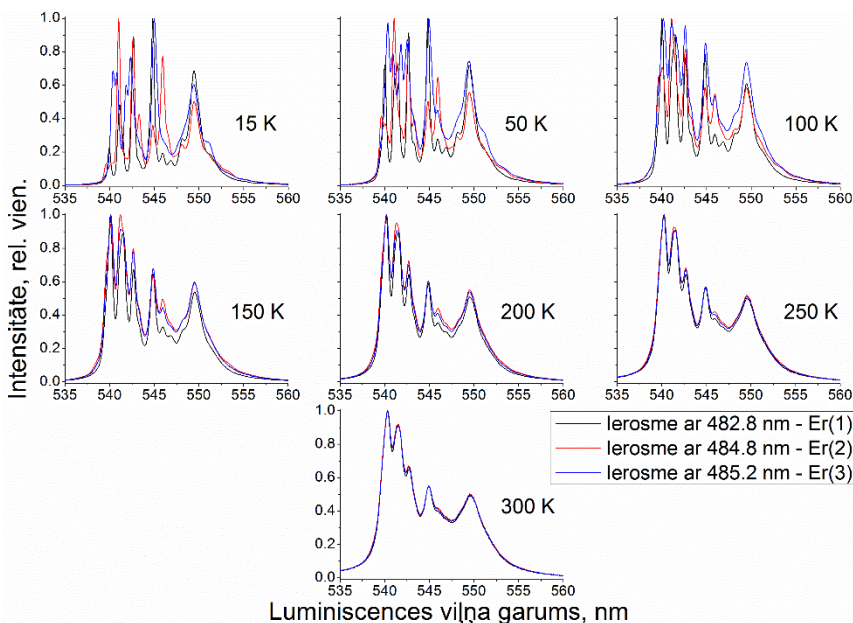


tradicionālajām jona elektroniskajām pārejām no pamatstāvokļa uz kādu no ierosinātajiem stāvokļiem;

- Platās ierosmes joslas rašanās tiek saistīta ar fononu veidošanos;
- Vairumu zaļās luminiscences spektrus, ieskaitot augšup-pārveidotās zaļās luminiscences spektrus, var aprakstīt ar 3 pamatspektru kombināciju;
- $\text{Er}^{3+}$  var iebūvēties vismaz 3 neekivalentās vietās  $\text{NaLaF}_4$  kristāliskajā režģī;
- Augšup-pārveidotās luminiscences procesā piedalās visās neekvivalentās vietās esošie erbija joni.

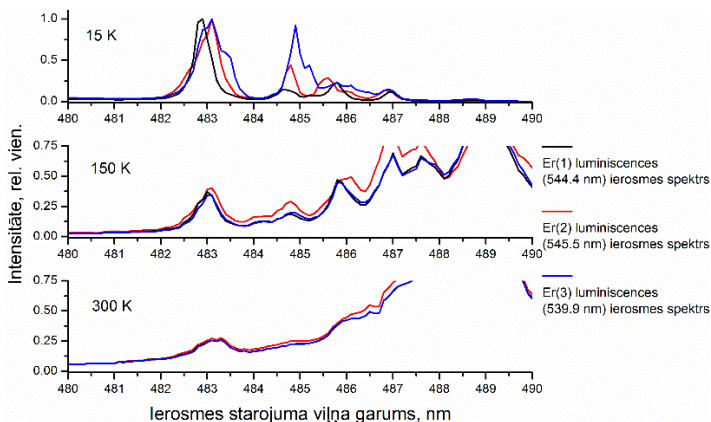
## 4.5 $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ luminiscences spektru un spektru kinētikas mērījumi dažādās temperatūrās (15 – 300 K)

### 4.5.1 Izmāņas zaļās luminiscences spektros un spektru kinētikas līknēs



**4.12. att.**  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  (2 mol%) zaļās luminiscences spektru temperatūras atkarības, ierosinot  $\text{Er}^{3+}$  dažādās pozīcijās (Er(1), Er(2) un Er(3))

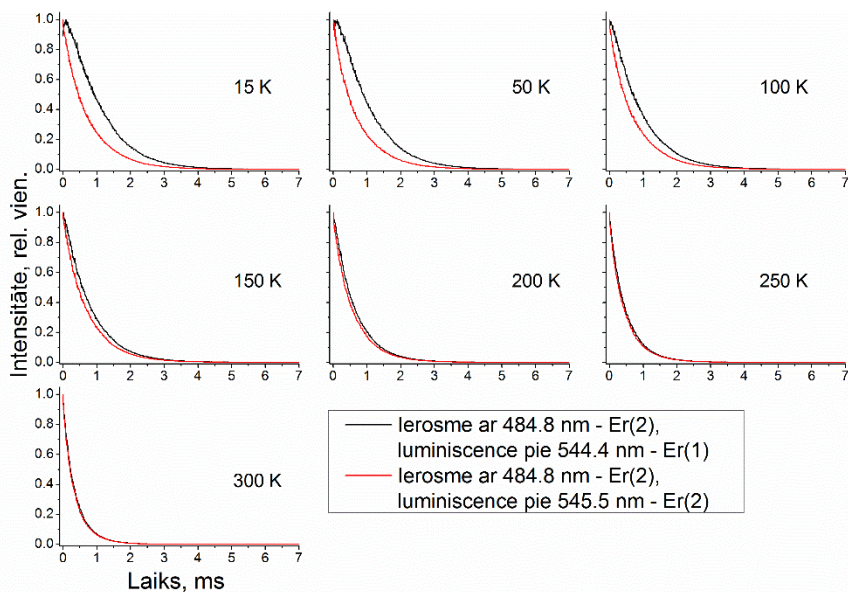
Zemajā temperatūrā (15 K) izteikti bija 3 unikāli luminiscences spektri, bet istabas temperatūrā nenovēroja izmaiņas zaļās luminiscences spektrus, mainot ierosmes starojuma viļņa garumu. *Attēlā 4.12.* ir parādītas zaļās luminiscences spektru atkarības no parauga temperatūras, ierosinot erbija jonus (2 mol%), kas atrodas dažādās pozīcijās NaLaF<sub>4</sub> kristāliskajā režģī (Er(1), Er(2), Er(3)). Kā redzams, pieaugot parauga temperatūrai, unikālie Er(1), Er(2) un Er(3) luminiscences spektri saplūst kopā.



