



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Guna Krieķe

ERBIJA JONU AUGŠUPPĀRVEIDOTĀ LUMINISCENCE TRĪSKOMPONENTU FLUORĪDU NANOKRISTĀLUS SATUROŠĀ CAURSPĪDĪGĀ STIKLA KERAMIKĀ

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: materiālu fizika

Rīga, 2020

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2015. gada līdz 2020. gadam.

Darba kopsavilkums sastāv no ievada, 3 nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta.

Darba forma: zinātnisko publikāciju kopa fizikas nozarē, materiālu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. phys.* **Anatolijs Šarakovskis**, profesors, Latvijas Universitāte

Darba recenzenti:

1. *Dr. phys.* **Pāvels Onufrijevs**, vadošais pētnieks, Rīgas Tehniskā universitāte;
2. *Dr. habil. phys.* **Ruvins Ferbers**, profesors, Latvijas Universitāte;
3. *Dr. habil. phys.* **Marina Popova**, profesore, Krievijas Zinātņu akadēmija.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2020. gada 4. decembrī Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē plkst. 15.00 Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā Ķengaraga ielā 8, Rīgā.

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

Annija Stūrmane

© Latvijas Universitāte, 2020

© Guna Krieķe, 2020

ISBN 978-9934-18-615-8

ANOTĀCIJA

Šajā pētījumā ar kausējuma dzesēšanas metodi iegūta jauna, caurspīdīga, ar Er^{3+} aktivēta stikla keramika, kas satur NaREF_4 (NaLaF_4 , $\text{Na}(\text{Gd},\text{Lu})\text{F}_4$, NaYF_4 , NaErF_4) un $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ ($\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$) nanokristālus.

Stiklā un stikla keramikā analizēti kristalizācijas procesi un šo materiālu spektroskopiskās īpašības. Salīdzinājumā ar stikla paraugiem, stikla keramikā noteikts līdz pat divām kārtām liels augšpārveidotās luminiscences intensitātes pieaugums, kas saistīts ar Er^{3+} jonu iekļaušanos fluorīdu nanokristālos.

$\text{NaREF}_4:\text{Er}^{3+}$ saturošā stikla keramikā, mainot stikla ķīmisko sastāvu un termiskās apstrādes parametrus, iegūtas divas polimorfās modifikācijas: kubiska NaREF_4 un heksagonāla NaREF_4 kristāliskā fāze. $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošā stikla keramikā termiskās analīzes un mikroskopijas pētījumi liecināja, ka termiskās apstrādes laikā notiek $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ struktūras sakārtošanās. Izmantojot spektroskopiju ar laika izšķirtspēju, šajos materiālos analizētas kristāliskās struktūras izmaiņas, kas apstiprināja kārtība-nekārtība tipa fāžu pāreju no metastabilas kubiskas uz romboedriski deformētu kubisku $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ kristālisko fāzi.

SATURS

| | |
|--|----|
| 1. IEVADS | 5 |
| 1.1. Motivācija | 5 |
| 1.2. Darba mērķis un uzdevumi | 5 |
| 1.3. Zinātniskā novitāte | 5 |
| 1.4. Promocijas darbā iekļauto publikāciju saraksts | 6 |
| 1.5. Dalība konferencēs | 6 |
| 1.6. Autores ieguldījums | 7 |
| 2. LITERATŪRAS APSKATS | 8 |
| 2.1. Augšpārveidotā luminiscence | 8 |
| 2.2. Efektīvas augšpārveidotās luminiscences priekšnosacījumi | 9 |
| 2.3. NaREF ₄ kā matrica augšpārveidotajai luminiscencei | 10 |
| 2.4. Bārija retzemju fluorīdi | 11 |
| 2.5. Caurspīdīga oksifluorīdu stikla keramika | 12 |
| 2.6. Oksifluorīdu stikla keramikas sintēzes metodes | 13 |
| 2.7. Oksifluorīdu stikla keramikas raksturošana | 15 |
| 2.8. Retzemju jonu sadalījums oksifluorīdu stikla keramikā | 17 |
| 2.9. Caurspīdīgas oksifluorīdu stikla keramikas pielietojums | 18 |
| 3. MATERIĀLI UN METODES | 20 |
| 3.1. Materiālu sintēze | 20 |
| 3.2. Materiālu raksturošana | 20 |
| 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA | 21 |
| 4.1. NaREF ₄ saturošas stikla keramikas kristalizācija | 21 |
| 4.2. NaREF ₄ : Er ³⁺ saturošas stikla keramikas spektroskopiskās īpašības | 23 |
| 4.3. Selektīvās ierosmes spektroskopija β-NaREF ₄ saturošā stikla keramikā | 25 |
| 4.4. Bārija retzemju fluorīdus saturoša stikla kristalizācija | 27 |
| 4.5. Ba ²⁺ saturošas stikla keramikas mikrostruktūra | 29 |
| 4.6. Augšpārveidotās luminiscences procesi Ba ₄ RE ₃ F ₁₇ : Er ³⁺ saturošā stikla keramikā | 29 |
| 4.7. Retzemju jonu sadalījums Ba ₄ RE ₃ F ₁₇ saturošā stikla keramikā | 33 |
| 4.8. Er ³⁺ selektīvās ierosmes spektroskopijas Ba ₄ RE ₃ F ₁₇ saturošā stikla keramikā | 36 |
| SECINĀJUMI | 38 |
| AIZSTĀVAMĀS TĒZES | 39 |
| LITERATŪRA | 40 |
| PATEICĪBAS | 49 |

1. IEVADS

1.1. Motivācija

Caurspīdīga oksifluorīdu stikla keramikas ir kompozītmateriāls, kas tipiski satur oksīdu stikla matricā izkliedētus fluorīdu nanokristālus. Pateicoties šo materiālu gaismas caurlaidībai, fluorīdu kristāliskās fāzes zemajai fononu enerģijai, kā arī oksīdu stikliem raksturīgajām ķīmiskajām un mehāniskajām īpašībām, šie materiāli ir piemēroti optiskajiem pielietojumiem [1], [2].

Retzemju (*rare earth*, RE) jons erbijs (Er^{3+}) ir plaši pētīts aktivators infrasarkanā starojuma augšpārveidotajai luminiscencei (upconversion luminescence, UCL). Šī procesa efektivitāti galvenokārt nosaka Er^{3+} sadalījums materiālā un izmantotās vides īpašības [3]. Ar lielu efektivitāti UCL novērojama RE^{3+} saturošos fluorīdos, kam raksturīga laba Er^{3+} šķīdība un zema fononu enerģija, kas uzlabo UCL efektivitāti. Šajā pētījumā stikla keramikā iegūtas un analizētas divu tipu trīskomponentu fluorīdu kristāliskās fāzes, kas izpilda visus efektīvas UCL priekšnosacījumus: heksagonālā NaREF_4 (NaLaF_4 , $\text{Na}(\text{Gd},\text{Lu})\text{F}_4$, NaYF_4 , NaErF_4) un romboedriskā $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ ($\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$).

Galvenā pētījumu motivācija ir jauna, efektīva UCL luminiscenta materiāla – ar Er^{3+} joniem aktivētas stikla keramikas – izveide. Iepriekšējos pētījumos heksagonāls NaREF_4 iegūts tikai La^{3+} un Gd^{3+} saturošos stiklos [4], [5], kā arī līdz šim nav publicēta informācija par $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ veidošanos stikla keramikā.

1.2. Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba galvenais mērķis ir caurspīdīgas, nātrija retzemju fluorīdus un bārija retzemju fluorīdus saturošas, ar erbijs joniem aktivētas stikla keramikas iegūšana, raksturošana un augšpārveidotās luminiscences procesu analīze. Pētījumā izpildīti šādi uzdevumi:

- 1) oksifluorīdu stikla sintēze, izmantojot kausējuma dzesēšanas metodi;
- 2) stikla kristalizācijas procesu raksturošana;
- 3) β - NaREF_4 un $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ nanokristālus saturošas stikla keramikas iegūšana;
- 4) dominējošo augšpārveidotās luminiscences procesu analīze stikla keramikā.

1.3. Zinātniskā novitāte

Šajā pētījumā izgatavoti jauni, caurspīdīga stikla keramikas sastāvi, kas satur kubiska NaLaF_4 , heksagonāla NaYF_4 , NaErF_4 un $\text{Na}(\text{Gd},\text{Lu})\text{F}_4$ ciето

šķīdumu, kubiska un romboedriska $Ba_4RE_3F_{17}$ ($Ba_4Gd_3F_{17}$, $Ba_4Y_3F_{17}$, $Ba_4Yb_3F_{17}$, $Ba_4Lu_3F_{17}$), kā arī tetragonāli deformēta kubiska $NaF-BaF_2-YF_3$ un $NaF-BaF_2-YbF_3$ nanokristālus.

Lai analizētu kristālisko fāžu veidošanos, aktivatoru lokālo apkārtni, kā arī to sadalījumu stiklā un kristāliskajā fāzē, pētījumā veiksmīgi izmantota spektroskopija ar laika izšķirtspēju. Darbā piedāvāta ārējā standarta metode, ko var izmantot kvantitatīvai Er^{3+} koncentrācijas noteikšanai kristāliskajā fāzē.

Pētījumā secināts, ka RE^{3+} iekļaušanās efektivitāte stikla keramikas kristāliskajā fāzē uzlabojas, palielinot RE^{3+} jona rādus.

1.4. Promocijas darbā iekļauto publikāciju saraksts

1. G. Krieke, A. Antuzevis, M. Springis, U. Rogulis, Upconversion luminescence in transparent oxyfluoride glass ceramics containing hexagonal $NaErF_4$, *J. Alloys Compd.* 798 (2019) 326–332.
2. G. Krieke, A. Sarakovskis, M. Springis, Cubic and rhombohedral $Ba_4Lu_3F_{17}:Er^{3+}$ in transparent glass ceramics: Crystallization and upconversion luminescence, *J. Lumin.* 200 (2018) 265–273.
3. G. Krieke, A. Sarakovskis, M. Springis, Ordering of fluorite-type phases in erbium-doped oxyfluoride glass ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 235–243.
4. G. Krieke, A. Sarakovskis, M. Springis, Upconversion luminescence of Er^{3+}/Yb^{3+} and their role in the stabilization of cubic $NaLaF_4$ nanocrystals in transparent oxyfluoride glass ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* (2018) 335–343.
5. G. Krieke, A. Sarakovskis, R. Ignatans, J. Gabrusenoks, Phase transitions and upconversion luminescence in oxyfluoride glass ceramics containing $Ba_4Gd_3F_{17}$ nanocrystals, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1713–1722.
6. G. Krieke, A. Sarakovskis, M. Springis, Upconversion luminescence of a transparent glass ceramics with hexagonal $Na(Gd,Lu)F_4$ nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 952–958.
7. G. Krieke, A. Sarakovskis, Crystallization and upconversion luminescence of distorted fluorite nanocrystals in Ba^{2+} containing oxyfluoride glass ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1715–1722.
8. A. Sarakovskis, G. Krieke, Upconversion luminescence in erbium doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing hexagonal $NaYF_4$ nanocrystals, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3665–3671.

1.5. Dalība konferencēs

1. G. Krieķe, M. Sprinģis, A. Šarakovskis, Augšpārveidotā luminescence nātrija retzemju fluorīdus saturošā oksifluorīdu stikla keramikā, 77. LU Zinātniskā konference, 29. marts, 2019. gads, Rīga, Latvija.

2. G. Krieķe, A. Antuzevičs, M. Sprīngis, U. Rogulis, Augšpārveidotā luminiscence β -NaErF₄ saturošā stikla keramikā, 35. LU CFI Zinātniskā konference, 20–22 Februāris, 2019. gads, Rīga, Latvija.
3. G. Krieķe, A. Šarakovskis, M. Sprīngis, Ordering of fluorite-type phases in oxyfluoride glass ceramics: crystallization and upconversion luminescence Cost Action: TD1401 (FAST) annual meeting, 8–9. marts, 2018. gads, Bukareste, Rumānija.
4. Guna Krieķe, Kristalizācija un erbija jonu luminiscence oksifluorīdu stikla keramikās, 76. LU Zinātniskā konference, 13. aprīlis, 2018. gads, Rīga, Latvija.
5. G. Krieķe, A. Šarakovskis, M. Sprīngis, Kristalizācija un erbija jonu luminiscence Ba₄Lu₃F₁₇ saturošā stikla keramikā, 34. LU CFI Zinātniskā konference, 20–22. februāris, 2018. gads, Rīga, Latvija.
6. G. Krieķe, A. Šarakovskis, R. Ignatāns, J. Gabrusenoks, Phase transition of Ba₄Gd₃F₁₇ nanocrystals in Er³⁺ doped transparent glass ceramics, 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 9–13. jūlijs, 2017. gads, Budapešta, Ungārija.
7. G. Krieķe, A. Šarakovskis, NaLaF₄ kristalizācija ar erbija un iterbija joniem aktivētā stikla oksifluorīdu keramikā, 33. LU CFI Zinātniskā konference, 22–24. februāris, 2017. gads, Rīga, Latvija.
8. G. Krieķe, A. Šarakovskis, M. Sprīngis, The upconversion luminescence of erbium doped glass ceramics with β -NaYF₄ nanocrystals, International Congress on Ceramics, 21–25. augusts, 2016. gads, Drēzdene, Vācija.
9. G. Krieķe, A. Šarakovskis, Erbija jonu augšpārveidotā luminiscence bāriju saturošā oksifluorīdu stikla keramikā, 32. LU CFI Zinātniskā konference, 17–19. februāris, 2016. gads, Rīga, Latvija.

1.6. Autores ieguldījums

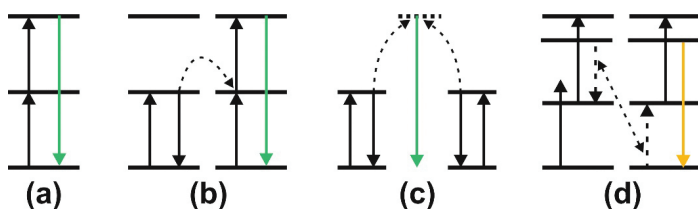
Visi darbā aprakstītie pētījumi ir veikti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā. Autore veikusi materiālu sintēzi un lielāko daļu no materiālu raksturošanai nepieciešamajiem mērījumiem, tai skaitā diferenciāli termiskās analīzes (DTA), rentgenstaru difrakcijas (XRD), skenējošo elektronu mikroskopijas (SEM) un optiskās spektroskopijas mērījumus. Caurejošo elektronu mikroskopijas mērījumus veica Krišjānis Šmits. Mikrokristālisku Ba₄Gd₃F₁₇ un Ba₄Lu₃F₁₇ paraugu Rietveld analīzi veica Reinis Ignatāns. Kubiska un romboedriskā Ba₄Gd₃F₁₇ Ramana spektrus mērija Jevgēņijs Gabrusenoks. Bezizstarojuma pāreju varbūtības aprēķinus β -NaErF₄ saturošā stikla keramikā veica Māris Sprīngis. Eksperimentālo datu analīzi veica autore, sadarbojoties ar visiem zinātnisko rakstu līdzautoriem.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Augšpārveidotā luminiscence

Augšpārveidotā luminiscence (UCL) ir anti-Stoksa process, kurā fotoni ar mazu enerģiju tiek pārveidoti starojumā ar lielāku enerģiju [6]. UCL materiāli tiek plaši pētīti dažādiem perspektīviem pielietojumiem optikā, kā, piemēram, UCL lāzeros [7], [8], trīs dimensiju displejos [9], [10], optiskās atmiņas ierīcēs [11], [12], optiskajos slēdžos [13], saules paneļos [14], optiskajos sensoros [15], [16], aktuatoros [17] un biomedicīnas marķieros [18], [19].

UCL procesiem ir aprakstīti četri galvenie mehānismi: daudzpakāpju ierosināšana, ko nodrošina ierosināta stāvokļa absorbcija, enerģijas pārnese UCL, kooperatīvā UCL starp diviem vai trīs joniem un fononu lavīnas UCL. Šie mehānismi shematiski attēloti 2.1. attēlā.



2.1. attēls. UCL mehānismi: a) ierosināta stāvokļa absorbcija, b) enerģijas pārnese UCL, c) kooperatīvā UCL, d) fononu lavīnas UCL.

Ierosināta stāvokļa absorbcijas gadījumā viens aktivatora jons pakāpeniski absorbē divus vai vairākus fotonus (skatīt. 2.1. a attēlu).

Enerģijas pārnese UCL notiek, ja vairāki aktivatora joni absorbē ierosinošā starojuma fotonus, un enerģija tiek pārnesta no viena jona uz citu, kas veicina aktivatora jonu ierosināšanu augstākos enerģijas līmeņos (skatīt 2.1. b attēlu). Šī procesa efektivitāte ir atkarīga no attālumiem starp aktivatora joniem, ko galvenokārt nosaka to koncentrācija UCL materiālā [20].

Kooperatīvās UCL gadījumā divi aktivatora joni absorbē ierosinošā starojuma fotonus. Abi joni vai nu vienlaicīgi atgriežas pamatstāvoklī, izstarojot vienu fotonu ar dubultotu enerģiju, vai arī ierosina citu jonu uz ierosināto stāvokli, kas ir rezonansē ar dubultotu ierosinošā starojuma enerģiju (skatīt 2.1. c attēlu) [21].

Fononu lavīnas UCL ir samērā netipisks UCL veids, kurā šķērsrelaksācija rada ierosināta stāvokļa absorbciju (skatīt 2.1. d attēlu). Šī mehānisma gadījumā ierosinošā starojuma enerģija nav rezonansē ar pāreju no pamatstāvokļa uz ierosinātajiem stāvokļiem, bet tās enerģija sakrīt ar pāreju starp kādiem no

ierosinātajiem līmeņiem. Enerģijas līmeņu ierosināšana, kas nav rezonanta, rada ierosināta stāvokļa absorbciju un šķērsrelaksāciju, kas nelineāri palielina apdzīvotību starpstāvokļos. Fotonu lavīnas UCL teorētiskie modeļi liecina, ka tā var notikt gadījumos, kad ierosināto stāvokļu šķērsrelaksācijas varbūtība ir lielāka nekā izstarojuma un citu bezizstarojuma pāreju varbūtība [22].