**4.13 att.** NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) atšķirīgo erbiju jonu luminiscences ierosmes spektri uzņemti dažādās temperatūrās. Ierosmes spektri ir normēti

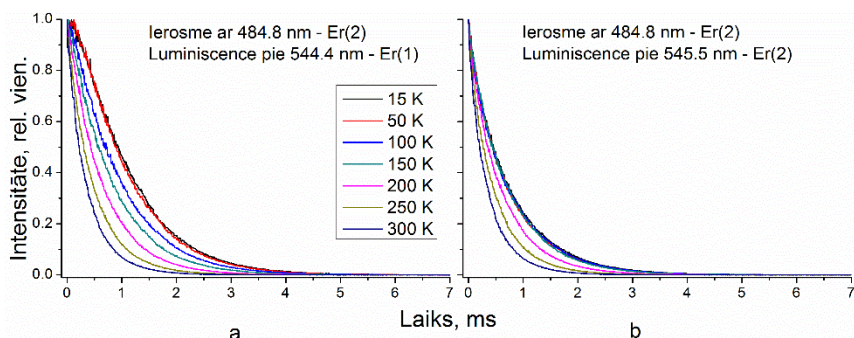
Luminiscences ierosmes spektrus var novērot, ka pieaugot parauga temperatūrai, atšķirīgiem erbija joniem luminiscences ierosmes joslas pārklājās (4.13. att.). Tādējādi ir iespējams secināt, ka ar vienu ierosmes starojuma viļņa garumu var ierosināt atšķirīgos Er<sup>3+</sup>.

Luminiscences kinētikas mērījumi arī apstiprina izteikto pieņēmumu, par atšķirīgo Er<sup>3+</sup> luminiscences ierosmes joslu pārklāšanos. Analizējot luminiscences kinētiku temperatūras atkarības (4.14. att.) var secināt, ka pieauguma daļas samazināšanās luminiscences kinētikas līknēs liecina, ka ir izlīdzinājies jonu skaits ierosinātajā <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> stāvoklī atšķirīgo Er<sup>3+</sup> starpā. Tas nozīmē, ka ierosinot ar Er(2) raksturīgo ierosmes starojuma viļņa garumu ierosinās arī Er(1), kas atbilst novērotajiem eksperimentālajiem rezultātiem, par atšķirīgo Er<sup>3+</sup> luminiscences ierosmes joslu pārklāšanos (4.13. att.).



4.14. att. NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie 544.4 (Er(1)) un 545.5 nm (Er(2)), ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās

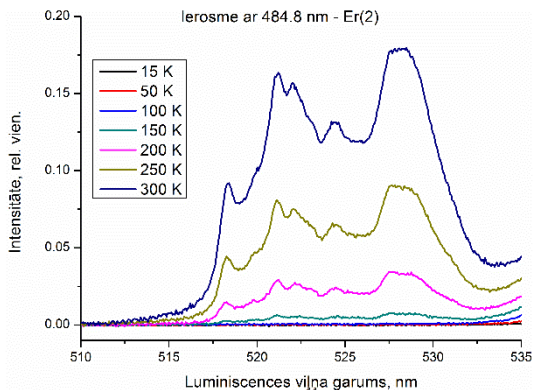
### 4.5.2 Zaļās luminiscences kinētikas analīze



4.15. att. NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (2 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie a) 544.4 nm un b) 545.5 nm, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās

Analizējot zaļās luminiscences kinētikas atkarībā no parauga temperatūras var redzēt, ka enerģijas pārdeves gadījumā (piemēram, Er(2) → Er(1)) luminiscences dzišanas kinētikas līkne, palielinoties parauga temperatūrai,

kļūst straujāka (4.15. att. a). Ierosinot un aplūkojot luminiscences kinētiku no viena tipa  $\text{Er}^{3+}$  (piemēram,  $\text{Er}(2)$  4.15. att. b) var redzēt, ka 15 – 150 K intervālā luminiscences kinētika neizmaina savu formu, bet 150 – 300 K intervālā luminiscences dzišana notiek aizvien ātrāk. Papildus tam luminiscences kinētikai parādās neeksponeciāls raksturs. Luminiscences kinētikas saīsināšanās jeb ātrāka dzišana, nozīmē to, ka straujāk samazinās jonu skaits ierosinātajā  ${}^4\text{S}_{3/2}$  stāvoklī.

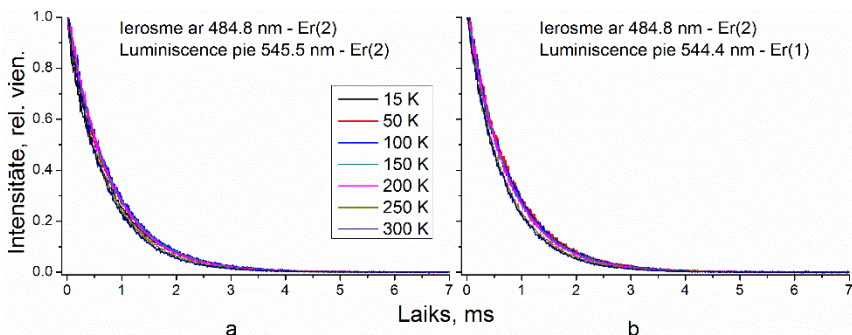


**4.16. att.**  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  (2 mol%) zaļās luminiscences (520 nm) spektri ierosinot ar 484.8 nm ( $\text{Er}(2)$ ) dažādās temperatūrās

Mainoties parauga temperatūrai, novērotas izmaiņas luminiscences spektrā pie 525 nm (4.16. att.). Pie zemām temperatūrām (15 – 100 K) šajā spektra apgabalā nav novērojama luminiscence. Paaugstinoties temperatūrai līdz 150 K pie 525 nm parādās luminiscences josla, kas rodas jonu pārejā  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Paaugstinoties parauga temperatūrai, šī luminiscences josla kļūst intensīvāka. 525 nm luminiscences joslas parādīšanās pie 150 K un intensitātes pieaugums, labi saskan ar izmaiņām jonu skaitā ierosinātajā  ${}^4\text{S}_{3/2}$  stāvoklī (luminiscences kinētikas liknē 4.15. att. b), kad virs 150 K sākas luminiscences kinētikas straujāka dzišana. Ierosinātie  ${}^2\text{H}_{11/2}$  un  ${}^4\text{S}_{3/2}$  stāvokļi ir termiski saistīti, tas nozīmē, ka  ${}^2\text{H}_{11/2}$  stāvoklis termiski ierosinās no  ${}^4\text{S}_{3/2}$  stāvokļa [50].

Eksperimentāli noteiktas luminiscences kinētikas saīsināšanos (4.15. att. b) varētu saistīt ar to, ka ierosinātajiem  ${}^4\text{S}_{3/2}$  un  ${}^2\text{H}_{11/2}$  stāvokļiem ir atšķirīgi dzīves laiki, proti, ka ierosināta  ${}^2\text{H}_{11/2}$  stāvokļa dzīves laiks ir mazāks. Eksperimentāli reģistrēt luminiscences kinētiku un noteikt ierosinātā  ${}^2\text{H}_{11/2}$  stāvokļa dzīves laiku ar dotajām eksperimentālajām iekārtām nav iespējams realizēt. Pieņēmumu par atšķirīgiem ierosinātu stāvokļu dzīves laikiem ir iespējams pārlicināties savādākā veidā. Līdzīgas izmaiņas zaļās luminiscences

kinētikā (pārejā  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), mainoties parauga temperatūrai, vajadzētu novērot arī paraugos ar citu  $Er^{3+}$  koncentrāciju.



**4.17. att.** NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (0.1 mol%) zaļās luminiscences kinētikas pie a) 545.5 nm un b) 544.4nm, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās

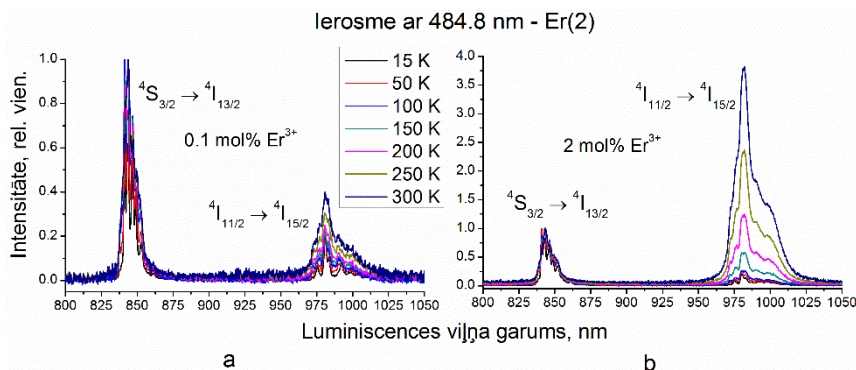
Luminiscences kinētiku reģistrēšana, kas tika veikta paraugam ar mazāku  $Er^{3+}$  koncentrāciju (0.1 mol%), neuzrādīja būtiskas izmaiņas zaļās luminiscences kinētikas līknēs ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) (4.17. att.). Tas ļauj izdarīt secinājumu, ka straujāka jonu skaitu samazināšanās ierosinātajā  ${}^4S_{3/2}$  stāvoklī, paraugam ar 2 mol%  $Er^{3+}$  koncentrāciju, izraisa nevis dažādie ierosināto  ${}^4S_{3/2}$  un  ${}^2H_{11/2}$  stāvokļu dzīves laiki, bet gan kāds cits process, kas samazina jonu skaitu ierosinātajā  ${}^4S_{3/2}$  stāvoklī.

Nodaļā par koncentrācijas atkarībām ir parādīts, ka izmaiņas zaļās luminiscences (540 nm) kinētikas līknēs, mainoties  $Er^{3+}$  koncentrācijai, ir saistītas ar enerģijas migrācijas un kross-relaksācijas procesiem. Kross-relaksācijas procesa rezultātā samazinājās jonu skaits ierosinātajā  ${}^4S_{3/2}$  stāvoklī un palielinājās jonu skaits ierosinātajā  ${}^4I_{11/2}$  stāvoklī.