UCL mehānismu iespējams izšķirt, analizējot luminiscences un luminiscences ierosmes spektrus, luminiscences kinētiku un luminiscences intensitātes atkarību no ierosinošā starojuma jaudas. Lielākā UCL efektivitāte līdz šim iegūta enerģijas pārnese UCL gadījumā, kas tipiski rada par pāris kārtām intensīvāku luminiscenci nekā citi mehānismi [6].

2.2. Efektīvas augšupārveidotās luminiscences priekšnosacījumi

UCL procesa efektivitāte atkarīga gan no aktivatora, gan izmantotās matricas īpašībām.

Trisvērtīgie RE joni tiek uzskatīti par piemērotākajiem aktivatoriem UCL procesos, jo tiem raksturīgi vairāki ierosinātie stāvokļi ar līdzīgiem enerģētiskiem attālumiem un ilgi ierosināto stāvokļu dzīves laiki [3]. Augstākā UCL efektivitāte līdz šim iegūta ar erbija joniem (Er^{3+}) aktivētos materiālos, pateicoties līdzīgiem attālumiem starp Er^{3+} enerģijas līmeņiem, kas nodrošina efektīvu tuvā infrasarkanā starojuma (*near-infrared*, NIR) pārveidošanu redzamā UCL [23]. Bieži Er^{3+} aktivēti materiāli tiek deaktivēti ar Yb^{3+} – aktivatoru ar lielu absorbcijas šķērsgriezuma laukumu, kas uzlabo NIR absorbciju, tādejādi palielinot UCL efektivitāti [24].

Tipiskas UCL matricas ir oksīdi, halogenīdi un halkogenīdi. Galvenie priekšnosacījumi matricas izvēlē ir tās zemā fononu enerģija, laba RE^{3+} jonu šķīdība un zema RE^{3+} jonu lokālā simetrija. Liela uzmanība pievērsta fluorīdus saturošām matricām, pateicoties to relatīvi labai termiskajai un ķīmiskajai stabilitātei, kā arī pietiekami zelai fononu enerģijai, kas samazina bezizstarojuma relaksāciju varbūtību [24]. RE^{3+} aktivatora lokālā simetrija nosaka daļēji aizliegto f-f pāreju varbūtību. Tipiskos gadījumos, lai uzlabotu izstarojuma pāreju varbūtību, nepieciešamas RE^{3+} pozīcijas, kam nav inversijas simetrija [3].

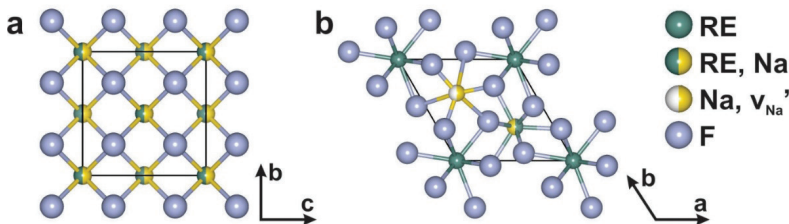
Izvēlētajā matricā nepieciešama laba RE^{3+} jonu šķīdība, ko var nodrošināt, saskaņojot aktivatoru un matricā esošo jonu rādījumus. RE^{3+} šķīdību var nodrošināt, izvēloties homovalentu aizvietošanu RE^{3+} saturošos savienojumos, kā, piemēram, REF_3 un AREF_4 ($\text{A}=\text{Li-K}$), taču iespējams izmantot savienojumus, kuros RE^{3+} joniem nepieciešama heterovalenta aizvietošana, kā piemēram MF_2 ($\text{M}=\text{Ca-Ba}$), kas veido $\text{MF}_2\text{-REF}_3$ cietos šķīdumus [25].

Šis pētījums veltīts UCL procesu pētījumiem trīskomponentu NaREF_4 un $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ saturošos kompozitmateriālos, kas izpilda visus efektīvas UCL priekšnosacījumus.

2.3. NaREF₄ kā matrica augšupārveidotajai luminiscencei

NaREF₄ savienojumi tiek uzskatīti par visefektīvākajām fluorīdu matricām UCL [23], [26].

NaREF₄ raksturīgas divas polimorfās modifikācijas: zemtemperatūras heksagonāla β-NaREF₄ (telpas grupa P6̄) un augsttemperatūras kubiska α-NaREF₄ ar fluorīta tipa struktūru (telpas grupa Fm3̄m). β-NaREF₄ iespējams iegūt visās NaREF₄ sistēmās (La-Lu), savukārt, α-NaREF₄ modifikāciju var iegūt visiem RE, izņemot La un Ce. Kubiskā α-NaREF₄ modifikācija veido cietos šķīdumus ar mainīgu NaF-REF₃ saturu [27]. α-NaREF₄ un β-NaREF₄ elementāršūnas attēlotas 2.2. attēlā.



2.2. attēls. a) α-NaREF₄ un b) β-NaREF₄ kristāliskā struktūra. Atomu koordinātes ņemtas no literatūras avotiem [28], [29].

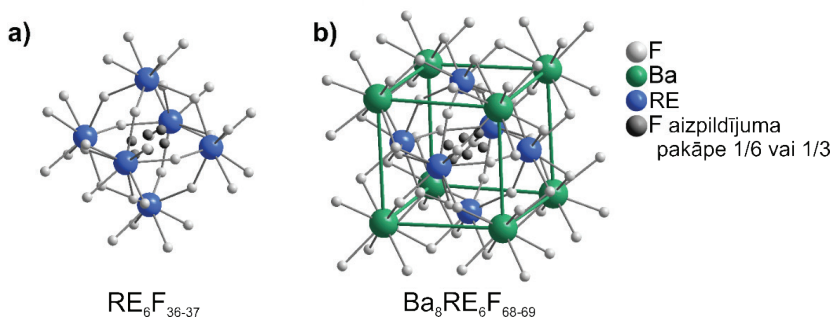
α-NaREF₄ struktūras modeli, kas publicēts [28], visas katjonu pozīcijas ir haotiski aizpildītas ar Na⁺ un RE³⁺ joniem, un to lokālā simetrija ir kubiska (O_h). β-NaREF₄ kristāliskajā struktūrā ir trīs katjonu pozīcijas: viena ir aizpildīta ar RE³⁺ joniem (C_{3h}), otra ir aizpildīta ar RE³⁺ un Na⁺ (C_{3h}) un trešā ir pusaizpildīta ar Na⁺ un vakancēm (C₃) [29]. Saskaņā ar NaREF₄ kristāliskās struktūras modeļiem, β-NaREF₄ raksturīgas RE³⁺ pozīcijas ar zemāku simetriju, kas uzlabo aktivatoru jonu izstarojuma pāreju varbūtību. Aktivētu NaREF₄ kristālu lokālās apkārtnes pētījumi liecina, ka RE³⁺ pozīciju lokālā simetrija abos kristālos ir zemāka, nekā sagaidāms [30], [31], turklāt abu polimorfo modifikāciju fononu enerģija ir zema (<500 cm⁻¹) [32], [33], tādēļ gan α-NaREF₄, gan β-NaREF₄ sagaidāmas labas UCL īpašības. Iepriekšējos pētījumos noteikts, ka heksagonālajā fāzē ir par aptuveni kārtu lielāka UCL efektivitāte salīdzinājumā ar kubisko modifikāciju [34]. Šis efekts tiek saistīts ar plašāku fononu modu sadalījumu kubiskā fāzē, kas rodas haotiska katjonu sadalījuma dēļ [35].

Neskatoties uz β-NaREF₄ izcilajām UCL īpašībām, tā pielietojums optikā ir ierobežots, jo tam raksturīgā inkongruentā kušana un fāžu pāreja uz augsttemperatūras modifikāciju, tādēļ monokristālus iespējams iegūt tikai no nestehiometriskiem kausējumiem, kas ierobežo liela izmēra β-NaREF₄ kristālu audzēšanu [36].

2.4. Bārija retzemju fluorīdi

Kubiski MF_2 : RE^{3+} ($\text{M}=\text{Ca}-\text{Ba}$) ar fluorīta struktūru ir tipiskas matricas optiskiem pielietojumiem. Neskatoties uz heterovalento aizvietošanu, kas nepieciešama, lai aizvietotu M^{2+} pozīcijas ar RE^{3+} joniem, MF_2 savienojumi veido cietos šķīdumu ar visiem RE^{3+} joniem. Diemžēl MF_2 struktūrā RE^{3+} joni veido klasterus, kas veicina šķērsrelaksācijas procesus starp tiem. BaF_2 monokristālos Er^{3+} klasteru veidošanās tika novērota paraugos, kas satur vien 0,05 mol% Er^{3+} [37]. Šādos materiālos šķērsrelaksācijas procesu efektivitāti var samazināt, pievienojot citus RE^{3+} jonus, kā, piemēram, La, Y, Lu, kas palielina attālumu starp aktivatoru joniem.

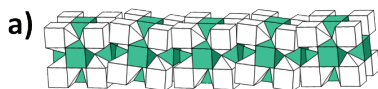
No visiem MF_2 savienojumiem, BaF_2 ir visdaudzsološākā matrica optiskajiem pielietojumiem, jo tai raksturīga zemāka fononu enerģijai (346 cm^{-1}) nekā CaF_2 (484 cm^{-1}) un SrF_2 (397 cm^{-1}) [38], [39]. Šajā pētījumā analizēti ar Er^{3+} aktivēti BaF_2 - REF_3 savienojumi.



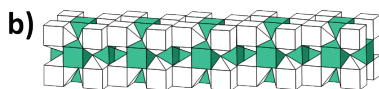
2.3. attēls. BaF_2 - REF_3 savienojumiem raksturīgie klasteri. Attēls pārveidots no [40].

RE^{3+} joni BaF_2 tipiski veido oktaedriskus $\text{RE}_6\text{F}_{36-37}$ klasterus (skatīt 2.3. a attēlu). Šiem klasteriem apkārt koordinēti atstā Ba^{2+} joni, tādējādi iegūstot retzemju jonu oktaedriskus superklasterus $\text{Ba}_8[\text{RE}_6\text{F}_{68-69}]$ (skatīt 2.3. b attēlu) [37]. Šie superklasteri ir strukturāli līdzīgi BaF_2 elementāršūnai, tādēļ tie var iekļauties BaF_2 struktūrā, neradot būtiskas izmaiņas fluorīta kristālrežģī. Šis fakts izskaidro plašus cieto šķīdumu veidošanās apgabalus BaF_2 - REF_3 divkomponentu sistēmās. Īpašs BaF_2 - REF_3 savienojumu gadījums saistīts ar ķīmisko sastāvu $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ ($\text{RE}=\text{Sm}-\text{Lu}$). $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ raksturīga divas polimorfās modifikācijas: metastabila kubiska $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ ar fluorīta tipa struktūru un romboedriski deformēta kubiska $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ [41]. Šī savienojuma struktūra sastāv tikai no $\text{Ba}_8[\text{RE}_6\text{F}_{68-69}]$ superklasteriem, kas ir strikti orientēti romboedriskajā fāzē un haotiski orientēti kubiskajā fāzē [42].

Shematisks superklasteru sadalījuma attēlojums kubiskā un romboedriskā $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ ir redzams 2.4. attēlā.



Metastabils kubisks $Ba_4RE_3F_{17}$



Romboedriski deformēts kubisks $Ba_4RE_3F_{17}$

2.4. attēls. Shematisks superklasteru sadalījuma attēlojums a) metastabilā kubiskā un b) romboedriski deformētā kubiskā $Ba_4RE_3F_{17}$.

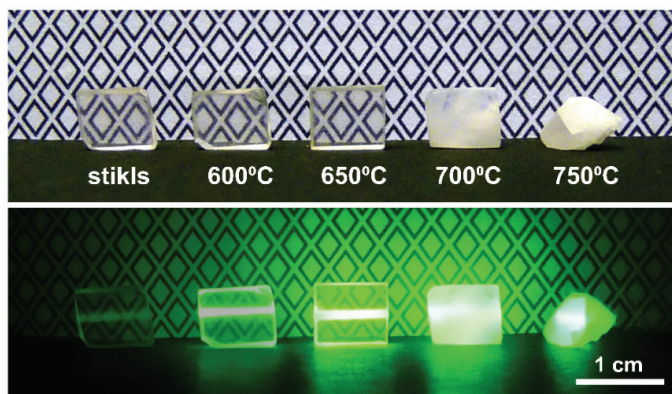
Nesenos pētījumos pierādīts, ka $Ba_4RE_3F_{17}$ savienojumi ir piemērotas matricas UCL procesiem [43]. Līdzīgi kā β -NaREF₄, $Ba_4RE_3F_{17}$ raksturīga inkongruenta kušana [44], kas ierobežo šo fluorīdu praktiskus pielietojumus.

2.5. Caurspīdīga oksifluorīdu stikla keramika

Gan β -NaREF₄, gan $Ba_4RE_3F_{17}$ ir uzskatāmi par piemērotām matricām UCL procesiem, taču no šiem trīskomponentu savienojumiem ir sarežģīti iegūt lielus monokristālus, tādēļ to izmantošana optikā ir ierobežota, it īpaši pielietojumos, kam nepieciešami caurspīdīgi materiāli. Šo trūkumu iespējams novērst, veidojot caurspīdīgus nanokristāliskus kompozītmateriālus.

Viena no piemērotām materiālu klasēm ir caurspīdīga oksifluorīdu stikla keramika – kompozītmateriāls, kas sastāv no fluorīdu nanokristāliem, kas homogēni izkliedēti oksīda stikla matricā. Oksifluorīdu stikla keramika apvieno labākās oksīdu stikliem un fluorīdu kristāliem raksturīgās īpašības, piemēram, oksīdu stikliem raksturīgas labas ķīmiskās un mehāniskās īpašības ar fluorīdu kristāliem raksturīgo luminiscences efektivitāti. Turklāt, kontrolējot nanokristālu izmēru, iespējams nodrošināt šo materiālu caurspīdīgumu.

Nanokristālu izmērs ietekmē šo nanokompozītu spektroskopiskās īpašības. Lielākos kristālos samazinās luminiscences dzēšana uz kristālu virsmas, tādējādi uzlabojot UCL efektivitāti, taču nanokristāli, kas ir lielāki par 50–100 nm, rada gaismas izkliedi. Optimāli termiskās apstrādes apstākļi ir viens no noteicošajiem parametriem, izgatavojot caurspīdīgu stikla keramiku ar piemērotām spektroskopiskajām īpašībām [45]. 2.5. attēlā redzamas stikla un dažādās temperatūrās apstrādātas stikla keramikas fotogrāfijas.



2.5. attēls Ar Er^{3+} aktivēta stikla un stikla keramikas fotogrāfija. Paraugi fotografēti apgaismotā telpā (augšējais attēls) un ierosinot ar 975 nm lāzera starojumu (apakšējais attēls). Attēls pārveidots no [46].

Oksifluorīdu stikla keramikā iespējams iegūt gan vienkāršus, gan saliktus fluorīdus, tai skaitā sārmu metālu fluorīdus (MF_2 , $\text{M}=\text{Mg}-\text{Ba}$), retzemju fluorīdus (REF_3 , kur $\text{RE}=\text{La}-\text{Lu}$), dažu sārmu metālus saturošus retzemju fluorīdus (LiYF_4 , NaREF_4 , $\text{KRE}_x\text{F}_{3x+1}$), kā arī fluorīta tipa MF_2 - REF_3 cietos šķīdumus [1], [47]. Neskatoties uz β - NaREF_4 izcilajām spektroskopiskajām īpašībām, pirms šo tēžu izstrādāšanas lielākā daļa pētījumu bija veltīti α - NaREF_4 saturošas stikla keramikas pētījumiem, turklāt heksagonālā fāze veiksmīgi bija iegūta tikai NaLaF_4 un NaGdF_4 saturošās sistēmās [48], [49]. Stikla keramikā iepriekš netika identificēts neviens MF_2 - REF_3 savienojums ar deformētu fluorīta tipa struktūru. Šajā pētījumā izstrādāta un raksturota jauna sastāva stikla keramika, kurā iespējams iegūt β - NaREF_4 un $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ kristāliskās fāzes.

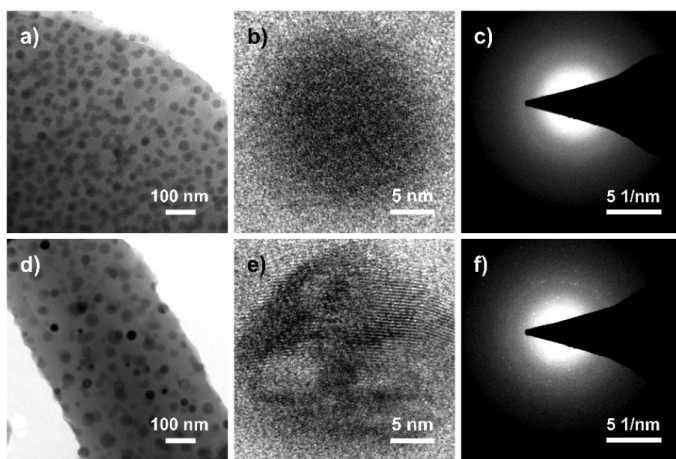
2.6. Oksifluorīdu stikla keramikas sintēzes metodes

Oksifluorīdu stikla keramiku tipiskos gadījumos izgatavo, izmantojot kausējuma dzesēšanas vai sola-gēla metodi. Pēc tam iegūtie materiāli tiek termiski apstrādāti, tādējādi veicinot fluorīdu nanokristālu veidošanos.

Kausējuma dzesēšanas metodē izejmateriāli tiek izkausēti un iegūtais stikla kausējuma tiek strauji dzesēts. Stikla keramiku iegūst termiski apstrādājot iegūto stiklu. Kristālu izmēru, formu un daudzumu nosaka kristalizācijas dīgļu veidošanās un kristālu augšanas ātrums, kas ir atkarīgi no termiskās apstrādes parametriem un stikla ķīmiskā sastāva. Kausējuma dzesēšanas metodei ir divi galvenie trūkumi: kausēšanas laikā notiek stikla ķīmiskā sastāva izmaiņas un iespējama amorfo fāžu separācija [1].