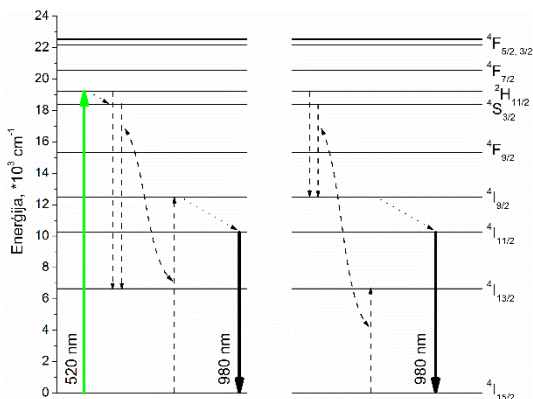
Attēlā 4.18. ir parādītas infrasarkanā starojuma spektru temperatūras atkarības, kas uzņemtas paraugiem ar atšķirīgām  $Er^{3+}$  koncentrācijām (0.1 mol% un 2 mol%), ierosinot ar 484.8 nm (Er(2) pozīcijā). Visi iegūtie luminiscences spektri ir normēti uz 840 nm luminiscences joslas intensitāti, kas rodas pārejā no  ${}^4S_{3/2}$  uz pirmo ierosināto stāvokli  ${}^4I_{13/2}$ . 840 nm un 540 nm luminiscences joslas rodas no viena un tā paša ierosinātā stāvokļa, tāpēc intensitātes izmaiņas kādā no šīm luminiscences joslām raksturo izmaiņas jonu skaitā ierosinātajā  ${}^4S_{3/2}$  stāvoklī. Šādā veidā normējot luminiscences spektrus ir vieglāk savstarpēji novērtēt 840 nm un 980 nm joslu intensitāšu attiecības.

Pie mazas  $Er^{3+}$  koncentrācijas (4.18. att. a) var redzēt, ka 980 nm luminiscences joslas intensitātes izmaiņas ir samērā mazas, paaugstinot parauga temperatūru. Paraugam ar lielāku  $Er^{3+}$  koncentrāciju (2 mol%) izmaiņas

infrasarkanā starojuma spektrā, mainot parauga temperatūru, jau ir krietni vien izteiktākas (4.18. att. b). Temperatūras intervālā no 15 – 100 K 980 nm luminiscences joslas intensitāte ir nemainīga. Paaugstinoties temperatūrai līdz 150 K, 980 nm luminiscences joslas intensitāte ir nedaudz pieaugusi. Vēl pie augstākām temperatūrām (200 – 300 K) 980 nm luminiscences joslas intensitāte pieaug straujāk. Tas nozīmē, ka līdz ar temperatūrās pieaugumu palielinās jonu skaits ierosinātajā  $^4I_{11/2}$  stāvoklī.



**4.18. att.** Luminiscences spektri infrasarkanajā spektra apgalā, ierosinot ar 484.8 nm (Er(2)) dažādās temperatūrās, NaLaF<sub>4</sub> ar dažādām Er<sup>3+</sup> koncentrācijām



**4.19 att.** Papildināta kross-relaksācijas procesu shēma Er<sup>3+</sup>, iesaistot arī ierosināto  $^2H_{11/2}$  stāvokli: bultiņa ar trekno līniju – starojuma pāreja (luminiscence), bultiņa ar pārtraukto līniju– enerģijas pārdeves process, bultiņa ar punktēto līniju – bezizstarojuma pāreja

Novērojot, ka vairāku spektroskopisko lielumu izmaiņas sākas ar 150 K sasniegšanu, ir iespējams secināt, ka kross-relaksācijas procesos, kas jonu skaitu ierosinātajā  $^4S_{3/2}$  stāvoklī (4.15. att. b) samazina un palielina jonu skaitu ierosinātajā  $^4I_{11/2}$  stāvoklī (4.18. att. b), ir iesaistīts arī  $^2H_{11/2}$  (4.16. att.) stāvokli. Piedāvātajos kross-relaksācijas procesos (4.3. att.) ierosinātie  $^4S_{3/2}$  un  $^2H_{11/2}$  stāvokļi ir jāapskata kopīgi un ka lielāko ieguldījumu dod tieši ierosinātais  $^2H_{11/2}$  stāvoklis (4.19. att.).

### 4.5.3 *Secinājumi*

- Istabas temperatūrā  $Er^{3+}$  zaļās luminiscences spektrs ir visu atšķirīgo erbija jonu (Er(1), Er(2), Er(3)) luminiscences spektru superpozīcija;
- Enerģijas pārdevē (enerģijas migrācijā un kross-relaksācijā) starp  $Er^{3+}$  ir iesaistīts ne tikai ierosinātais  $^4S_{3/2}$  stāvoklis, bet arī  $^2H_{11/2}$  stāvoklis.

## 5 Aizstāvamās tēzes

- NaLaF<sub>4</sub> matricā Er<sup>3+</sup> iebūvējas 3 neekvivalentās vietās, kā rezultātā zaļās luminiscences spektrs ir trīs dažādu luminiscences spektru superpozīcija. Starp Er<sup>3+</sup>, kas iebūvējušies NaLaF<sub>4</sub> matricas neekvivalentās vietās, norisinās enerģijas migrācija.
- Ar Er<sup>3+</sup> aktivētā NaLaF<sub>4</sub> intensīvās zaļās augšup-pārveidotās luminiscences joslas ierosmes mehānisms ir atkarīgs no ierosmes starojuma fotona enerģijas: pie lielākām ierosmes starojuma fonu enerģijām dominē ierosinātā stāvokļa absorbcija, bet pie mazākām – enerģijas pārdeve.
- Zaļās luminiscences koncentrācijas dzēšana, kas izteikti notiek virs 2 mol% Er<sup>3+</sup>, galvenokārt ir saistīta ar kross-relaksācijas un enerģijas migrācijas procesiem starp Er<sup>3+</sup>.