Kausējuma dzesēšana parasti tiek veikta gaisā. Augstās temperatūrās fluorīdu savienojumi nav stabili. Tie var sadalīties, reaģēt ar mitrumu vai iztvaikot no kausējuma [50]–[52], tādējādi radot izmaiņas stikla ķīmiskajā sastāvā. Fluora zudumi ir atkarīgi no stikla ķīmiskā sastāva un kausēšanas apstākļiem, un tie var sasniegt līdz pat 50 mol% [53].

Oksīdiem un fluorīdiem ir ierobežotā savstarpējā šķīdība, tādēļ ar kausējuma dzesēšanas metodi iegūtā oksifluorīdu stiklā bieži novērojama fāžu separācija. Tā var palielināt gaismas izkliedi [54], taču nanoizmēra fāžu separācijas ieslēgumi var arī kalpot kā kristalizācijas dīgli, lai iegūtu caurspīdīgu oksifluorīdu stikla keramiku [55]. 2.6. attēlā redzama ar kausējuma dzesēšanas metodi iegūta stikla un NaLaF₄ nanokristālus saturošas stikla keramikas mikrostruktūra.



2.6. attēls. (a, b, d, e) TEM mikrofotogrāfijas un (c, f) elektronu difrakcijas ainas (a–c) ar kausējuma dzesēšanas metodi iegūtam oksifluorīdu stiklam un (d–f) NaLaF₄ nanokristālus saturošai stikla keramikai [56].

Gan stikls, gan stikla keramika satur līdzīgas sfēriskas daļiņas, kas izkliedētas stikla matricā, taču augstas izšķirtspējas mikrofotogrāfijas (skatīt 2.6. attēla b, e) un elektronu difrakcijas ainas (skatīt 2.6. attēla c, f) liecina, ka stiklā daļiņas ir amorfas, bet stikla keramikā – kristāliskas.

Kausējuma dzesēšanas metode ir piemērota, liela izmēra materiālu izgatavošanai, taču, lai nodrošinātu atkārtojamus rezultātus, nepieciešama precīza ķīmiskā sastāva un kausēšanas apstākļu kontrole.

Alternatīva pieeja oksifluorīdu stikla keramikas iegūšanai ir sola-gēla metode. Tā ir šķidrās vides metode, kurā notiek metālorganisko savienojumu vai sāļu hidrolīze un polikondensācija. Šajā procesā iegūtie gēli tiek žāvēti un termiski apstrādāti [57]. Galvenā sola-gēla metodes priekšrocība ir zemāka termiskās apstrādes temperatūra, kas būtiski samazina fluora zudumus stiklā. Turklāt ar šo

metodi iespējams izgatavot stikla keramikas paraugus ar tādu sastāvu, kādu nav iespējams iegūt, izmantojot kausējuma dzesēšanas metodi, kā, piemēram, stikla keramiku ar augstu SiO₂ saturu [1]. Diemžēl izmantojot sola-gēla metodi, bieži vien ir sarežģīti novērst organisku piemaisījumu un hidroksil grupu klātbūtni, kas pasliktina stikla keramikas spektroskopiskās īpašības [45], [58].

Sola-gēla metode ir piemērota pārklājumu un plāno slāņu veidošanai, bet tā nav piemērota liela izmēra materiālu iegūšanai, jo gēli mēdz plaisāt žūšanas laikā [59].

Šajā pētījumā stikla keramikas iegūšanai izmantota kausējuma dzesēšanas metode. Lai novērstu būtiskus fluora zudumus, stikls tika kausēts noslēgtos tiģeļos, izmantojot strauju uzkaršēšanas ātrumu un īsu kausēšanas laiku (30 min). Liela apjoma fāžu separācija tika novērsta, mainot fluora saturu stiklā.

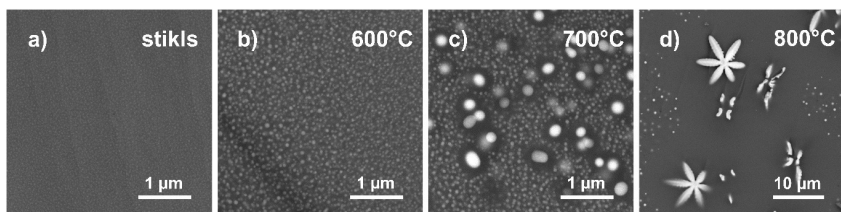
2.7. Oksifluorīdu stikla keramikas raksturošana

Lai kvantitatīvi noteiktu stikla ķīmisko sastāvu, tradicionāli tiek izmantotas šķidrums analīzes metodes [60], kas var tikt izmantotas arī oksifluorīdu stikliem, tai skaitā fluora satura noteikšanai [61]. Šīs metodes ir destruktīvas, tādēļ biežāk tiek izmantotas citas metodes, kā, piemēram, rentgenstaru fluorescences un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija [62], [63].

Stikla raksturīgās temperatūras, kā stiklošanās un kristalizācija, tipiski tiek noteiktas, izmantojot diferenciāli termisko analīzi un diferenciālo skenējošo kalorimetriju. Šīs metodes var izmantot arī, lai analizētu kristalizācijas mehānismu, aktivācijas enerģiju un kristālu formu [64].

Lai noteiktu kristāliskās fāzes, galvenokārt tiek izmantota rentgenstaru difrakcija, ko var arī lietot kristālu izmēra [65] un kristāliskās fāzes daudzuma noteikšanai [66]. Oksifluorīdu stikla keramika sastāv no daudziem komponentiem, un tā var saturēt vairākus savienojumus ar līdzīgu struktūru, tādēļ fāžu identificēšanai nevajadzētu izmantot tikai rentgenstaru difrakcijas datus [1].

Elektronu mikroskopija ir informatīva metode, kas ļauj novērot kristālisko savienojumu izmēru un morfoloģiju. Tā ir neaizvietoājama metode stikla kristalizācijas procesu pētījumiem [67]. 2.7. attēlā redzams piemērs: oksifluorīdu stikla morfoloģijas izmaiņas kristalizācijas laikā.



2.7. attēls. SEM mikrofotogrāfijas a) stiklam, kam ir fāžu separācija, un (f-h) stikla keramikai, kas karsēta 600–800 °C (attēls pārveidots no [68]).

Izmaiņas daļiņu izmērā un formā liecina par kristālītu augšanu. Stikla keramikā, kas karsēta 800 °C, kristāliskajai fāzei raksturīga sniegpārslīņu formas morfoloģija, kas saistīta ar heksagonāla LaF₃ veidošanos [68].

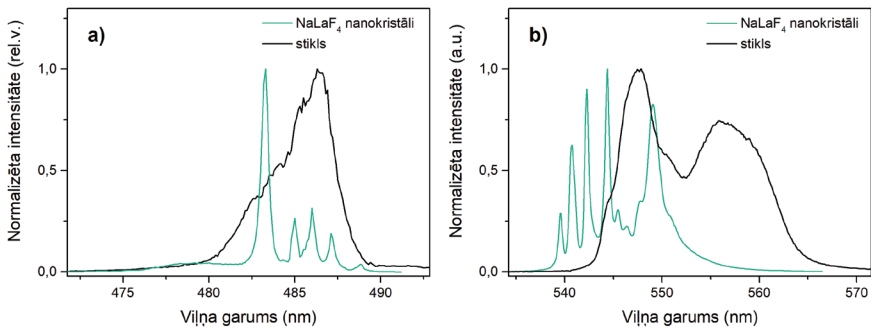
Tipiskas oksifluorīdu stikla keramikas spektroskopiskās raksturošanas metodes ir svārstību spektroskopijas metodes (infrasarkanā un Ramana spektroskopija), absorbcijas spektroskopija un luminiscences spektroskopija.

Svārstību spektroskopijas metodes plaši lieto, lai analizētu stikla struktūru un ķīmiskās saites [69]. Šīs metodes ir arī veiksmīgi izmantotas oksifluorīdu stikla keramikas pētījumos, lai identificētu kristāliskās fāzes un noteiktu kristālītu izmēru [70], [71].

Absorbcijas spektroskopijas metodes ir noderīgas, lai identificētu piemaisījumus, noteiktu optiskos zudumus un aprēķinātu absorbcijas šķērsriezuma laukumu [72]. Absorbcijas datus var izmantot Judd-Ofelt teorijas aprēķiniem, kas ir veiksmīgi izmantoti stikla keramikā, lai noteiktu aktivatoru jonu oscilatoru stiprumu, izstarojuma pāreju varbūtību un katras pārejas relatīvo ieguldījumu izstarojuma pārejās [73].

Luminiscence spektroskopiju izmanto, lai raksturotu dažādas spektroskopiskās īpašības, kā, piemēram, luminiscences kvantu iznākumu, ierosināto stāvokļu dzīveslaiku, izstarojuma un bezizstarojuma procesu dinamiku [72]. Aktivatora jona spektroskopiskās īpašības ietekmē izmantotā matrica, tādēļ tie var tikt izmantoti kā zondes, lai analizētu punktveida defektus, to agregātus un aktivatoru lokālo apkārtni [74], [75]. Oksifluorīdu stikla keramikā tādu spektroskopisko īpašību, kā ierosinātā stāvokļa dzīveslaika un luminiscences joslu platuma, izmaiņas ir veiksmīgi izmantotas, lai analizētu kristalizācijas procesus [76], [77].

2.8. attēlā redzams salīdzinājums Er³⁺ jonu luminiscences ierosmes un luminiscences spektriem NaLaF₄ saturošas stikla keramikas amorfajā un kristāliskajā fāzē.



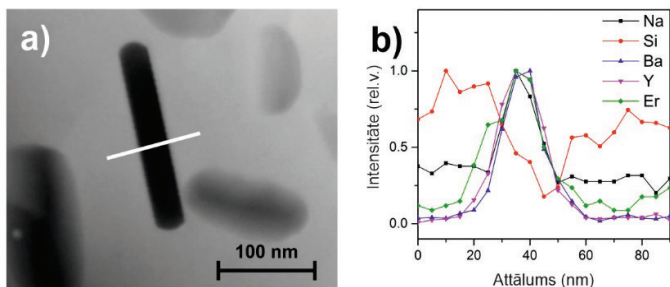
2.8. attēls. a) luminiscences ierosmes un b) luminiscences spektri Er³⁺ joniem NaLaF₄ saturošas stikla keramikas amorfajā un kristāliskajā fāzē (attēls pārveidots no [68]).

Amorfajā fāzē novērotas platas Er^{3+} luminiscences ierosmes un luminiscences joslas, ko rada haotisks Er^{3+} sadalījums stikla tīklā. Kristāliskajai fāzei nosakāmas šauras un asas luminiscences joslas, kas saistāmas ar stingri noteiktu Er^{3+} izvietojumu NaLaF_4 kristālrežģī. [68]. Luminiscences spektru pētījumi stikla keramikā var dod svarīgu informāciju par aktivatora jonu sadalījumu, taču viens no lielākajiem izaicinājumiem ir kvantitatīvs aktivatoru jonu sadalījuma novērtējums oksifluorīdu stikla keramikas kristāliskajā fāzē un stiklā.

2.8. Retzemju jonu sadalījums oksifluorīdu stikla keramikā

Oksifluorīdu stikla keramikā retzemju joni var atrasties gan stiklā, gan kristāliskajā fāzē. Izmantojot masu spektrometrijas metodes, veikti ķīmiskā sastāva pētījumi oksifluorīdu kausējumos, kam ir fāžu separācija. Tie liecina, ka RE^{3+} joni galvenokārt koncentrējas fluoru saturošajās fāzēs [78], un līdzīga sakarība novērota oksifluorīdu stikla keramikā. 2.9. attēlā redzams piemērs elementu sadalījumam $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ saturošas stikla keramikas amorfajā fāzē un $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ nanokristālā.

Literatūrā piedāvātas vairākas metodes RE jonu sadalījuma noteikšanai. Ķīmiskais sastāvs ir analizēts, izmantojot enerģijas dispersijas rentgenstaru spektroskopijas datus [80], [81], analizējot ķīmisko sastāvu nanokristāliem, kas izdalīti no stikla matricas [82], izmantojot XRD datus [83], elektronu paramagnētiskās rezonansi [76], absorbcijas spektrus [84], luminiscences kinētiku [85] un luminiscences ierosmes spektrus [86]. XRD un no stikla atdalītu nanokristālu ķīmiskā sastāva analīze nodrošina augstāko precizitāti, taču šīs metodes nav piemērotas visiem oksifluorīdu stikla keramikas materiāliem. Starpplakņu atdaluma izmaiņu noteikšanu no XRD datiem nevar izmantot materiāliem, kam aktivatora un matricas jonu rādiusi maz atšķiras, kā, piemēram, NaYF_4 : Er^{3+} , savukārt ķīmiska stikla šķīdināšana var izraisīt stiklā esošo RE^{3+} jonu nogulsēšanos RE fluorīdu veidā, tādējādi radot izmaiņas fluorīdu ķīmiskajā sastāvā.



2.9. attēls. a) TEM mikrofotogrāfija un b) elementu sadalījums ar Er^{3+} aktivētā oksifluorīdu stikla keramikā, kas satur $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ nanokristālus (attēls pārveidots no [79], baltā linija norāda skenēto apgabalu).

Aktivatoru koncentrācija kristāliskajā fāzē ir noteicošs parametrs efektīvai UCL. Ar Er^{3+} aktivētos materiālos luminiscences joslu relatīvā intensitāte un ierosināto stāvokļu dzīves laiks ir atkarīgi no Er^{3+} koncentrācijas [87]. Šo efektu iespējams izmantot kvantitatīvai Er^{3+} koncentrācijas noteikšanai. Šajā pētījumā piedāvāta ārējā standarta metode: spektroskopisko īpašību salīdzinājums Er^{3+} joniem stikla keramikā un ar Er^{3+} aktivētiem mikrokristāliskiem paraugiem.

2.9. Caurspīdīgas oksifluorīdu stikla keramikas pielietojums

Oksifluorīdu stikla keramikas izcilā luminiscences efektivitāte un laba gaismas caurlaidība ļauj šos nanomateriālus izmantot dažādos pielietojumos optikā.

Pašlaik oksifluorīdu stikla keramika ir komerciāli pieejama caurspīdīgos vizualizatoros, kas paredzēti infrasarkano lāzera starojuma detektēšanai [88], [89], bet šie materiāli ir arī plaši pētīti daudzveidīgiem pielietojumiem sensoros un fotonikas ierīcēs.

Pateicoties stikla matricas īpatnībām, oksifluorīdu stikla keramiku iespējams izgatavot kā šķiedras. Šādām šķiedrām ir ievērojami lielāka luminiscences efektivitāte salīdzinājumā ar stikliem, un tās ir perspektīvi materiāli šķiedru lāzeļiem un signālu pastiprinātājiem [90], [91]. Stiklu iespējams arī selektīvi kristalizēt, to lokāli uzkaršējot ar lāzera starojumu, kas ir piemērota metode, lai izgatavotu difrakcijas režģus un viļņvadus [92]. Izmantojot šo metodi, oksifluorīdu stiklā iespējams iegūt gan apgabalus ar haotiski orientētiem kristāļiem [93], gan arī strikti orientētus monokristāļus [94].

Pēdējā laikā liela uzmanība pievērsta stikla keramikas izmantošanai optiskajos temperatūras sensoros. Pastāv vairāki iespējamie optisko temperatūras sensoru veidi, bet labākie rezultāti sasniegti sensoriem, kas nosaka luminiscences dzīves laika vai luminiscences joslu relatīvās intensitātes izmaiņas termiski apdzīvotiem līmeņiem. Šim pielietojumam aktīvi pētīti ar Er^{3+} aktivēti oksifluorīdu stikla keramikas materiāli, jo tiem raksturīga ${}^2\text{H}_{11/2}$ ierosinātā līmeņa termiskas apdzīvotības izmaiņām no ${}^4\text{S}_{3/2}$ ierosinātā līmeņa, kas rada šo divu joslu intensitāšu attiecības izmaiņas [95].

Oksifluorīdu stikla keramika ir pētīta kā perspektīva scintilatoru materiālu klase rentgenstaru detektēšanai [96], [97]. Nesen $\text{Na}_5\text{Gd}_3\text{F}_{32}:\text{Tb}^{3+}$ saturošā stikla keramikā iegūta izcila luminiscences efektivitāte, kas ir lielāka, nekā komerciāliem scintilatoru kristāļiem [98]. Šiem materiāļiem raksturīga radiācijas defektu veidošanās stikla matricā [99]. Lai oksifluorīdu stikla keramikas materiālus izmantotu kā scintilatorus, radiācijas izturību iespējams uzlabot, pievienojot piemērotus aktivatoru jonus [100], taču defektu veidošanās oksifluorīdu stikla keramikā ir arī izmantota, lai iegūtu atgriezeniskus augstas jaudas radiācijas dozimetrus [101].

Oksifluorīdu stikla keramika atzīta kā piemērota materiālu grupa cietvielu optiskai kriogēnai dzesēšanai, kurā makroskopisks objekts tiek atdzesēts, izmantojot anti-Stoksa luminiscenci [102]. Optisko kriogēno dzesētāju galvenās priekšrocības ir kompakts dizains un laba atkārtojamība bez vibrācijām, kustīgām detaļām un šķidriem dzesētājiem [102] un pašlaik šādā procesā izdevies realizēt atdzesēšanu no istabas temperatūras līdz 91 K [94]. Kriogēnā dzesēšana ir pētīta ar Tm^{3+} un Yb^{3+} aktivētos caurspīdīgos materiālos, tai skaitā stikla keramikā [103], [104].

Ievērojamas pūles ir arī veltītas stikla keramikas izpētei fotoelektriskiem pielietojumiem. Oksifluorīda stikla keramikas pārklājumi var uzlabot silīcija saules elementu infrasarkano absorbciju, pārveidojot infrasarkano starojumu redzamajā UCL [2]. Diemžēl šādu saules bateriju efektivitātes uzlabojumi ir mazāki par 2% [105], un tas galvenokārt ir saistīts ar trīsvērtīgo lantanīdu jonu šaurām absorbcijas joslām un zemu absorbcijas šķērsgriezuma laukumu [14].

Citi potenciālie pielietojumi ir luminiscenti materiāli baltās gaismas diodēm [106] un UCL apgaismes ierīcēm [107], optiskie slēdži ar maināmu gaismas caurlaidību [108], trīs dimensiju displeji [9] un UCL materiāli fotokatalīzei [109].

3. MATERIĀLI UN METODES

3.1. Materiālu sintēze

Oksifluorīdu stikla keramika izgatavota, termiski apstrādājot oksifluorīdu stiklu, kas iegūts, izmantojot kausējuma dzesēšanas metodi. Stikls ar pamatsastāvu $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}-\text{REF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ un $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaF}_2-\text{REF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ tika izgatavots no augstas tīrības oksīdiem, fluorīdiem un karbonātiem. Stikls kausēts noslēgtos korunda tīģeļos 1500 °C 30 min un dzesēts, kausējumu lejojot nerūsējošā tērauda veidnēs. Oksifluorīda stikla keramika tika iegūta, stiklu termiski apstrādājot izotermiskos apstākļos.

Lai salīdzinātu spektroskopiskās īpašības, pētījumā tika izgatavoti mikrokristāliski fluorīdi, izmantojot nogulsnešanas metodi, hidrotermisko sintēzi un termisko apstrādi F_2/He un Ar atmosfērā.

3.2. Materiālu raksturošana

Stikla termiskās īpašības tika analizētas, izmantojot diferenciāli termisko analīzi (DTA). Mērījumi tika veikti ar diferenciāli termisko analizatoru (Shimadzu Corp. DTG-60), izmantojot 10 K/min karsēšanas ātrumu un Al_2O_3 kā references materiālu.

Kristāliskās fāzes iezīmējumos un stikla keramikā tika analizētas, izmantojot rentgenstaru difrakcijas datus (*X-ray diffraction*, XRD). Mērījumos izmantoti PANalytical X'Pert Pro (Cu K_α lampa, 40 kV un 30 mA) un Rigaku MinFlex (Cu K_α lampa, 40 kV un 15 mA) difraktometri. Atomu koordinātes $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ savienojumiem tika aprēķinātas ar Rietveld metodi, izmantojot Profex programmatūru [110]. Kristālu struktūras vizualizācijai izmantota programmatūra Vesta [111].

Stikla keramikas mikrostruktūra tika analizēta ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) Tescan Lyra un caurstarojošo elektronu mikroskopu (*transmission electron microscope*, TEM) Tecnai G2 F20.

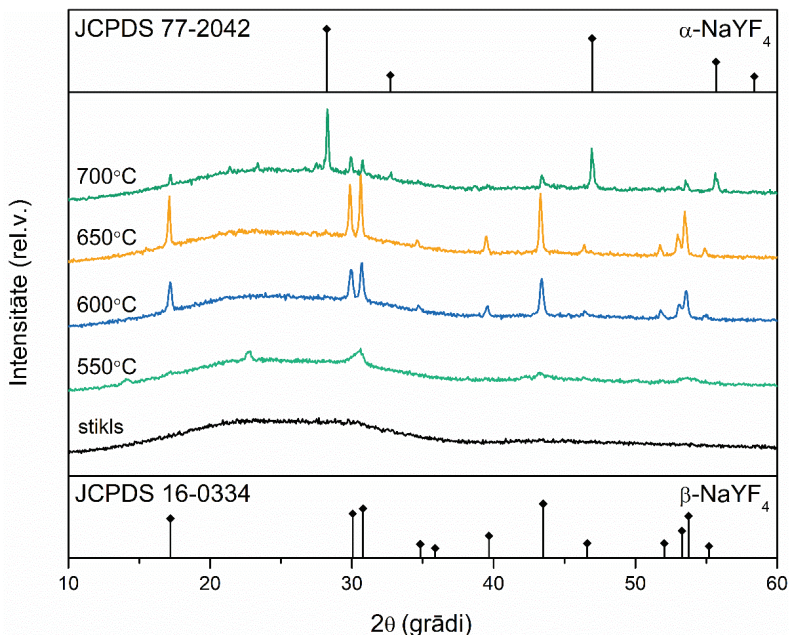
Ramana spektri mērīti, izmantojot 1403 Spex-Ramalog spektrometru un fotonu skaitīšanas sistēmu.

Luminiscence ierosināta ar pārskaņojamu cietvielu impulsu lāzeri Ekspla NT342/3UV un nepārtrauktas darbības lāzerdiode ar kontrolējamu temperatūru. Luminiscences signāls tika detektēts ar Andor SR-303i-B spektrometru, kas aprīkots ar Andor DU-401-BV, iSTAR DH734 un DU490A CCD kamerām. Luminiscences kinētika tika mērīta, izmantojot fotoelektronu daudzkārtotāju un digitālu osciloskopu Tektronix TDS 684A. Zemo temperatūru mērījumiem izmantots Advanced Research Systems DE202 N He kriostats.

4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

4.1. NaREF₄ saturošas stikla keramikas kristalizācija

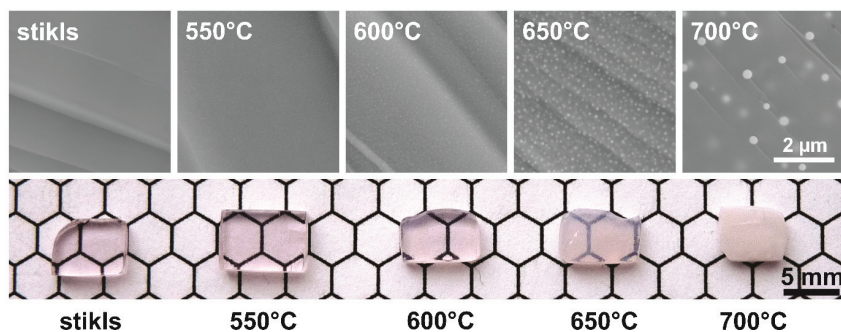
Na₂O-NaF-REF₃-Al₂O₃-SiO₂ sastāva stiklos pēc piemērotas termiskās apstrādes ir iespējams iegūt β-NaREF₄ kristālus. Tipiskas stikla un stikla keramikas difraktogrammas redzamas 4.1. attēlā.



4.1. attēls. XRD aina Na₂O-NaF-YF₃-Al₂O₃-SiO₂: Er³⁺ stiklam un stikla keramikai, kas karsēta 2 h 550–700 °C.

Sintezētais stikls bija rentgenamorfis. Na₂O-NaF-YF₃-Al₂O₃-SiO₂: Er³⁺ stikla termiska apstrāde nodrošināja kristālisko fāžu veidošanos. Termiskā apstrāde temperatūrā, kas tuva stiklošanās temperatūrai, veicināja metastabilas fāzes ar nezināmu kristālisko struktūru veidošanos. Šāda kristāliskā fāze ir iepriekš novērota strauji dzesētos NaF-YF₃ divkomponentu sistēmas maisījumos [112]. Karsēšanas temperatūras palielināšana līdz 600 °C veicināja β-NaYF₄ kristalizāciju. Termiskā apstrāde temperatūrā, kas augstāka par β-NaYF₄ fāzes pārejas temperatūru, izraisīja augsttemperatūras polimorfās modifikācijas α-NaYF₄ kristalizāciju.

Stikla un $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas mikrostruktūra un fotogrāfija redzamas 4.2. attēlā.



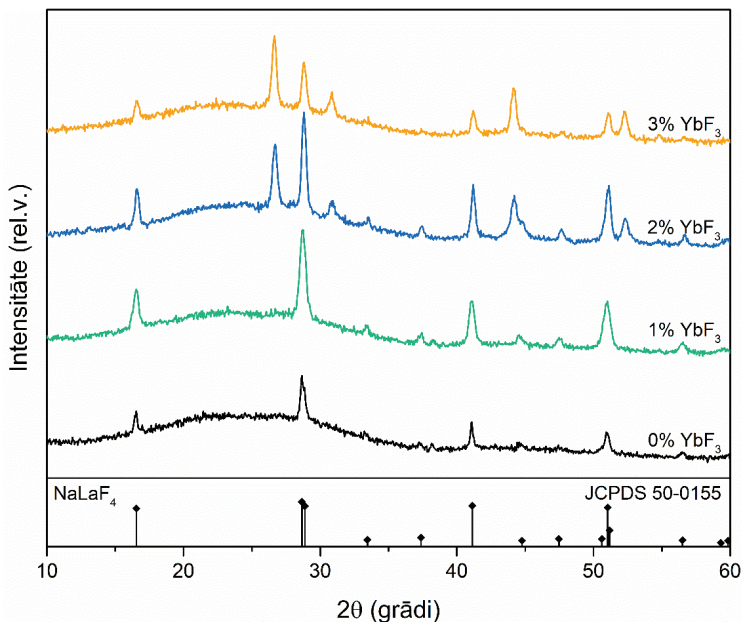
4.2. attēls. Stikla un $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas, kas karsēta 2 h 550–700 °C, SEM mikrofotogrāfija (augšējais attēls) un fotogrāfija (apakšējais attēls).

Stiklā netika novēroti mikroheterogēni ieslēgumi, kas apstiprināja stikla amorfo dabu. Termiskā apstrāde veicināja sfērisku, homogēni izkliedētu daļiņu veidošanos stikla matricā. Daļiņu gaišā nokrāsa liecina, ka tajās koncentrēti smago elementu joni (RE^{3+} joni). TEM pētījumi nanokristāliskā stikla keramikā liecināja, ka sfēriskās daļiņas pārsvarā ir $\beta\text{-NaREF}_4$ monokristāli. Termiskā apstrāde augstākās temperatūrās veicināja daļiņu augšanu, bet kristalītu daudzums samazinājās. Šo efektu skaidro kristalizācijas dīglu veidošanās ātruma samazinājums augstākā termiskās apstrādes temperatūrā. Daļiņu izmēra pieaugums pakāpeniski palielināja gaismas izkliedi, tādējādi samazinot caurspīdīgumu (skatīt 4.2. attēlu). Optiskajiem pielietojumiem nepieciešami pēc iespējas lielāki kristāli, jo tiem samazinās bezizstarojuma procesu efektivitāte uz kristālu virsmas. Lai izgatavotu caurspīdīgu $\beta\text{-NaREF}_4:\text{Er}^{3+}$ saturošu stikla keramiku, kā piemērota termiskā apstrāde tika izvēlēta karsēšana 1–2 h 600 °C.

Kristālisko fāžu veidošanās $\text{Na}_2\text{O-NaF-REF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sastāva stikla keramikā bija atkarīga gan no retzemju jona, gan tā daudzuma izejmateriālā. Darbā analizēta fāžu veidošanās divās cieto šķīdumu sistēmās: $\text{Na(La,Yb)F}_4:\text{Er}^{3+}$ un $\text{Na(Gd,Lu)F}_4:\text{Er}^{3+}$. Abās sistēmās lantanīdu ar mazu jonu rādusu (Yb, Lu) pievienošana veicināja kubiskas $\alpha\text{-NaREF}_4$ fāzes veidošanos. Šo efektu var saistīt ar plašāku kubiskās fāzes cieto šķīdumu sastāva variāciju un zemāku heksagonālās fāzes termisko stabilitāti šajās sistēmās. Kubisko fāzi izdevās negaidīti efektīvi stabilizēt arī lantanu saturošā sistēmā, kurā iepriekš izdevies iegūt tikai heksagonālu NaLaF_4 .

4.3. attēlā redzami XRD dati $19\text{Na}_2\text{O-3NaF-5LaF}_3\text{-6Al}_2\text{O}_3\text{-67SiO}_2$: 1 mol% ErF_3 , 0–3 mol% YbF_3 stikla keramikai ar dažādu Yb^{3+} saturu.

Stiklā, kas satur tikai LaF_3 , iespējams iegūt heksagonālu NaLaF_4 , taču YbF_3 pievienošana veicināja fāžu separāciju un kubiskas fluorīta tipa fāzes veidošanos. Līdzīgos lantānu saturošos oksifluorīdu stiklos noteikts izostrukturāls fluorīta tipa savienojums LaOF , taču šajā darbā, salīdzinot spektroskopiskās īpašības visām LaOF polimorfajām modifikācijām un $\alpha\text{-NaYF}_4$ ar stikla keramiku, noteikts, ka iegūtais savienojums tik tiešām ir ar Yb^{3+} stabilizēts NaLaF_4 , kas līdz šim ir iegūts tikai oksifluorīdu stikla keramikā.



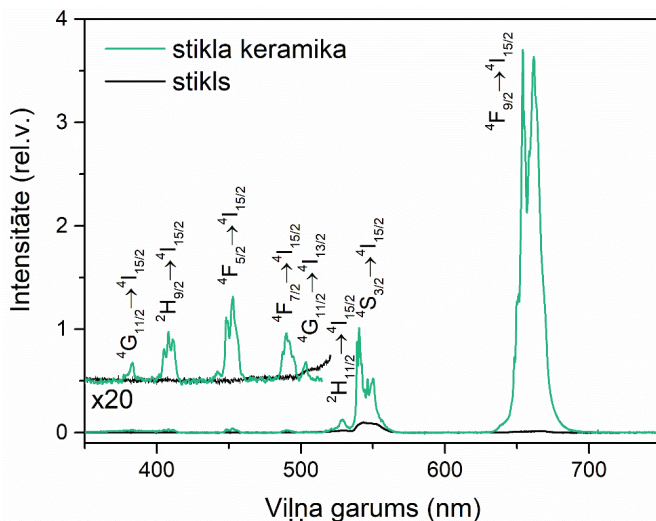
4.3. attēls. XRD dati stikla keramikai $19\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{NaF}\cdot 5\text{LaF}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 67\text{SiO}_2$; 1 mol% ErF_3 , 0–3 mol% YbF_3 , kas karsēta 2 h $600\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2. NaREF_4 : Er^{3+} saturošas stikla keramikas spektroskopiskās īpašības

$\beta\text{-NaREF}_4$ saturošā stikla keramikā noteikta intensīva UCL. 4.4. attēlā redzami UCL spektri stiklam un $\beta\text{-NaErF}_4$ saturošai stikla keramikai.

Stikla UCL spektrs sastāv no platām luminiscences joslām, kas raksturīgas Er^{3+} joniem amorfā apkārtņē. Stikla keramikā noteiktas šauras luminiscences joslas, kas raksturīgas kristāliskai videi. Šis izmaiņas norāda, ka Er^{3+} joni ir iekļāvušies fluorīdu nanokristālos. Visos NaREF_4 saturošos stikla keramikas paraugos bija nosakāmas ne tikai luminiscences joslas, kas raksturīgas divu

fotonu UCL procesiem (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ un ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), bet arī luminescences joslas, kas saistāmas ar trīs fotonu UCL. Trīs fotonu UCL stikla keramikā liecina par ievērojamu daudzfononu relaksācijas procesu ātruma samazinājumu salīdzinājumā ar stiklu. Turklāt stikla keramikas UCL intensitāte bija līdz pat divām kārtām lielāka nekā stiklam. Abi šie efekti ir skaidrojami ar Er^{3+} jonu iekļaušanos fluorīdu kristālos, kam raksturīga zema fononu enerģija, un tādējādi tiek samazināta bezizstarojuma pāreju varbūtība.



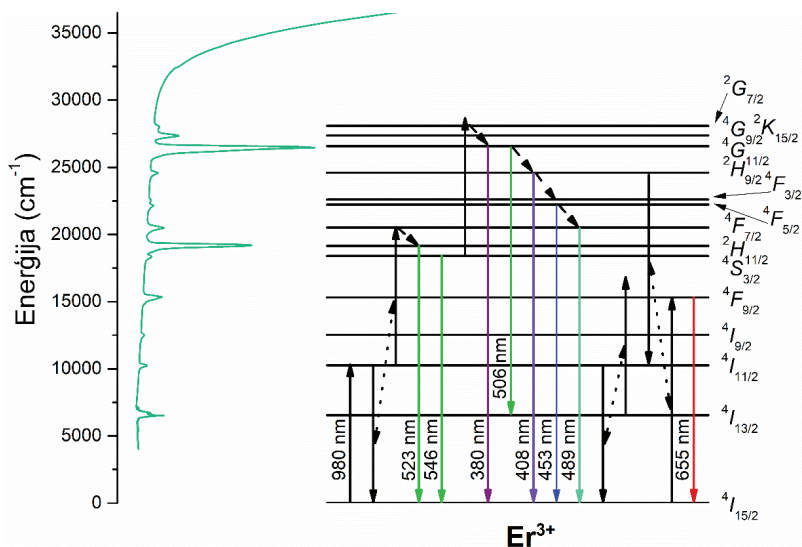
4.4. attēls. Stikla un β - NaErF_4 saturošas stikla keramikas UCL spektri. Luminescence ierosināta ar 975 nm starojumu.

Visos β - $\text{NaREF}_4:\text{Er}^{3+}$ saturošajos stikla keramikas paraugos tika raksturoti UCL procesi. Absorbēcijas spektrs β - $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ saturošai stikla keramikā un daļēja Er^{3+} enerģijas līmeņu shēma, kurā norādīti iespējamie UCL mehānismi, ir attēloti 4.5. attēlā.

Darbā aplūkotajos β - $\text{NaErF}_4:\text{Er}^{3+}$ saturošajos stikla keramikas paraugos enerģijas pārnese starp aktivatora joniem tika noteikta kā dominējošais UCL mehānisms. Stikla keramikā, kas saturēja tikai Er^{3+} kā aktivatoru, Er^{3+} joni, absorbējot vienu IR fotonu, tiek ierosināti no pamatstāvokļa uz ierosināto stāvokli ${}^4\text{I}_{11/2}$. Enerģijas pārnese starp Er^{3+} joniem (${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$; ${}^4\text{F}_{7/2}$) ierosina ${}^4\text{F}_{7/2}$ enerģijas līmenī, no kā strauja bezizstarojuma relaksācija rada apdzīvotību enerģijas līmeņos ${}^2\text{H}_{11/2}$ un ${}^4\text{S}_{3/2}$.

Lielā enerģijas starpība starp ${}^4\text{S}_{3/2}$ un zemākiem enerģijas līmeņiem fluorīdu kristālos novērš efektīvu daudzfononu relaksāciju, tādēļ ierosinātie stāvokļi ${}^2\text{H}_{11/2}$ un ${}^4\text{S}_{3/2}$ relaksējas izstarojuma un šķērsrelaksācijas ceļā. Salīdzinoši ilga

$^4S_{3/2}$ ierosinātā stāvokļa dzīves laika dēļ IR fotoni var ierosināt Er^{3+} jonus uz augstākiem enerģijas līmeņiem $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$ un $^4F_{7/2}$, no kuriem nosakāma trīs fotonu UCL.