## 6 Izmantotā literatūra

1. N. Bloembergen, *Solid State Infrared Quantum Counters*, Phys Rev Lett. 2 (1959), p. 84 – 85.
2. Auzel, F. C. R. Acad. Sci. (Paris) 1966, 262, 1016. Auzel, F. C. R. Acad. Sci. (Paris) 1966, 263, 819.
3. F. Tong, W.P. Risk, R.M. Macfarlen and W. Lenth, *551 nm diode-laser-pumped upconversion laser*, Electronics Letters **25**, 20 (1989), p. 1389 – 1391.
4. B. Dong, T. Yang, M.K. Lei, *Optical high temperature sensor based on green up-conversion emissions in  $Er^{3+}$  doped  $Al_2O_3$* , Sensors and Actuators B: Chemical **123** (2007), p. 667 – 670.
5. J.E.C. Silva, G.F. de Sa, and P.A.J. Santa-Cruz, *White light simulation by up-conversion in fluoride glass host*, Journal of Alloys and Compounds **334**, 1-2 (2002), p. 260 – 263.
6. A. Shalav, B.S. Richards, P. Wurfel, M.A. Green, *Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight*, Solar Energy Materials and Solar Cells **90** (2007), p. 3327 – 3338.
7. H.J.M.A.A. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R.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.
8. S. Cui, H. Chen, H. Zhu, J. Tian, X. Chi, Z. Qian, S. Achilefu and Y. Gu, *Amphiphilic chitosan modified upconversion nanoparticles for in vivo photodynamic therapy induced by near-infrared light*, J. Mater. Chem. **22** (2012), 4861-4873.
9. B.N. Samson, P.A. Tick, N.F. Borrelli, *Efficient neodymium-doped glassceramic fiber laser and amplifier*, Optics Letters **26**, 3 (2001), p. 145 – 147.
10. M.P. Hehlen, G. Frei, and H.U. Güdel, *Dynamics of infrared-to-visible upconversion in  $Cs_3Lu_2Br_9:1\%Er^{3+}$* , Phys. Rev. B **50** (1994), p. 16264 – 16273.
11. T. Riedener, P. Egger, J. Hulliger, and H.U. Güdel, *Upconversion mechanisms in  $Er^{3+}$ -doped  $Ba_2YCl_7$* , Phys. Rev. B **56** (1997), p. 1800 – 1808.
12. S.K.W. MacDougall, A. Ivaturi, J. Marques-Hueso, K.W. Krämer, B.S. Richards, *Broadband photoluminescent quantum yield optimisation of  $Er^{3+}$ -doped  $\beta$ - $NaYF_4$  for upconversion in silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **128** (2014), p. 18 – 26.
13. S. Chen, S. Zhao, F. Zheng, C. Zhang, L. Huang, S. Xu, *Enhanced up-conversion luminescence of  $Er^{3+}:LaOF$  oxyfluoride borosilicate glass ceramics*, Ceramics International **39** (2013), p. 2909 – 2913.
14. D. Chen, Y. Wang, E. Ma, Y. Yu, F. Liu, *Partition, luminescence and energy transfer of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  ions in oxyfluoride glass ceramic containing  $CaF_2$  nano-crystals*, Optical Materials **29** (2007), p. 1693 – 1699.
15. Y.H. Liu, D.D. Chen, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang, *Frequency up-conversion properties of  $Er^{3+}$ -doped  $TeO_2$ - $ZnO$ - $PbCl_2$  oxyhalide tellurite glasses*, Optical Materials **28** (2006), p. 302 – 305.
16. *Phosphor Handbook*, 2nd edition, edited by W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
17. 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.
18. J.F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Kramer, 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** (2005), p. 1111 – 1130.
19. A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Kramer, T. Weber, H.U. Güdel, H.B. Burgi, *Structural and Spectroscopic Characterization of Active Sites in a Family of Light-Emitting Sodium Lanthanide Tetrafluorides*, Angew. Chem., Int. Ed. **45** (2006), p. 2802 – 2806.