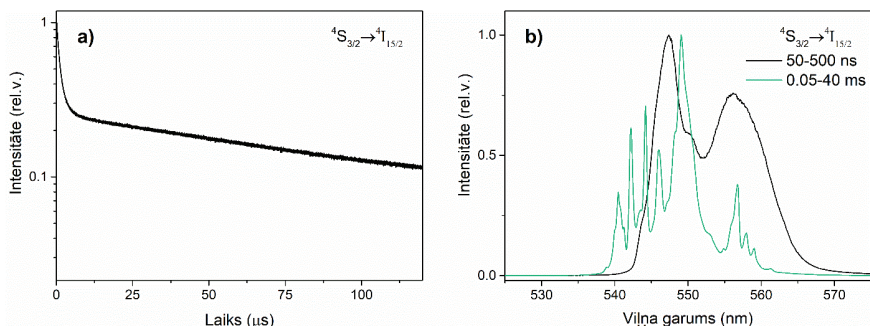
4.5. attēls. β - $NaYF_4:Er^{3+}$ saturošas stikla keramikas absorbcijas spektrs un daļēja Er^{3+} jonu enerģijas līmeņu shēma.

Parausos ar lielu Er^{3+} koncentrāciju, piemēram, β - $NaErF_4$ (skatīt 4.4. attēlu), novērota intensīva sarkana UCL, kas atbilst $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ pārejai. Šis ierosinātais stāvoklis galvenokārt tiek apdzīvots enerģijas pārnese un šķērsrelaksācijas ceļā. Izmantojot diferenciālvienādojumu sistēmas, kas apraksta izstarojuma un bezizstarojuma procesu varbūtību, β - $NaErF_4$ noteikti divi dominējošie procesi ($^4I_{11/2}; ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}; ^4F_{9/2}$ un $^2H_{9/2}; ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}; ^4F_{9/2}$). Līdzīgi procesi sagaidāmi visos β - $NaREF_4:Er^{3+}$ saturošas stikla keramikas paraugos.

4.3. Selektīvās ierosmes spektroskopija β - $NaREF_4$ saturošā stikla keramikā

Ar Er^{3+} aktivētā stikla keramikā identificēti divi atšķirīgi luminiscences dzišanas procesi – strauja dzišana, kas raksturīga Er^{3+} joniem stikla matricā, un lēna dzišana, kas raksturīga Er^{3+} joniem β - $NaREF_4$ kristālos (skatīt 4.6. a attēlu). Atšķirības luminiscences dzišanā stiklā un fluorīdu nanokristālos saistāmas ar dažādu fononu enerģiju abās fāzēs, kas nosaka daudzfononu relaksācijas ātrumu.

Zemā temperatūrā var selektīvi ierosināt Er^{3+} jonus, kas atrodas atšķirīgā lokālā apkārtņē. Tādējādi, izmantojot selektīvās ierosmes spektroskopiju, iespējams atsevišķi analizēt Er^{3+} spektroskopiskās īpašības stikla keramikas amorfajā un kristāliskajā daļā. Luminiscences spektri, kas atbilst Er^{3+} stiklā (straujā dzišana) un $\beta\text{-NaREF}_4$ nanokristālos (lēnā dzišana), redzami 4.6. b attēlā.

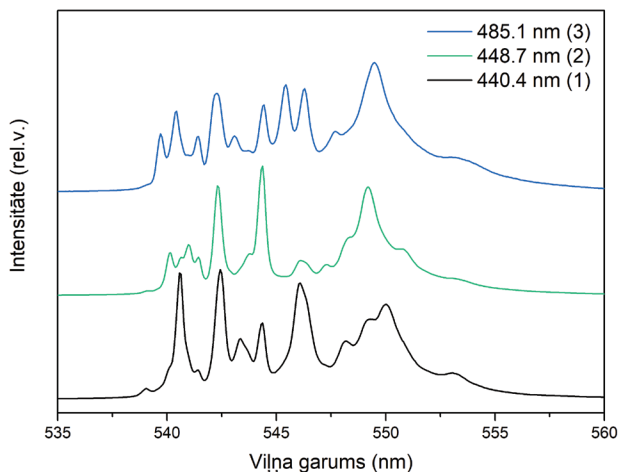


4.6. attēls a) Zaļās luminiscences ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) dzišanas likne un b) luminiscences spektri, kas atbilst ātrajai (50–500 ns) un lēnajai (0,05–40 ms) dzišanai $\beta\text{-NaErF}_4$ saturošā stikla keramikā. Mērījumi veikti 10 K temperatūrā.

Kristāliskajā vidē, mainot ierosinošā starojuma viļņa garumu, noteikti trīs atšķirīgi Er^{3+} luminiscences spektri (skatīt 4.7. attēlu). Šie novērojumi liecina, ka $\beta\text{-NaREF}_4$ nanokristālos Er^{3+} joni atrodas trīs dažādās pozīcijās. Līdzīgi rezultāti iegūti polikristāliskos $\beta\text{-NaREF}_4$ savienojumos [113], [114]. $\beta\text{-NaREF}_4$ kristāliskajai struktūrai raksturīgas divas atšķirīgas RE^{3+} pozīcijas, tādēļ šajos materiālos sagaidāmi divi atšķirīgi luminiscences spektri (skatīt 2.2. attēlu). Iepriekšējos pētījumos trešās pozīcijas klātbūtne saistīta ar aktivatoru jonu iekļaušanos trešajā katjonu pozīcijā, kas ir pusaizpildīta ar Na^+ un vakancēm [113], [114]. Lai pārbaudītu šo pieņēmumu, pētījumā tika analizēta Er^{3+} lokāla apkārtne $\beta\text{-NaErF}_4$ saturošā stikla keramikā un polikristāliskā $\beta\text{-NaErF}_4$. Sagaidāms, ka Na^+ pozīciju heterovalenta aizvietošana ar RE^{3+} joniem nav efektīva $\beta\text{-NaREF}_4$, tādēļ šādu pozīciju ierosināšanas efektivitātei kristālos, kas satur lielu aktivatoru koncentrāciju, vajadzētu būt ievērojami mazākai, salīdzinot ar RE^{3+} pozīcijām, kas raksturīgas $\beta\text{-NaREF}_4$ kristālrežģim.

$\beta\text{-NaErF}_4$ kristālos tika noteikti trīs atšķirīgi luminiscences spektri ar salīdzināmu ierosināšanas efektivitāti. Rezultāti liecina, ka trešā Er^{3+} pozīcija, kas noteikta $\beta\text{-NaREF}_4$ savienojumos, nav saistīta ar Na^+ pozīciju aizvietošanu ar Er^{3+} . $\beta\text{-NaREF}_4$ kristālrežģī ir divas pusaizpildītas katjonu pozīcijas, kas rada nesakārtotību kristāliskajā struktūrā. Mēs uzskatām, ka šī nesakārtotībā izmaina RE^{3+} pozīciju lokālo apkārtni, tādējādi radot papildu luminiscences

signālu. Lai apstiprinātu šo pieņēmumu, nepieciešams analizēt β -NaREF₄ monokristālus, ko nav iespējams veikt šī pētījuma ietvaros.

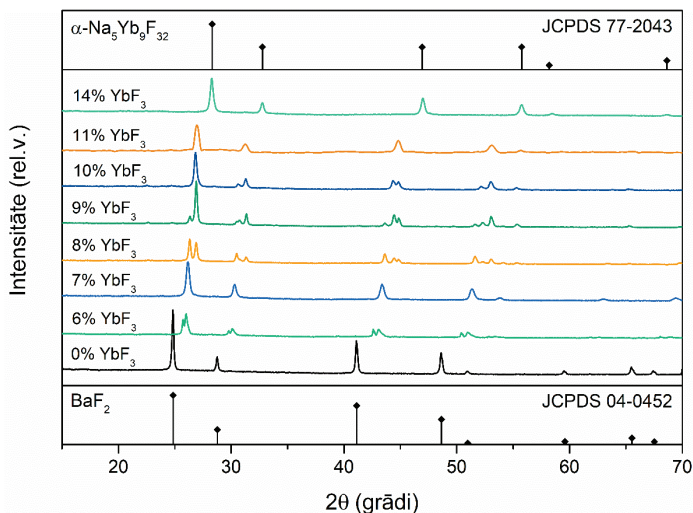


4.7. attēls. Er³⁺ luminiscences spektri β -NaYF₄ saturošā stikla keramikā. Mērījumi veikti 10 K temperatūrā.

4.4. Bārija retzemju fluorīdus saturoša stikla kristalizācija

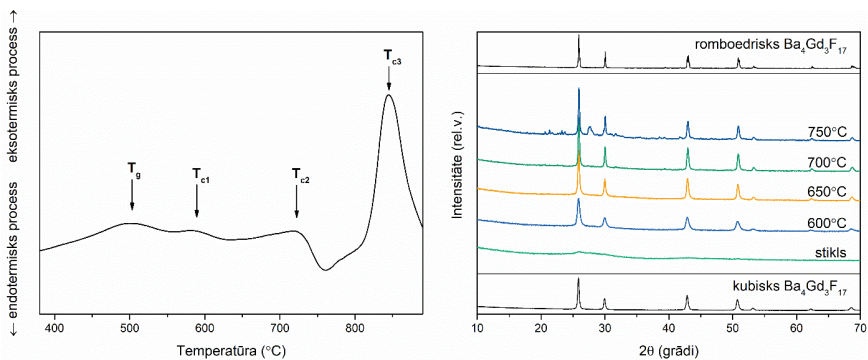
BaF₂ pievienošana Na₂O-NaF-REF₃-Al₂O₃-SiO₂ sastāva stiklā veicināja fluorīta tipa un ar fluorīta struktūru saistītu savienojumu veidošanos. Šajā pētījumā detalizēti analizēta BaF₂ un REF₃ attiecības ietekme uz fāžu veidošanos YF₃ un YbF₃ saturošos stikla keramikas paraugos. 4.8. attēlā redzami XRD dati 15Na₂O-3NaF-(14-x)BaF₂-xYbF₃-6Al₂O₃-62SiO₂: 0.1% ErF₃ (x= 0–14 mol%) sastāva stikla keramikai, kas karsēta 2 h 650 °C.

Pētītajos materiālos iegūtas divas ar fluorīta tipa struktūru saistītas kristāliskās fāzes: romboedriski deformēta Ba₄RE₃F₁₇ un tetragonāli deformēta fluorīta tipa NaF-BaF₂-REF₃ fāze. Šis pētījums galvenokārt vērsts uz Ba₄RE₃F₁₇ pētījumiem, kas veiksmīgi iegūts RE=Gd, Y, Yb un Lu saturošos stiklos, un tas ir novērtēts kā piemērota matrica efektīvai UCL.



4.8. attēls. XRD ainas $15\text{Na}_2\text{O}-3\text{NaF}-(14-x)\text{BaF}_2-x\text{YbF}_3-6\text{Al}_2\text{O}_3-62\text{SiO}_2: 0.1\% \text{ErF}_3$ ($x= 0-14$ mol%) sastāva stikla keramikai, kas karsēta 2 h 650°C .

Tipiska termiskās analīzes līkne stiklam, kurā iespējams iegūt $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$, atēlota 4.9. a attēlā.



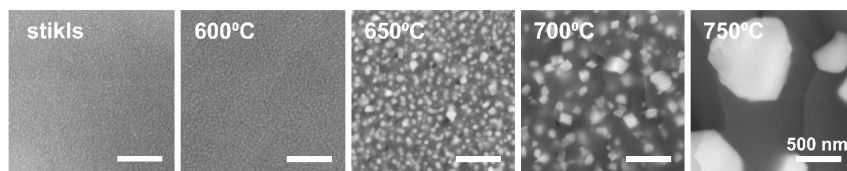
4.9. attēls. A) DTA līkne stiklam un b) XRD aina $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$ saturošai stikla keramikai, kas karsēta 5 h $600-750^\circ\text{C}$.

Stiklam raksturīgi divi eksotermiski efekti, kas saistīti ar fluorīdu kristāliskās fāzes veidošanos (T_{c1} un T_{c2} 4.9. a attēlā). Savukārt XRD ainās (skatīt 4.9. b attēlu) šajā temperatūras intervālā nav novērojamas fāžu sastāva izmaiņas. Var pieņemt, ka otrais DTA datus noteiktais eksotermiskais efekts saistīts ar kārtība-nekārtība fāžu pāreju starp divām $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ polimorfajām

modifikācijām. Diemžēl relatīvi nelielā nanokristālu izmēra dēļ XRD ainās virsstrukturās pīķi, kas saistīti ar romboedriski deformētu kristālrežģi, reti kad ir identificējami nanokristāliskā stikla keramikā, tādēļ, lai noteiktu fāžu pāreju pētītajos materiālos, izmantota selektīvās ierosmes spektroskopija (skatīt 4.8. nodaļu).

4.5. Ba²⁺ saturošas stikla keramikas mikrostruktūra

Lielāka daļa Ba²⁺ saturošu stiklu bija samēra nestabili, un tie spontāni kristalizējās kausējuma dzesēšanas laikā. Stikla un Ba₄Gd₃F₁₇: Er³⁺ saturošas stikla keramikas SEM mikrografijas redzamas 4.10. attēlā.



4.10. attēls Stikla un Ba₄Gd₃F₁₇: Er³⁺ saturošas stikla keramikas, kas karsēta 5 h 600–750 °C, mikrofotogrāfijas.

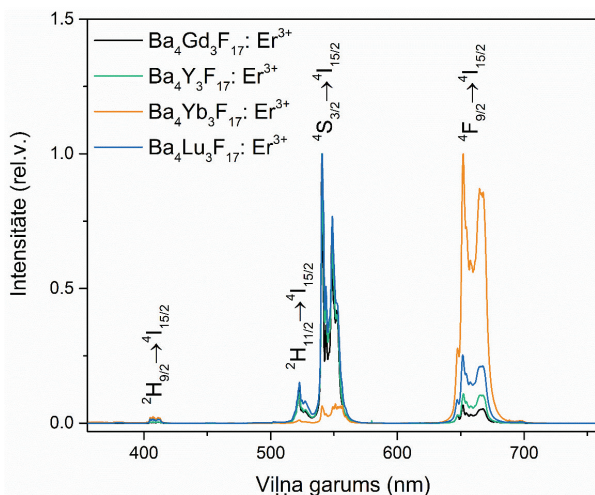
Gaiši pelēkus ieslēgumus, kas satur smago elementu jonus (Ba²⁺ un RE³⁺), varēja noteikt gan stiklā, gan stikla keramikā, kas ir raksturīga parādība stikla spontānai kristalizācijai. Stikla termiskā apstrāde veicināja daļiņu izmēra palielināšanos, bet to daudzums materiālā ievērojami samazinājās. Šis novērojums liecina par mazāko daļiņu šķīšanu, jonu difūziju un to migrāciju uz lielākām daļiņām termiskās apstrādes laikā (Ostwald's ripening).

Palielinot termiskās apstrādes temperatūru, daļiņu morfoloģija mainījās no sfēriskas uz romboedrisku, netieši norādot uz romboedriska Ba₄RE₃F₁₇ veidošanos augstākās temperatūrās. Turklāt Ba₄RE₃F₁₇ saturošā stikla keramikā iespējams iegūt netipiski lielus kristālus, kuru izmērs sasniedz vairākus simtus nm. Šis efekts saistāms ar Na⁺ jonu koncentrācijas palielināšanos oksīdu stiklā fluorīdu nanokristālu augšanas laikā, kas samazina stikla viskozitāti, tādējādi nodrošinot efektīvu jonu difūziju, kas nepieciešama straujai homogēnai kristalizācijai.

4.6. Augšpārveidotās luminiscences procesi Ba₄RE₃F₁₇: Er³⁺ saturošā stikla keramikā

Līdzīgi kā β-NaREF₄ gadījumā, kristāliskās fāzes veidošanās Ba²⁺ saturošā stikla keramikā uzlaboja UCL efektivitāti. Augstākā UCL efektivitāte noteikta Ba₄RE₃F₁₇ saturošā materiālā, kas Na₂O-BaF₂-YF₃-Al₂O₃-SiO₂:Er³⁺ sistēmā pat

pārspēja β -NaREF₄. Augstāka luminiscences efektivitāte var tikt saistīta gan ar piemērotu matricu, gan optimālu aktivatora saturu kristāliskajā fāzē. UCL spektri Ba₄RE₃F₁₇: Er³⁺ (RE= Gd, Y, Yb, Lu) saturošiem stikla keramikas paraugiem redzams 4.11. attēlā.

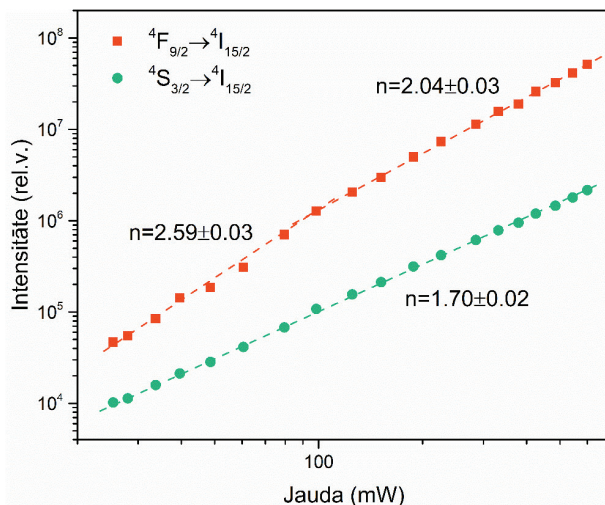


4.11. attēls Ba₄RE₃F₁₇: Er³⁺ saturošas stikla keramikas UCL spektrs. Luminiscence ierosināta ar 975 nm starojumu.