20. C. Renero-Lecuna, R. Martin-Rodriguez, R. Valiente, J. González, F. Rodriguez, K.W. Krämer and H.U. Güdel, *Origin of the High Upconversion Green Luminescence Efficiency in  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:2%Er<sup>3+</sup>,20%Yb<sup>3+</sup>*, Chem. Mater. **23** (2011), p. 3442 – 3448.
21. Z. Li, W. Park, G. Zorzetto, J.-S. Lemaire, C.J. Summers, *Synthesis Protocols for  $\beta$ -Doped NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er*, Chem. Mater. **25**, 5 (2014), p. 1770 – 1778.
22. A. Herrmann, M. Tylkowski, C. Bocker, C. Russel, Cubic and Hexagonal NaGdF<sub>4</sub> Crystals Precipitated from an Aluminosilicate Glass: Preparation and Luminescence Properties, Chem. Mater. **25**, 14 (2013), p. 2878 – 2884.
23. K. Kramer, D. Biner, G. Frei, H.U. Güdel, M.P. Hehlen, S.R. Luthi, *Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors*, Chem. Mater. **16** (2004), p. 1244 – 1251.
24. L. Wang, Y. Li, Controlled Synthesis and Luminescence of Lanthanide Doped NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals, Chem. Mater. **19**, 4 (2007), p. 727 – 734.
25. J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, and H.U. Güdel, *Upconversion spectroscopy and properties of NaYF<sub>4</sub> doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and/or Yb<sup>3+</sup>*, Journal of Luminescence **117**, 1 (2006), p. 1 – 12.
26. A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev and M. Springis, *Up-conversion processes in NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>*, Optical Materials **31**, 10 (2009), p. 1517 – 1524.
27. 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.
28. 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.
29. G.S. Yi, W.B. Lee & G.M. Chow, *Synthesis of LiYF<sub>4</sub>, BaYF<sub>5</sub>, and NaLaF<sub>4</sub> Optical Nanocrystals*, J. Nanosci. Nanotechnol. **7** (2007), 2790 – 2794. DOI: 10.1166/jnn.2007.638.
30. G. Döke, A. Sarakovskis, J. Grube, M. Springis, *Photoluminescence of neodymium and erbium doped NaLaF<sub>4</sub> material*, Radiation Measurements, Volume **56**, (2013), Pages 27 – 30.
31. A. de Pablos-Martín, M.O. Ramírez, A. Durán, L.E. Bausá, M.J. Pascual, *Tm<sup>3+</sup> doped oxy-fluoride glass-ceramics containing NaLaF<sub>4</sub> nano-crystals*, Optical Materials **33** (2010), p. 180 – 185.
32. J.H. Burns, *Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds*, Inorganic Chemistry **4**, 6 (1965), p. 881 – 886.
33. D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant, M. Zahir, *Single-crystal structure refinement and luminescence analysis of beta-NaEuF<sub>4</sub>*, Journal of Alloys and Compounds **257** (1997), p. 65 – 68.
34. M.M. Lage, R.L. Moreira, F.M. Matinaga, J.-Y. Gesland, Raman and Infrared Reflectivity Determination of Phonon Modes and Crystal Structure of Czochralski-Grown NaLnF<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) Single Crystals, Chem. Mater. **17** (2005), p. 4523 – 4529.
35. N. Martina, P. Boutinaud, M. Malinowski, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *Optical spectra and analysis of Pr in  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>*, Journal of Alloys and Compounds **275–277** (1998), p. 304 – 306.
36. T. Förster, Ann. Physik **2**, 55 (1948); Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
37. D.L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953), p. 836 – 850.
38. W.B. Gandrud, and H.W. Moos, *Rare-Earth Infrared Lifetimes and Exciton Migration Rates in Trichloride Crystals*, J. Chem. Phys. **49** (1968), p. 2170 – 2182.
39. A. Brenier, C. Pedrini, B. Moine, J. Adam, C. Pleedel, *Fluorescence mechanisms in Tm<sup>3+</sup> singly doped and Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> doubly doped indium-based fluoride glasses*, Phys. Rev. B **41** (1990), p. 5364 – 5371.
40. F. Auzel, *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*, Chem. Rev. **104**, (2004), p. 139 – 173.

41. M. Yokota, and O. Tanimoto, *Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance*, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, (1967), p. 779 – 784.
42. R. K. Watts and H. J. Richter, *Diffusion and Transfer of Optical Excitation in YF<sub>3</sub>: Yb, Ho*, Phys. Rev. B **6** (1972), p. 1584 – 1589.
43. Y.S. Han, D.J. Lee, J. Heo, *1.48 μm emission properties and the cross-relaxation mechanism in chalcogenide glass doped with Tm<sup>3+</sup>*, Journal of Non-Crystalline Solids, **321** (2003), p. 210 – 216.
44. J. Collinsa, M. Geena, M. Bettinellib, B. Di Bartoloc, *Dependence of cross-relaxation on temperature and concentration from the <sup>1</sup>D<sub>2</sub> level of Pr<sup>3+</sup> in YPO<sub>4</sub>*, Journal of Luminescence **123** (2012), p. 2626 – 2633.
45. 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.
46. A.M. Tkachuk, S.I. Klokishner, M.V. Petrov, *Самотушение луминесценции в концентрированных кристаллах двойных фторидов лития-эрбия и лития-гольмия* Opt. Spectrosc **59** (1985), p. 802 – 811 (in russian).
47. A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, M.-F. Joubert, Y. Guyot, V.P. Gapontzev, *Population of excited erbium levels in Er<sup>3+</sup>:Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub> (Er:NYF) laser crystals*, J. Alloys Compd. **380**, 1-2 (2004), p. 130 – 135.
48. W. Ryba-Romanowski, P. Solarz, *Unusual electron–phonon coupling in K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>SmF<sub>10</sub>*, Chemical Physics Letters **377** (2003), p. 27 – 31.
49. I. Richman, R.A. Satten and E.Y. Wong, *Lattice Vibrations of LaCl<sub>3</sub> and LaBr<sub>3</sub> from Vibronic Spectra*, J. Chem. Phys. **39** (1963), p. 1833 – 1846.
50. J. Grube, A. Sarakovskis, L. Dimitroenco, 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.

## 7 Autora publikāciju saraksts

### Par darbu:

1. A. Sarakovskis, G. Krieke, G. Doke, J. Grube, L. Grinberga, M. Springis, Comprehensive study on different crystal field environments in highly efficient  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  upconversion phosphor, *Optical Materials* **39** (2015), p. 90 – 96.
2. J. Grube, A. Sarakovskis, G. Doke, M. Springis, *Impact of  $\text{Er}^{3+}$  Concentration on Luminescence in  $\text{NaLaF}_4$* , *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* **51**, 3 (2014), p. 42.
3. J. Grube, G. Doke, M. Voss, A. Sarakovskis and M. Springis, *Multicolor Up-Conversion Luminescence in Rare-Earth Doped  $\text{NaLaF}_4$* , 2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **23** (2011), 012004.
4. A. Sarakovskis, M. Voss, G. Doke, J. Grube and M. Springis *Novel synthesis of up-conversion phosphor based on rare-earth doped  $\text{NaLaF}_4$*  2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **23** (2011), 012003.
5. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Selective excitation of up-conversion luminescence by  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  energy transfer in glass and crystalline phase of oxyfluoride glass ceramics*, *Optical Materials* **32**, 8 (2010), p. 832 – 835.

### Citas publikācijas:

1. L. Skuja, K. Kajihara, J. Grube, and H. Hosono, *Luminescence of Non-bridging Oxygen Hole Centers in Crystalline  $\text{SiO}_2$* , *AIP Conference Proceedings* **1624**, (2014), p. 130 – 134.
2. G. Doke, A. Sarakovskis, J. Grube, M. Springis, *Photoluminescence of neodymium and erbium doped  $\text{NaLaF}_4$  material*, *Radiation Measurements* **56** (2013), p. 27 – 30.
3. I. Brice, U. Rogulis, E. Elsts, J. Grube, *Photoluminescence of Eu and Ce activated oxyfluoride glass and glass ceramics*. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* **6**, 1 (2012), p. 44.
4. A. Sarakovskis, M. Voss, G. Doke, D. Jankovica and J. Grube, *Synthesis of cubic and hexagonal  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$*  2012 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **38** (2012), 012038.
5. A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, M. Springis, *Excited state absorption and energy-transfer mechanisms of up-conversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}$ -doped oxyfluoride glass ceramics at different temperatures*, *Journal of Luminescence* **130**, 5 (2010), p. 805 – 811.

6. A.N. Trukhin, A. Sharakovski, J. Grube, D.L. Griscom, *Sub-band-gap-excited luminescence of localized states in SiO<sub>2</sub>-Si and SiO<sub>2</sub>-Al glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids **356**, 20-22 (2010), p. 982 – 986.
7. A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev, M. Springis, *Up-conversion processes in NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>*, Optical Materials **31**, 10 (2009), p. 1517 – 1524.
8. L. Dimitrocenko, J. Grube, P. Kulis, G. Marcins, B. Polyakov, A. Sarakovskis, M. Springis, I. Tale, *Formation of deep acceptor centers in AlGaN alloys*, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering **7142** (2008), Article number 71420P.
9. 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.
10. U. Rubins, A. Grabovskis, J. Grube, I. Kukulis, *Photoplethysmography analysis of artery properties in patients with cardiovascular diseases*, IFMBE Proceedings **20** (2008), p. 319 – 322.

## 8 Dalība konferencēs

### 8.1 Starptautiska mēroga konferences:

1. 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International conference on Functional Materials and Nanotechnologies – RCBJSF–2014-FM&NT, Riga, Latvia, 2014  
J. Grube, G. Doke, G. Krieke, A. Sarakovskis, M. Springis, „*Examining Temperature Influence on Er<sup>3+</sup> Luminescence in NaLaF<sub>4</sub> Matrix*”, RCBJSF–2014-FM&NT, Riga, Latvia, 2014, F-110.
2. 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014)  
J. Grube, G. Doke, A. Sarakovskis, and M. Springis, „*NaLaF<sub>4</sub> MATRIX MULTI SITE NATURE IMPACT ON Er<sup>3+</sup> LUMINESCENCE*”, 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Poland, 2014, P-157.
3. Developments in optics and communications 2014, Riga  
Jurgis Grube, Guna Doke, Anatolijs Sarakovskis, Maris Springis, „*NaLaF<sub>4</sub> matrix multi site nature impact on Er<sup>3+</sup> luminescence*”, Developments in Optics and Communications 2014, Riga, 2014, 23.p.
4. The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials  
Jurgis Grube, Guna Doke, Anatolijs Sarakovskis, Maris Springis „*Up-conversion Luminescence of NaLaF<sub>4</sub> doped with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>*” Book of Abstracts The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials 14-19 July 2013 Gdańsk, Poland, P67
5. "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2013  
**J. Grube**, G. Doke, A. Sarakovskis, M. Springis „UP-CONVERSION LUMINESCENCE OF NaLaF<sub>4</sub> DOPED WITH Tm<sup>3+</sup> AND Yb<sup>3+</sup>” Book of Abstracts of the International conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2013, Tartu Igaunija, 2013, PO-133.
6. 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation - LUMDETR 2012, Halle (Salle) Germany, 2012  
L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, **J. Grube**, and K. Smits „*Excitonic Luminescence of ZnO Ceramics*” Book of Abstracts of the 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation - LUMDETR 2012, Halle (Salle) Germany, 2012, P-Tue-21.
7. Functional materials and nanotechnologies 2012, Riga  
**J. Grube**, G. Doke, M. Voss, A. Sarakovskis, M. Springis „*Concentration Impact on Er<sup>3+</sup> Green Luminescence Decay Kinetics in NaLaF<sub>4</sub>*” Book of Abstracts of the International conference "Functional materials and nanotechnologies" FM&NT-2012, Riga Latvia, 2012, p.203

8. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, 2010, Pecs, Hungary  
**J. Grube**, A. Sarakovskis, G. Doke, M. Springis, „*Er<sup>3+</sup> concentration impact on up-conversion properties of NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>*”, Book of abstracts EURODIM 2010, Budapest, 2010, 194.p.
9. Functional materials and nanotechnologies 2010, Riga  
**J. Grube**, A. Sarakovskis, G. Doke and M. Springis, „*Up-conversion luminescence in erbium and ytterbium doped silicate glass ceramics*”, Functional materials and nanotechnologies 2010, Riga, 2010, 77.p.
10. Advanced materials and technologies 2009, Palanga, Lithuania,  
**J. Grube**, A. Sarakovskis, G. Doke, M. Springis, „*Different energy transfer mechanisms between Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> ions in oxyfluoride glass and glass ceramics*”, Advanced materials and technologies, Kaunas, 2009. 72.p.
11. Developments in optics and communications 2009, Riga  
**J. Grube**, G. Doke, A. Sarakovskis, A. Misnovs, A. Veispals, G. Cikvaidze, M. Springis, „*Up-conversion processes in NaLaF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>*”, Developments in Optics and Communications 2009, Riga, 2008, 60.p.
12. Functional materials and nanotechnologies 2009, Riga  
**J. Grube**, G. Doke, I. Aulika, J. Gabrusenoks, A. Sarakovskis, M. Springis, „*Optical spectroscopy of Er<sup>3+</sup> doped tellurite glasses*”, Functional materials and nanotechnologies 2009, Riga, 2009, 110.p.
13. AOMD6, 2008, Rīga  
**J. Grube**, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, M. Springis, „*Spectral and time-resolved luminescence studies on oxyfluoride glass and glass ceramics containing LaF:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>*”, The 6th International Conference ADVANCED OPTICAL MATERIALS AND DEVICES, Rīga, 2008, 54.p
14. Developments in optics and communications 2008, Rīga  
**J. Grube**, A. Sarakovskis, L. Dimitrocenko, M. Springis, „*Temperature effects in up-conversion processes for erbium – ytterbium doped oxyfluoride silicate glass*”, Developments in Optics and Communications 2008, Riga, 2008, 8.p.

Vairāk kā 15 prezentācijās es esmu minēts kā līdzautors.

## 8.2 Vietējās konferences vai kongresi:

1. CFI Zinātniskā konference, 2014, Rīga  
J. Grūbe, G. Doķe, A. Šarakovskis, M. Sprinģis, DAŽĀDU KRISTĀLISKĀ REŽĢGA VIETU IETEKME UZ  $Er^{3+}$  LUMINISCENCI NaLaF<sub>4</sub> MATRICĀ, LU CFI 30. zinātniskās konferences tēzes, 2014, 9. lpp
2. CFI Zinātniskā konference, 2013, Rīga  
J.Grūbe, A.Šarakovskis, G.Doķe, M.Sprinģis „Ar Tm un Yb aktivēta NaLaF<sub>4</sub> luminescence”, LU CFI 29. zinātniskās konferences tēzes, 2013, 53. lpp
3. CFI Zinātniskā konference, 2012, Rīga  
J.Grūbe, G.Doķe, M.Voss, A.Šarakovskis, M.Sprinģis „Er<sup>3+</sup> Zaļās Luminescences Dzišanas Kinētiku Analīze NaLaF<sub>4</sub> Matricā” LU CFI 28. zinātniskās konferences tēzes, 2012, 32. lpp.
4. 27. CFI Zinātniskā konference, 2011, Rīga  
J.Grūbe, G.Doķe, M.Voss, A.Šarakovskis, M.Sprinģis „Augšup-pārveidotā luminescence NaLaF<sub>4</sub> materiāla ar dažādām Er<sup>3+</sup> koncentrācijām” LU CFI 27. zinātniskās konferences tēzes, 2011, 52. lpp
5. 26. CFI Zinātniskā konference, 2010, Rīga  
J. Grūbe, G. Doķe, A. Šarakovskis, M. Sprinģis, „Dažādi “up-conversion” mehānismi ar Er<sup>3+</sup> joniem aktivētos silikāta stiklā un stikla keramikā”, 26.zinātniskās konferences tēzes, Rīga, 2010, 45.lpp.
6. 25. CFI Zinātniskā konference, 2009, Rīga  
J.Grūbe, A.Šarakovskis, A.Mišņovs, Ā.Veispāls, G. Čikvaidze, M.Sprinģis, „Daudzfotonu ierosinātā luminescence ar Er<sup>3+</sup> aktivētos NaLaF<sub>4</sub> kristāļos”, 25.zinātniskās konferences, veltītas doc. Ludviga Jansona simtgadei, tēzes, Rīga, 2009, 81.lpp.
7. 24. CFI Zinātniskā konference, 2008, Rīga  
J. Grūbe, A. Šarakovskis, L. Dimitročenko, M. Sprinģis, “Ar erbiju un iterbiju aktivēta oksifluorīdu silikāta stikla “up-conversion” procesu temperatūras atkarība”, 24.zinātniskās konferences tēzes, Rīga, 2008, 14.lpp.

Vairāk kā 10 prezentācijās es esmu minēts kā līdzautors.



## 9 Pateicības



EIROPAS SAVIENĪBA



LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE  
ANNO 1919

### IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē». Paldies arī ESF projektam: ESF 2009/0202/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/141 (Nanomateriāli perspektīviem energoefektīviem risinājumiem) un Valsts pētījumu programmai materiālzinātnē IMIS par finansiālo atbalstu.

Liels paldies zinātniskā darba vadītājiem Dr. habil. phys. Mārim Sprinģim un Dr. phys. Anatolijam Šarakovskim par viņu vēlmi pieņemt mani savā kolektīvā, pacietīgi apmācīt darbam ar eksperimentālajām iekārtām un ieguldījumu promocijas darba tapšanā. Liels paldies prof. Dr. phys. Uldim Rogulim par komentāriem un auglīgajām diskusijām.

Paldies LU CFI kolektīvam un īpaši Gunai Doķei, Jeļenai Butikovai, Gunai Krieķei par veiksmīgu sadarbību.

Un visvairāk es vēlos pateikties manai ģimenei: sievai Annai par palīdzību dažādos dzīves brīžos un darba tapšanā, un mazajam dēlam Haraldam, kurš spēja mani atraut no promocijas darba rakstīšanas, lai vienkārši paspēlētos.