Ba₄RE₃F₁₇: Er³⁺ saturošas stikla keramikas luminiscences spektrs sastāv no tipiskām Er³⁺ luminiscences joslām, kas raksturīgas divu un trīs fotonu UCL procesiem. Luminiscences mehānisms Ba₄RE₃F₁₇: Er³⁺ (RE= Gd, Y Lu) uzskatāms par līdzīgu β -NaREF₄ savienojumiem (skatīt 4.2. nodaļu). Izmaiņas sarkanās un zaļās luminiscences joslu attiecībā šajos materiālos var saistīt ar atšķirīgu Er³⁺ koncentrāciju kristāliskajā fāzē.

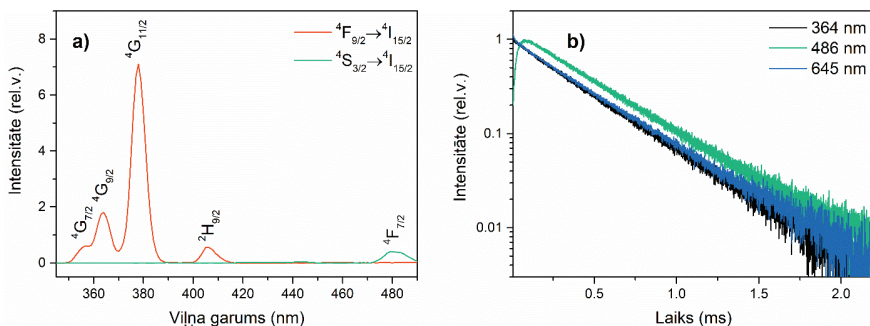
Ba₄Yb₃F₁₇: Er³⁺ saturošā stikla keramikā novērota netipiski intensīva sarkana UCL. Šis efekts tika detalizēti izpētīts.

UCL intensitāte I ir proporcionāla ierosinošā starojuma jaudai P , kas kāpināta n -tā pakāpē, kur n ir fotonu skaits, kas nepieciešams, lai radītu apdzīvotību ierosinātajos stāvokļos, no kuriem novērojam luminiscence. Šis apgalvojums izpildās mazas enerģijas pārnesei varbūtības gadījumā, tādēļ vairums gadījumos n ir mazāks, nekā nepieciešamo fotonu skaits [115]. UCL sarkanās un zaļās luminiscences intensitātes atkarība no starojuma jaudas Ba₄Yb₃F₁₇: Er³⁺ saturošā stikla keramikā attēlota 4.12 attēlā.



4.12. attēls. UCL sarkanās un zaļās luminiscences intensitātes atkarība no starojuma jaudas $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošā stikla keramikā. UCL ierosināta ar 975 nm starojumu.

Dubultlogaritmiskā skalā taisnes slīpuma koeficients zaļajai luminiscencei $n=1.70\pm 0.02$ ir tuvs 2.0, kas ir raksturīgs divu fotonu UCL procesam. Savukārt sarkanajai luminiscencei vērtība $n=2.59\pm 0.03$ zemas ierosinošā starojuma jaudas apgabalā liecina, ka šī līmeņa apdzīvotības palielināšanās ir iesaistīts trīs fotonu UCL process. Lai noteiktu dominējošo UCL mehānismu, šajā pētījumā analizēti fotoluminiscences ierosmes spektri un luminiscences kinētika.



4.13. attēls $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas a) Luminiscences ierosmes spektrs $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ (zaļai) un $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ (sarkanai) luminiscence un b) luminiscences kinētika $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ (sarkanai) luminiscencei, ierosinot ar 364, 486 un 645 nm.

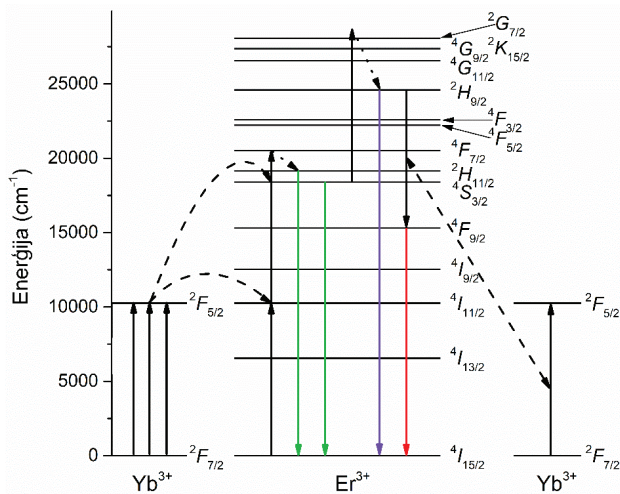
Fotoluminiscences ierosmes spektra analīze liecina, ka zaļā luminiscence tiek novērota, ierosinot $4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{F}_{7/2}$ pāreju, bet sarkano luminiscenci var

netipiski efektīvi ierosināt 350 līdz 420 nm diapazonā (skatīt 4.13. a attēlu). Šie rezultāti liecina, ka trīs fotonu UCL procesā, kas rada efektīvu sarkanu UCL (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), iesaistīti ierosinātie līmeņi ultravioletā spektrālajā diapazonā, un norāda, ka līmeņa ${}^4F_{9/2}$ apdzīvotībā iesaistīts process, kas apiet ${}^4F_{7/2}$ ierosināto stāvokli. Lai pierādītu šos pieņēmumus, papildus tika analizēta ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pārejas luminiscences kinētika.

Sarkanajai luminiscencei, ierosinot ${}^4F_{7/2}$ līmeni (ierosinot ar 486 nm), noteikta salikta luminiscences kinētika, kas satur intensitātes pieaugumu pēc lāzera impulsa (skatīt 4.13. b attēlu). Tā norāda, ka šī līmeņa apdzīvotībā iesaistīta enerģijas pārnese. Iespējamais šķērsrelaksācijas un enerģijas pārnese mehānisms redzams 4.5. attēlā.

Savukārt, ierosinot ${}^4G_{7/2}$, ${}^4G_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$ un ${}^2H_{9/2}$ līmeņus, noteikta identiska, strauja, eksponenciāla sarkanās luminiscences kinētika. Kā piemērs 4.13 b attēla redzama sarkanās luminiscences kinētika, ierosinot ${}^4G_{9/2}$ ierosināto līmeni (ierosinot ar 364 nm). Tā sakrīt ar ${}^4F_{9/2}$ līmeņa (ierosinot ar 645 nm) dzīves laiku. Ierosinātā stāvokļa ${}^4F_{9/2}$ apdzīvotību var radīt divi bezizstarojuma procesi – daudzfononu relaksācija un šķērsrelaksācija. Daudzfononu relaksācija ir pakāpenisks process, kas neapietu ${}^4F_{7/2}$ ierosināto līmeni tādējādi iegūtie rezultāti apstiprina, ka ${}^4F_{9/2}$ tiek apdzīvots šķērsrelaksācijas ceļā. Šajā materiālā sagaidāma efektīva šķērsrelaksācija starp Er^{3+} un Yb^{3+} , ko nodrošina liela Yb^{3+} koncentrācija kristāliskajā fāzē. $Er^{3+} {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ pāreja ir rezonansē ar $Yb^{3+} {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ pāreju, tādējādi var notikt strauja šķērsrelaksācija (${}^2H_{9/2}, {}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}, {}^4F_{5/2}$).

$Ba_4Yb_3F_{17}:Er^{3+}$ dominējošais UCL mehānisms ir redzams 4.14. attēlā.

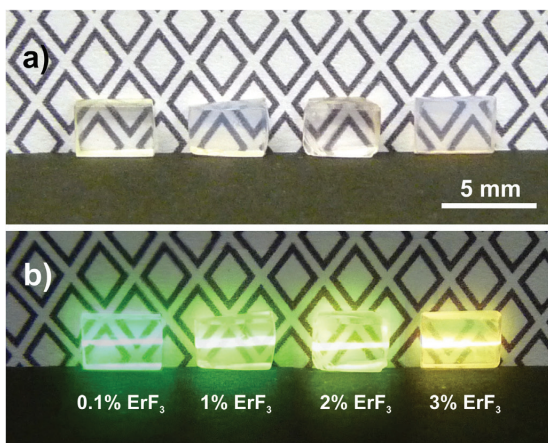


4.14. attēls. Daļēja enerģijas līmeņu shēma un dominējošais UCL mehānisms $Ba_4Yb_3F_{17}:Er^{3+}$ saturošā stikla keramikā

Infrasarkanais starojums ierosina Yb^{3+} uz tā ierosināto stāvokli (${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$). Šī pāreja ir rezonansē ar Er^{3+} ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ un ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ pārejām. Enerģijas pārnese no Yb^{3+} uz Er^{3+} rada apdzīvotību ${}^4\text{F}_{7/2}$, kas strauji relaksē uz ${}^2\text{H}_{11/2}$ un ${}^4\text{S}_{3/2}$ ierosinātajiem stāvokļiem, no kuriem novērojama zaļā luminiscence. Saskaņā ar luminiscences intensitātes atkarību no jaudas, kas redzama 4.12. attēlā, šis ir galvenokārt divu fononu process. Salīdzinoši ilga ierosināto stāvokļa dzīšanas laika dēļ Er^{3+} joni var tikt ierosināti uz ${}^2\text{G}_{7/2}$, absorbējot trešo infrasarkano fononu. Fluorīdus saturošos materiālos sagaidāma strauja daudzfononu relaksācija no ${}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$ un ${}^4\text{G}_{11/2}$ uz ${}^2\text{H}_{9/2}$. No šī ierosinātā stāvokļa notiek efektīva šķērsrelaksācija ar Yb^{3+} (${}^2\text{H}_{9/2}, {}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}, {}^4\text{F}_{5/2}$), kas palielina apdzīvotību līmenī ${}^4\text{F}_{9/2}$, tādējādi radot intensīvu sarkano trīs fononu UCL.

4.7. Retzemju jonu sadalījums $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ saturošā stikla keramikā

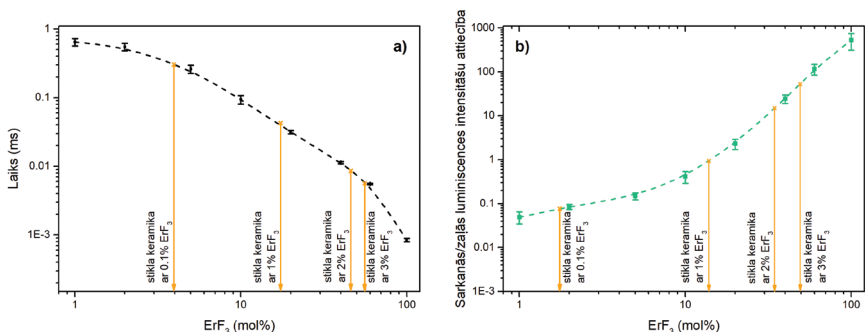
$\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ saturošā stikla keramikā, mainot Er^{3+} koncentrāciju, tika novērotas vērā ņemamas izmaiņas UCL joslu sadalījumā. Caurspīdīgas $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas fotogrāfijas apgaismotā telpā un paraugus ierosinot ar 975 nm starojumu ir redzamas 4.15. attēlā.



4.15. attēls. $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas fotogrāfija a) apgaismotā telpā un b) ierosinot ar 975 nm starojumu.

Sarkanās luminiscences intensitātes pieaugums stikla keramikā, kas satur lielāku aktivatora koncentrāciju, saistāms ar enerģijas pārnese procesu efektivitātes pieaugumu, kas palielina apdzīvotību līmeni, no kura novērojama sarkanā luminiscence (skatīt 4.5. attēlu). Šādu procesu efektivitāte galvenokārt ir atkarīga no Er^{3+} koncentrācijas, tādēļ šis efekts tika izmantots, lai kvantitatīvi raksturotu Er^{3+} koncentrāciju $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ nanokristālos. Šajā pētījumā tika

salīdzināta luminiscences joslu relatīvo intensitāšu attiecība un luminiscences dzišanas kinētika stikla keramikai ar mikrokrīstālisku $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$, kas iegūts izmantojot hidrotermisko metodi un termisko apstrādi. Process detalizēti aprakstīts literatūrā [116]. 4.16. attēlā redzamas efektīvā luminiscences dzišanas laika izmaiņas, kā arī zaļās un sarkanās luminiscences intensitātes relatīvās attiecības mikrokrīstāliskā $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ ierosinot ar 445 nm.



4.16. attēls. a) zaļās luminiscences efektīvais dzišanas laiks un b) sarkanās/zaļās luminiscences intensitāšu attiecība mikrokrīstāliskā $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ ierosinot ar 445 nm. Vertikālās līnijas norāda vērtības, kas noteiktas $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošā stikla keramikā.

Oksifluorīdu stikla keramikā RE^{3+} joni ir galvenokārt koncentrēti fluo- rīdus saturošajā daļā [1], tādējādi $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ kristalizācijas laikā stikla keramikā sagaidāms, ka $\text{Lu}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ attiecība ir līdzīga tai, kas izmantota stikla pamatsastāvā. Sagaidāmā Er^{3+} koncentrācija, kas noteikta no stikla pamatsastāva, un eksperimentāli noteiktā koncentrācija, kas iegūta, salīdzinot stikla keramikas un mikrokrīstālisku paraugu spektroskopiskās īpašības ir redzamas 4.1. tabulā.

4.1. tabula

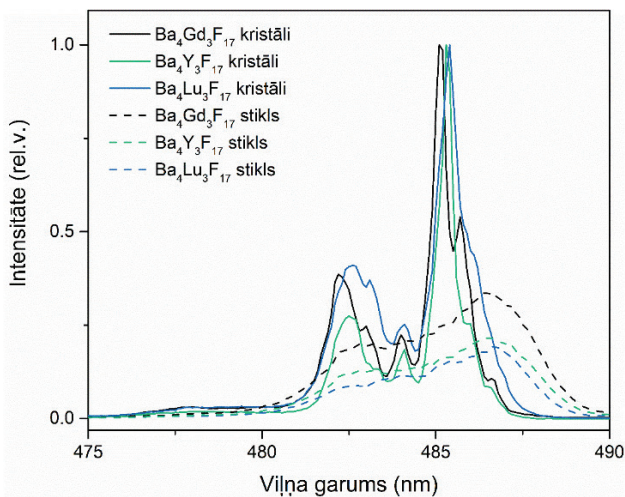
Sagaidāmā un eksperimentāli noteiktā Er^{3+} koncentrācija $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošās stikla keramikas nanokrīstālos

| ErF_3 saturs stiklā (mol%) | Er^{3+} koncentrācija $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ nanokrīstālos (mol%) | |
|-------------------------------------|---|-------------------------|
| | Sagaidāmā | Eksperimentāli noteiktā |
| 0.1 | 1.4 | 2.8±1.1 |
| 1 | 14.3 | 15.8±2.1 |
| 2 | 28.6 | 39.4±5.2 |
| 3 | 42.9 | 52.2±2.8 |

Eksperimentāli noteiktā Er^{3+} koncentrācija $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ nanokrīstālos pār- sniedza sagaidāmās vērtības. Šie rezultāti liecina, ka Er^{3+} joniem ir lielāka

tendence koncentrēties fluorīdu kristālos nekā Lu^{3+} . Saskaņā ar lantanīdu sadalījuma koeficientu pētījumiem ierobežotas šķīdības fluorīdu un silikātu kausējumos, RE^{3+} jonu koncentrācija fluorīdu kausējumos nedaudz pieaug, virzoties no Lu^{3+} uz La^{3+} [78], [117]. Lai pārbaudītu šo efektu oksifluorīdu stikla keramikā, izmantojot selektīvās ierosmes spektrometriju, salīdzināts Er^{3+} sadalījums stikla keramikā, kas satur $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$: Er^{3+} , $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$: Er^{3+} un $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$: Er^{3+} .

4.17. attēlā redzami luminiscences ierosmes spektri, kas atbilst ātrajai un lēnajai zaļās luminiscences kinētikas komponentei (Er^{3+} luminiscencei stiklā un kristāliskajā daļā) stikla keramikā, kas satur dažādus $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ nanokristālus.



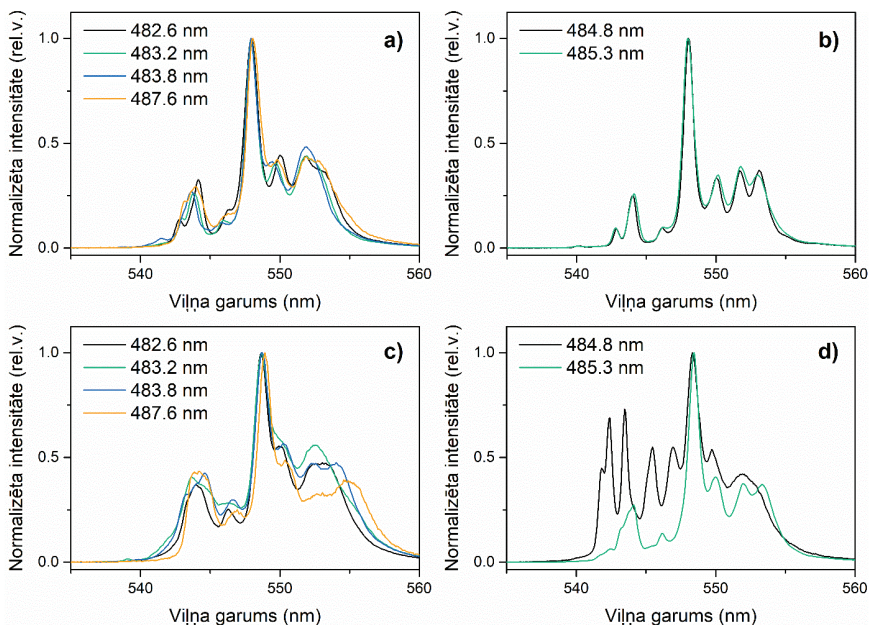
4.17. attēls. Selektīvās ierosmes spektri Er^{3+} jonu $^4\text{S}_{3/2}$ luminiscencei stiklā un $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ nanokristālos, kas iegūti ar 1% Er^{3+} aktivētā oksifluorīdu stikla keramikā. Mērījumi veikti 10 K temperatūrā.

Stikla keramikas paraugos tika analizēta relatīvā ierosmes joslu efektivitāte stiklā un kristāliskajā fāzē. Iegūtās vērtības tika salīdzinātas trīs dažādiem $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ saturošas stikla keramikas paraugiem. Stikla fāzē vismazākā ierosināšanas efektivitāte tika noteikta $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ saturošai stikla keramikai, un tā bija par aptuveni 14% mazāka, nekā $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ un 36% mazāka, nekā $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$.

Luminiscences pētījumu dati labi sakrīt ar eksperimentālajiem novērojumiem oksifluorīdu kausējumos, kam raksturīga fāžu separācija [117], un tie apstiprina pieņēmumu, ka retzemju joniem fluorīdus saturošās fāzēs iekļaušanās efektivitāte mainās secībā $\text{Lu}^{3+} < \text{La}^{3+}$. Rezultāti liecina, ka stikla keramikā, kas satur vairākus RE^{3+} jonus, lai nodrošinātu efektīvu aktivatora jonu iekļaušanos kristāliskajā vidē, aktivatora jona rādiusam jābūt lielākam, nekā RE^{3+} jonom kristāliskās fāzes pamatsastāvā.

4.8. Er³⁺ selektīvās ierosmes spektroskopijas Ba₄RE₃F₁₇ saturošā stikla keramikā

Ba₄RE₃F₁₇ saturošā stikla keramikā stikla kristalizācijas laikā sagaidāmas strukturālas izmaiņas, taču tās neizdevās noteikt, izmantojot XRD datus (skatīt 4.4. nodaļu). Lai izpētītu šo efektu, Ba₄RE₃F₁₇:Er³⁺ saturošā stikla keramikā analizēta Er³⁺ lokālā apkārtnē. Selektīvās ierosmes spektri Ba₄Gd₃F₁₇:Er³⁺ un Ba₄Lu₃F₁₇:Er³⁺ saturošiem stikla keramikas paraugiem, kas karsēti 550 °C un 700 °C, redzami 4.18. attēlā.

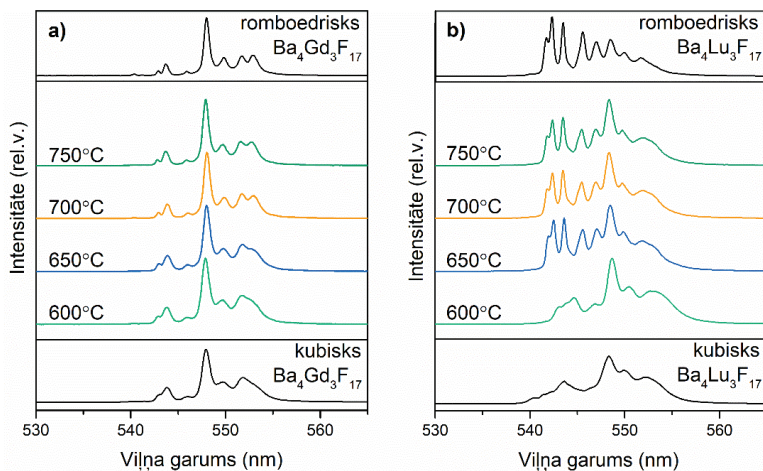


4.18. attēls. Er³⁺ luminiscences spektri stikla keramikai, kas satur a–b) Ba₄Gd₃F₁₇, kas karsēta 5 h a) 550 °C un b) 700 °C un c–d) Ba₄Lu₃F₁₇, kas karsēta 2 h c) 550 °C un d) 700 °C. Mērījumi veikti 10 K temperatūrā.

Luminiscences spektri Er³⁺ joniem kristāliskajā apkārtņē paraugiem, kas karsēti zemākā temperatūrā (skatīt attēlu 4.18. a un c), sastāv no daudziem līdzīgiem, bet savstarpēji atšķirīgiem luminiscences spektriem. Šie rezultāti liecina, ka Er³⁺ joni atrodas nesakārtotā vidē, kas raksturīga metastabilam kubiskam Ba₄RE₃F₁₇ (skatīt 2.3. nodaļu). Pēc termiskās apstrādes augstākā temperatūrā noteikts viens (Ba₄Gd₃F₁₇ un Ba₄Y₃F₁₇ gadījumā) vai divi (Ba₄Yb₃F₁₇ un Ba₄Lu₃F₁₇ gadījumā) atšķirīgi luminiscences spektri, kas norāda uz lokālās apkārtnes sakārtošanos (skatīt 4.18. b un d attēlu).

Romboedriskajā $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ visas RE^{3+} pozīcijas ir ekvivalentas [118], tādēļ sagaidāms, ka ar Er^{3+} aktivētā $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ būs nosakāma viena Er^{3+} pozīcija, kas labi sakrīt ar $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ un $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas eksperimentālajiem datiem. Taču $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ un $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ saturošajā stikla keramikā, kā arī šāda sastāva mikrokristāliskos paraugos noteiktas divas atšķirīgas Er^{3+} pozīcijas. $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ kristāliskā struktūra sastāv no $\text{Ba}_8[\text{RE}_6\text{F}_{68-69}]$ superklasteriem (skatīt 2.3. nodaļu), kas ir raksturīgākais superklasteru tips $\text{BaF}_2\text{-REF}_3$ cietajiem šķīdumiem [42]. Nesen kubisku $\text{BaF}_2\text{-REF}_3$ ($\text{RE}=\text{Yb}, \text{Lu}$) monokristālu pētījumos identificēts jauna tipa superklasteris $\text{RE}_8[\text{Ba}_6\text{F}_{71}]$ (oktaedriskais sārnmzemu superklasteris) [119]. Mēs uzskatām, ka šāda tipa superklasteris varētu veidoties arī kubiskajā un romboedriskajā $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ ($\text{RE}=\text{Yb}, \text{Lu}$), taču, lai šo pieņēmumu apstiprinātu, nepieciešams veikt šo savienojumu monokristālu pētījumus.

$\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ saturošajā stikla keramikā, kas karsēta dažādās temperatūrās, novērojamas izmaiņas Er^{3+} luminiscences spektros, kas liecina par kārtība-nekārtība fāžu pāreju. Šis efekts tika izmantots, lai noteiktu fāžu pārejas temperatūru. Dažādās temperatūrās karsētas $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ un $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas luminiscences spektri redzami 4.19. attēlā.



4.19. attēls a) $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ un b) $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošas stikla keramikas luminiscences spektri. Mērījumi veikti 10 K temperatūrā.

Izmantojot Er^{3+} jonus kā zondi, iespējams noteikt lokālās struktūras izmaiņas, kas saistītas ar $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ struktūras sakārtošanos. Rezultāti liecina, ka kārtība-nekārtība fāžu pārejas temperatūra nedaudz atšķirās dažādiem $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ un mainījās robežās no 600–700 °C.

SECINĀJUMI

1. Pētījumā noskaidrots, ka $\text{Na}_2\text{O-NaF-REF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ un $\text{Na}_2\text{O-NaF-BaF}_2\text{-REF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sastāva stikli ir piemēroti izejmateriāli caurspīdīgas NaREF_4 un $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ nanokristāliskas stikla keramikas iegūšanai.
2. NaREF_4 nanokristālus saturošā stikla keramikā iespējams iegūt divas polimorfās modifikācijas ($\alpha\text{-NaREF}_4$ un $\beta\text{-NaREF}_4$). Kristālisko fāžu sastāvu iespējams kontrolēt, izvēloties piemērotu termiskās apstrādes apstākļus vai arī mainot stikla ķīmisko sastāvu.
3. Izmantojot selektīvās ierosmes spektroskopiju, $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ saturošā stikla keramikā novērota fāžu pāreja no metastabila kubiska uz romboedriski deformētu kubisku $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$. Šīs fāžu pārejas temperatūra tika identificēta kā 600–700 °C.
4. Pētījumā pierādīts, ka Er^{3+} joni ir piemērotas zondes, lai stikla keramikā analizētu kristalizācijas procesus, lokālo apkārtni un aktivatoru sadalījumu. Luminiscences joslu relatīvās intensitātes salīdzinājums un luminiscences dzišanas kinētikas salīdzinājums ar mikrokristāliskiem materiāliem tika veiksmīgi izmantots, lai kvantitatīvi noteiktu Er^{3+} koncentrāciju stikla keramikā iegūtos $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ nanokristālos.
5. Pētītajos stikla keramikas materiālos iegūta efektīvā UCL, kas rodas enerģijas pārneses ceļā starp Er^{3+} joniem. Augstākā luminiscences efektivitāte sasniegta $\text{Ba}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošā stikla keramikā, kas saistāma ar zemu Er^{3+} lokālo simetriju un efektīvu aktivatoru jonu iekļaušanos kristāliskajā fāzē. $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ saturošā stikla keramikā konstatēta netipiski intensīva sarkana UCL, ko var skaidrot ar trīs fotonu UCL procesu.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

- NaLaF_4 : Er^{3+} , Yb^{3+} nanokristālus saturošajā stikla keramikā Yb^{3+} saturs palielināšana veicina kubiska fluorīta tipa NaLaF_4 veidošanos, kas pagaidām iegūts tikai oksifluorīdu stikla keramikā.
- $\beta\text{-NaREF}_4$: Er^{3+} (RE=retzemju jons) nanokristālus saturošās stikla keramikas kristāliskajā vidē divas Er^{3+} pozīcijas ir saistītas ar erbija jonu iekļaušanos retzemju jonu pozīcijās, bet trešā – saistīta ar nesakārtotību, ko rada pusaizpildītas katjonu pozīcijas.
- $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$: Er^{3+} nanokristālus saturošajā stikla keramikā izmaiņas Er^{3+} jonu lokālajā apkārtnē saistītas ar fāžu pāreju no metastabila kubiska uz romboedriski deformētu kubisku $\text{Ba}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$.
- $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$: Er^{3+} nanokristālus saturošajā stikla keramikā netipiski intensīva sarkana augšsuprveidotā luminiscence rodas trīs fotonu enerģijas pārnesē no Yb^{3+} uz Er^{3+} , kam seko daudzfononu relaksācija un šķērsrelaksācija starp Er^{3+} un Yb^{3+} .
- Oksifluorīdu stikla keramikā Er^{3+} saturu kristāliskajā fāzē iespējams noteikt, salīdzinot luminiscences joslu intensitāšu attiecību un luminiscences kinētiku stikla keramikai un mikrokristāliskiem fluorīdiem ar zināmu aktivatora saturu.

LITERATŪRA

- [1] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, and A. I. Popov, "Transparent oxyfluoride glass ceramics," *J. Fluor. Chem.*, vol. 172, pp. 22–50, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009.
- [2] J. Qiu, Q. Jiao, D. Zhou, and Z. Yang, "Recent progress on upconversion luminescence enhancement in rare-earth doped transparent glass-ceramics," *J. Rare Earths*, vol. 34, no. 4, pp. 341–367, Apr. 2016, doi: 10.1016/S1002-0721(16)60034-0.
- [3] G. Liu, "Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 6, pp. 1635–1652, 2015, doi: 10.1039/C4CS00187G.
- [4] A. de Pablos-Martín *et al.*, "Design of oxy-fluoride glass-ceramics containing NaLaF₄ nano-crystals," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 52–54, pp. 3071–3079, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.057.
- [5] F. Xin *et al.*, "Up-conversion luminescence of Er³⁺-doped glass ceramics containing β-NaGdF₄ nanocrystals for silicon solar cells," *Mater. Lett.*, vol. 78, pp. 75–77, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.03.037.
- [6] F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 139–174, Jan. 2004, doi: 10.1021/cr020357g.
- [7] H. Scheife, G. Huber, E. Heumann, S. Bär, and E. Osiać, "Advances in up-conversion lasers based on Er³⁺ and Pr³⁺," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 26, no. 4, pp. 365–374, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.optmat.2003.10.010.
- [8] H. Zhu, X. Chen, L. M. Jin, Q. J. Wang, F. Wang, and S. F. Yu, "Amplified Spontaneous Emission and Lasing from Lanthanide-Doped Up-Conversion Nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 11420–11426, Dec. 2013, doi: 10.1021/nn405387t.
- [9] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, and R. Macfarlane, "A Three-Color, Solid-State, Three-Dimensional Display," *Science (80-.)*, vol. 273, no. 5279, pp. 1185–1189, Aug. 1996, doi: 10.1126/science.273.5279.1185.
- [10] H. H. Refai, "Static Volumetric Three-Dimensional Display," *J. Disp. Technol.*, vol. 5, no. 10, pp. 391–397, Oct. 2009, doi: 10.1109/JDT.2009.2027911.
- [11] Y. Zhou, S.-T. Han, X. Chen, F. Wang, Y.-B. Tang, and V. A. L. Roy, "An upconverted photonic nonvolatile memory," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 4720, Dec. 2014, doi: 10.1038/ncomms5720.
- [12] W. Xu, H. Zhao, Z. Zhang, and W. Cao, "Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from Nd³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramic," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 178, pp. 520–524, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.12.050.
- [13] J.-C. Boyer, C.-J. Carling, B. D. Gates, and N. R. Branda, "Two-Way Photoswitching Using One Type of Near-Infrared Light, Upconverting Nanoparticles, and Changing Only the Light Intensity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 44, pp. 15766–15772, Nov. 2010, doi: 10.1021/ja107184z.

- [14] A. Shalav, B. S. Richards, and M. A. Green, "Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. February, pp. 829–842, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.02.007.
- [15] D. Chen, Z. Wan, and Y. Zhou, "Dual-phase nano-glass-ceramics for optical thermometry," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 226, pp. 14–23, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.10.115.
- [16] K. Presley *et al.*, "Nanoscale upconversion for oxygen sensing," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, pp. 76–84, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.08.056.
- [17] W. Wu, L. Yao, T. Yang, R. Yin, F. Li, and Y. Yu, "NIR-light-induced deformation of cross-linked liquid-crystal polymers using upconversion nanophosphors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 40, pp. 15810–15813, 2011, doi: 10.1021/ja2043276.
- [18] Z. Gu, L. Yan, G. Tian, S. Li, Z. Chai, and Y. Zhao, "Recent Advances in Design and Fabrication of Upconversion Nanoparticles and Their Safe Theranostic Applications," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 28, pp. 3758–3779, Jul. 2013, doi: 10.1002/adma.201301197.
- [19] N. M. Idris, M. K. Gnanasammandhan, J. Zhang, P. C. Ho, R. Mahendran, and Y. Zhang, "In vivo photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanotransducers.," *Nat. Med.*, vol. 18, no. 10, pp. 1580–5, Oct. 2012, doi: 10.1038/nm.2933.
- [20] M. Wang, G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao, and S. Xu, "Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 7, no. 6, pp. 710–729, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.nano.2011.02.013.
- [21] C. R. Ronda, *Luminescence*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [22] M.-F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, and C. Linarés, "The photon-avalanche effect: review, model and application," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 4, no. 1, pp. 43–49, Dec. 1994, doi: 10.1016/0925-3467(94)90054-X.
- [23] J. C. Goldschmidt and S. Fischer, "Upconversion for Photovoltaics – a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 510–535, Apr. 2015, doi: 10.1002/adom.201500024.
- [24] F. Wang and X. Liu, "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 4, p. 976, Apr. 2009, doi: 10.1039/b809132n.
- [25] B. P. Sobolev, "Non-stoichiometry in inorganic fluorides and phases with fluorite structure," *Butll. Soc. Cat. Cien.*, vol. 12, no. 2, pp. 275–332, May 1991.
- [26] K. W. Kra *et al.*, "Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 1244–1251, 2004, doi: 10.1021/cm031124o.
- [27] P. P. Fedorov, "Systems of Alkali and Rare-Earth Metal Fluorides," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 44, no. April, pp. 1703–1727, 1999.
- [28] D. M. Roy and R. Roy, "Controlled Massively Defective Crystalline Solutions with the Fluorite Structure," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111, p. 421, 1964, doi: 10.1149/1.2426145.

- [29] A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, and J. Köhler, "Hexagonal $\text{Na}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{F}_6$ at High Pressures," *J. Solid State Chem.*, vol. 165, no. 1, pp. 159–164, Apr. 2002, doi: 10.1006/jssc.2001.9525.
- [30] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, and X. Chen, "Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF_4 crystals," *Angew. Chemie – Int. Ed.*, vol. 52, no. 4, pp. 1128–1133, 2013, doi: 10.1002/anie.201208218.
- [31] C. Renero-Lecuna *et al.*, "Origin of the High Upconversion Green Luminescence Efficiency in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:2\%Er}^{3+}$, 20\%\text{Yb}^{3+}," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 15, pp. 3442–3448, Aug. 2011, doi: 10.1021/cm2004227.
- [32] Jiazhong Zhang, Haiping Xia, Yongzhang Jiang, Shuo Yang, Haochuan Jiang, and Baojiu Chen, "Efficient Quantum Cutting in $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped $\alpha\text{-NaYF}_4$ Single Crystals Grown by Bridgman Method Using KF Flux for Solar Photovoltaic," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 51, no. 6, pp. 1–6, Jun. 2015, doi: 10.1109/JQE.2015.2418756.
- [33] M. M. Lage, F. M. Matinaga, J. Gesland, and R. L. Moreira, "Optical phonon modes and crystal structure of NaLaF_4 single crystals Optical phonon modes and crystal structure of NaLaF_4 single crystals," vol. 053510, 2006, doi: 10.1063/1.2177380.
- [34] J. L. Sommerdijk, "Influence of host lattice on the infrared-excited visible luminescence in Yb^{3+} , Er^{3+} -doped fluorides," *J. Lumin.*, vol. 6, no. 1, pp. 61–67, Jan. 1973, doi: 10.1016/0022-2313(73)90095-1.
- [35] L. Wang *et al.*, "A New Cubic Phase for a NaYF_4 Host Matrix Offering High Upconversion Luminescence Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 37, pp. 5528–5533, 2015, doi: 10.1002/adma.201502748.
- [36] M. M. Lage, R. L. Moreira, F. M. Matinaga, and J.-Y. Gesland, "Raman and Infrared Reflectivity Determination of Phonon Modes and Crystal Structure of Czochralski-Grown NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{and Gd}$) Single Crystals," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 4523–4529, Aug. 2005, doi: 10.1021/cm050860k.
- [37] M. P. Miller and J. C. Wright, "Single site multiphonon and energy transfer relaxation phenomena in $\text{BaF}_2\text{:Er}^{3+}$," *J. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 4, pp. 1548–1562, Feb. 1978, doi: 10.1063/1.435924.
- [38] M. Schlesinger and G. W. F. Drake, "On the vibronic spectrum of rare earths in calcium fluoride," *Can. J. Phys.*, vol. 54, no. 16, pp. 1699–1701, Aug. 1976, doi: 10.1139/p76-202.
- [39] D. N. Patel, R. B. Reddy, and S. K. Nash-Stevenson, "Diode-pumped violet energy upconversion in $\text{BaF}_2\text{:Er}^{3+}$," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 33, p. 7805, Nov. 1998, doi: 10.1364/AO.37.007805.
- [40] G. Krieke, A. Sarakovskis, R. Ignatans, and J. Gabrusenoks, "Phase transitions and upconversion luminescence in oxyfluoride glass ceramics containing $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$ nanocrystals," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 4, pp. 1713–1722, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.023.
- [41] S. V. Kuznetsov, P. P. Fedorov, V. V. Voronov, K. S. Samarina, R. P. Ermakov, and V. V. Osiko, "Synthesis of $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R stands for rare-earth elements) powders and transparent compacts on their base," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 4, pp. 484–493, Apr. 2010, doi: 10.1134/S0036023610040029.

- [42] P. P. Fedorov, "Association of point defects in non-stoichiometric $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ fluorite-type solid solutions," *Bull. Soc. Cat. Cien.*, vol. XII, no. 2, pp. 349–381, 1991.
- [43] J. Grube and G. Krieke, "How activator ion concentration affects spectroscopic properties on $Ba_xY_3F_{17}$: Er^{3+} , Yb^{3+} , a new perspective up-conversion material," *J. Lumin.*, vol. 203, no. October 2017, pp. 376–384, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.06.052.
- [44] B. P. Sobolev and N. L. Tkachenko, "Phase diagrams of BaF_2 -(Y, Ln) F_3 systems," *J. Less Common Met.*, vol. 85, pp. 155–170, May 1982, doi: 10.1016/0022-5088(82)90067-4.
- [45] A. de Pablos-Martín, A. Durán, and M. J. Pascual, "Nanocrystallisation in oxyfluoride systems: mechanisms of crystallisation and photonic properties," *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 3, pp. 165–186, May 2012, doi: 10.1179/1743280411Y.0000000004.
- [46] G. Krieke, A. Sarakovskis, R. Ignatans, and J. Gabrusenoks, "Phase transitions and upconversion luminescence in oxyfluoride glass ceramics containing $Ba_4Gd_3F_{17}$ nanocrystals," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 4, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.023.
- [47] A. De Pablos-Martín, D. Ristic, A. Durán, M. Ferrari, and M. J. Pascual, "Crystallization and optical properties of Tm^{3+}/Yb^{3+} -co-doped $KLaf_4$ glass-ceramics," *CrystEngComm*, vol. 19, no. 6, pp. 967–974, 2017, doi: 10.1039/c6ce01845a.
- [48] A. de Pablos-Martín, M. O. Ramírez, a. Durán, L. E. Bausá, and M. J. Pascual, " Tm^{3+} doped oxy-fluoride glass-ceramics containing $NaLaF_4$ nano-crystals," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 33, no. 2, pp. 180–185, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.optmat.2010.08.004.
- [49] A. Herrmann, M. Tylkowski, C. Bocker, and C. Rüssel, "Cubic and Hexagonal $NaGdF_4$ Crystals Precipitated from an Aluminosilicate Glass: Preparation and Luminescence Properties," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2878–2884, Jul. 2013, doi: 10.1021/cm401454y.
- [50] R. E. Thoma, H. Insley, and G. M. Hebert, "The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems," *Inorg. Chem.*, vol. 5, no. 7, pp. 1222–1229, Jul. 1966, doi: 10.1021/ic50041a032.
- [51] R. Hill, D. Wood, and M. Thomas, "Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 1767–1774, 1999.
- [52] I. Gugov, M. Müller, and C. Rüssel, "Transparent oxyfluoride glass ceramics co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} – Crystallization and upconversion spectroscopy," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 5, pp. 1001–1007, May 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2011.03.017.
- [53] L. A. Bueno, Y. Messaddeq, F. A. Dias Filho, and S. J. L. Ribeiro, "Study of fluorine losses in oxyfluoride glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 52–54, pp. 3804–3808, 2005, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.007.
- [54] W. Vogel, "Phase separation in glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 24, no. 1–3, pp. 170–214, 1977, doi: 10.1016_0022-3093(77)90093-x.

- [55] C. Bocker, C. Rüssel, and I. Avramov, "Transparent nano crystalline glass-ceramics by interface controlled crystallization," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 4, pp. 174–181, 2013, doi: 10.1111/ijag.12033.
- [56] G. Krieke, A. Sarakovskis, and M. Springis, "Upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ and their role in the stabilization of cubic NaLaF₄ nanocrystals in transparent oxyfluoride glass ceramics," *J. Non. Cryst. Solids*, no. November, pp. 0–1, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.016.
- [57] G. Gorni *et al.*, "Crystallization mechanism in sol-gel oxyfluoride glass-ceramics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 501, no. December 2017, pp. 145–152, 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.031.
- [58] Y. Yu, Y. Wang, D. Chen, and F. Liu, "Efficient upconversion luminescence of Er³⁺:SrF₂-SiO₂-Al₂O₃ sol-gel glass ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 2143–2146, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.08.001.
- [59] K. Kajihara, "Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 1, no. 2, pp. 121–133, 2013, doi: 10.1016/j.jascr.2013.04.002.
- [60] ASTM and C169-16, "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Soda-Lime and Borosilicate Glass," 2016.
- [61] N. Kayal and N. Singh, "New Approach for the Determination of Fluorine in Glass," *Eurasian J. Anal. Chem.*, vol. 2, no. 3, 2007.
- [62] Q. Mao *et al.*, "Broadband NIR emission from transparent fluorosilicate glass-ceramics containing Rb₂SiF₆:Ni²⁺ nanocrystals," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 518, no. May, pp. 66–69, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.019.
- [63] M. Walas *et al.*, "From structure to luminescence investigation of oxyfluoride transparent glasses and glass-ceramics doped with Eu³⁺/Dy³⁺ ions," *J. Alloys Compd.*, vol. 806, pp. 1410–1418, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.017.
- [64] V. Marghussian, "Optical Properties of Nano-Glass Ceramics," in *Nano-Glass Ceramics*, Elsevier, 2015, pp. 63–123.
- [65] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978, doi: 10.1107/S0021889878012844.
- [66] L. F. Vendramim, K. Zorn, C. Bocker, and C. Rüssel, "Effect of the alkali concentration on the crystallization of BaF₂ from Na₂O/K₂O/BaF₂/Al₂O₃/SiO₂ glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, pp. 2999–3003, 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.024.
- [67] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, and A. I. Popov, "Transparent oxyfluoride glass ceramics," *J. Fluor. Chem.*, vol. 172, pp. 22–50, 2015, doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009.
- [68] G. Krieke, A. Sarakovskis, and M. Springis, "Upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ and their role in the stabilization of cubic NaLaF₄ nanocrystals in transparent oxyfluoride glass ceramics," *J. Non. Cryst. Solids*, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.016.
- [69] K. J. J. Rao, *Structural chemistry of glasses*. 2002.

- [70] M. Środa, C. Paluszkiwicz, M. Reben, and B. Handke, "Spectroscopic study of nanocrystallization of oxyfluoride glasses," *J. Mol. Struct.*, vol. 744–747, pp. 647–651, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.11.079.
- [71] M. Mattarelli *et al.*, "Tm³⁺-activated transparent oxy-fluoride glass-ceramics: Structural and spectroscopic properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 345–346, pp. 354–358, 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.043.
- [72] G. C. Righini and M. Ferrari, "Photoluminescence of rare-earth-doped glasses," *Riv. del Nuovo Cim.*, vol. 28, no. 12, pp. 1–53, 2005, doi: 10.1393/ncr/i2006-10010-8.
- [73] Z. Zhou, W. Li, J. Song, B. Mei, G. Yi, and Y. Yang, "Application of Judd–Ofelt theory in analyzing Nd³⁺-doped SrF₂ and CaF₂ transparent ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 7, pp. 2446–2452, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033.
- [74] A. Polman, "Erbium as a probe of everything?," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 300, no. 1–4, pp. 78–90, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0921-4526(01)00573-7.
- [75] K. M. Cirillo-Penn and J. C. Wright, "Laser spectroscopic measurement of point-defect dynamics in Eu³⁺:CaF₂," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 15, pp. 10799–10807, 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.10799.
- [76] A. Antuzevics, G. Krieke, E. Pavlovska, and U. Rogulis, "Eu³⁺ ion distribution in oxyfluoride glass nanocomposites," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 522, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119548.
- [77] A. Sarakovskis, J. Grube, G. Doke, and M. Springis, "Excited state absorption and energy-transfer mechanisms of up-conversion luminescence in Er³⁺-doped oxyfluoride glass ceramics at different temperatures," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 5, pp. 805–811, 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2009.11.037.
- [78] I. V. Veksler, A. M. Dorfman, M. Kamenetsky, P. Dulski, and D. B. Dingwell, "Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69, no. 11, pp. 2847–2860, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.gca.2004.08.007.
- [79] G. Krieke and A. Sarakovskis, "Crystallization and upconversion luminescence of distorted fluorite nanocrystals in Ba²⁺-containing oxyfluoride glass ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1715–1722, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.025.
- [80] X. Qiao, X. Fan, Z. Xue, X. Xu, and Q. Luo, "Intense ultraviolet upconversion luminescence of Yb³⁺ and Tb³⁺ co-doped glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals," *J. Lumin.*, vol. 131, no. 10, pp. 2036–2041, 2011, doi: 10.1016/j.jlumin.2011.05.012.
- [81] A. de Pablos-Martin, C. Patzig, T. Höche, A. Duran, and M. J. Pascual, "Distribution of thulium in Tm³⁺-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 35, pp. 6979–6985, 2013, doi: 10.1039/c3ce40731d.
- [82] N. Hu, H. Yu, M. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, and L. Zhao, "The tetragonal structure of nanocrystals in rare-earth doped oxyfluoride glass ceramics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 4, pp. 1499–1505, 2011, doi: 10.1039/c0cp00903b.
- [83] F. Liu, Y. Wang, D. Chen, and Y. Yu, "Investigation on crystallization kinetics and microstructure of novel transparent glass ceramics containing Nd:NaYF₄ nano-crystals," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 136, no. 2–3, pp. 106–110, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2006.09.012.

- [84] M. Mattarelli *et al.*, “Tm³⁺-activated transparent oxy-fluoride glass-ceramics: Structural and spectroscopic properties,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 345–346, pp. 354–358, 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.043.
- [85] S. González-Pérez *et al.*, “Energy transfer in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 29, no. 10, pp. 1231–1235, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.optmat.2006.02.022.
- [86] F. Lahoz, I. R. Martín, J. Méndez-Ramos, and P. Núñez, “Dopant distribution in a Tm³⁺-Yb³⁺ codoped silica based glass ceramic: An infrared-laser induced upconversion study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 13, pp. 6180–6190, 2004, doi: 10.1063/1.1652016.
- [87] R. Wang, X. Zhang, F. Liu, L. Xiao, Y. Chen, and L. Liu, “Upconversion mechanisms of Er³⁺:NaYF₄ and thermal effects induced by incident photon on the green luminescence,” *J. Lumin.*, vol. 175, pp. 35–43, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.02.018.
- [88] S. S. T. Tatsuya, “Transparent crystallized glass,” JP2014091650A, 2014.
- [89] O. Yuhu and J. Wang, “A wavelength up-conversion glass ceramic and a process for the production thereof,” EP0640571A1, 1995.
- [90] S. Kang *et al.*, “Precisely controllable fabrication of Er³⁺-doped glass ceramic fibers: Novel mid-infrared fiber laser materials,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 18, pp. 4549–4556, 2017, doi: 10.1039/c7tc00988g.
- [91] C. Koepke, K. Wisniewski, M. Żelechower, and E. Czyska, “The role of phonons in the luminescence characteristics of SICLOF oxyfluoride glass and glass-ceramic fibers doped with Er³⁺/Yb³⁺,” *J. Lumin.*, vol. 204, no. August, pp. 278–283, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.08.035.
- [92] T. Komatsu, “Design and control of crystallization in oxide glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 428, pp. 156–175, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.017.
- [93] K. Shinozaki, A. Noji, T. Honma, and T. Komatsu, “Morphology and photoluminescence properties of Er³⁺-doped CaF₂ nanocrystals patterned by laser irradiation in oxyfluoride glasses,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 145, pp. 81–87, 2013, doi: 10.1016/j.jfluchem.2012.10.007.
- [94] S. D. Melgaard, A. R. Albrecht, M. P. Hehlen, and M. Sheik-Bahae, “Solid-state optical refrigeration to sub-100 Kelvin regime,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 2–7, 2016, doi: 10.1038/srep20380.
- [95] J. Zhong *et al.*, “A review on nanostructured glass ceramics for promising application in optical thermometry,” *J. Alloys Compd.*, vol. 763, pp. 34–48, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.348.
- [96] G. Lee *et al.*, “Synthesis and Luminescence Properties of Transparent Nanocrystalline GdF₃:Tb Glass-Ceramic Scintillator,” *J. Lumin.*, vol. 147, pp. 363–366, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.11.073.
- [97] J. Cao, W. Chen, L. Chen, X. Sun, and H. Guo, “Synthesis and characterization of BaLuF₅: Tb³⁺ oxyfluoride glass ceramics as nanocomposite scintillator for X-ray imaging,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 15, pp. 17834–17838, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.114.
- [98] W. Chen *et al.*, “Highly efficient Na₅Gd₉F₃₂:Tb³⁺ glass ceramic as nanocomposite scintillator for X-ray imaging,” *Opt. Mater. Express*, vol. 8, no. 1, p. 41, Jan. 2018, doi: 10.1364/OME.8.000041.

- [99] E. Elsts *et al.*, “Studies of radiation defects in cerium, europium and terbium activated oxyfluoride glasses and glass ceramics,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 41, pp. 90–93, 2015, doi: 10.1016/j.optmat.2014.10.042.
- [100] Z. Wang and L. Cheng, “Gamma ray irradiation-induced variations in structure and optical properties of cerium/titanium-doped oxyfluoride transparent glass-ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 92, pp. 104–112, 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.04.010.
- [101] G. Okada *et al.*, “Samarium-doped oxyfluoride glass-ceramic as a new fast erasable dosimetric detector material for microbeam radiation cancer therapy applications at the canadian synchrotron,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 7, pp. 2147–2153, 2014, doi: 10.1111/jace.12938.
- [102] M. Sheik-Bahae and R. I. Epstein, “Optical refrigeration,” *Nat. Photonics*, vol. 1, no. 12, pp. 693–699, 2007, doi: 10.1038/nphoton.2007.244.
- [103] G. Nemova and R. Kashyap, “Laser cooling with Tm³⁺-doped oxy-fluoride glass ceramic,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 29, no. 11, p. 3034, 2012, doi: 10.1364/josab.29.003034.
- [104] K. V. Krishnaiah, E. Soares de Lima Filho, Y. Ledemi, G. Nemova, Y. Messaddeq, and R. Kashyap, “Development of ytterbium-doped oxyfluoride glasses for laser cooling applications,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 21905, Apr. 2016, doi: 10.1038/srep21905.
- [105] A. Khare, *A critical review on the efficiency improvement of upconversion assisted solar cells*, vol. 821. Elsevier B.V., 2020.
- [106] H. Fu *et al.*, “Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu²⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped SrLaF₅ nanocrystals,” *Mater. Lett.*, vol. 71, pp. 15–17, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.12.004.
- [107] Y. Ledemi *et al.*, “White light and multicolor emission tuning in triply doped Y³⁺/Tm³⁺/Er³⁺ novel fluoro-phosphate transparent glass-ceramics,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 25, pp. 5046–5056, 2014, doi: 10.1039/C4TC00455H.
- [108] Z. Chen *et al.*, “Near-infrared wavelength-dependent nonlinear transmittance tailoring in glass ceramics containing Er³⁺:LaF₃ nanocrystals,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 28, pp. 6707–6712, 2016, doi: 10.1039/C6TC01876A.
- [109] J. Méndez-ramos, J. C. Ruiz-morales, and P. Acosta-mora, “Rare-earth doped nano-glass-ceramics for extending spectral response of water-splitting semiconductor electrodes by high intense UV-blue up-conversion : Turning the sun into blue,” *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 313–317, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.068.
- [110] N. Doebelin and R. Kleeberg, “Profex : a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 48, no. 5, pp. 1573–1580, Oct. 2015, doi: 10.1107/S1600576715014685.
- [111] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [112] R. E. Thoma, G. M. Hebert, H. Insley, and C. F. Weaver, “Phase Equilibria in the System Sodium Fluoride-Yttrium Fluoride,” *Inorg. Chem.*, vol. 2, no. 5, pp. 1005–1012, Oct. 1963, doi: 10.1021/ic50009a030.

- [113] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant, and M. Zahir, "Single-crystal structure refinement and luminescence analysis of β -NaEuF₄," *J. Alloys Compd.*, vol. 257, no. 1–2, pp. 65–68, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(97)00016-9.
- [114] A. Sarakovskis, G. Krieke, G. Doke, J. Grube, L. Grinberga, and M. Springis, "Comprehensive study on different crystal field environments in highly efficient NaLaF₄: Er³⁺ upconversion phosphor," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 39, pp. 90–96, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.optmat.2014.11.004.
- [115] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, and M. P. Hehlen, "Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 5, pp. 3337–3346, Feb. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.3337.
- [116] G. Krieke, A. Sarakovskis, and M. Springis, "Cubic and rhombohedral Ba₄Lu₃F₁₇:Er³⁺ in transparent glass ceramics: Crystallization and upconversion luminescence," *J. Lumin.*, vol. 200, pp. 265–273, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.04.016.
- [117] I. V. Veksler *et al.*, "Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 79, pp. 20–40, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.gca.2011.11.035.
- [118] B. A. Maksimov *et al.*, "The fluorite-matrix-based Ba₄R₃F₁₇ (R = Y, Yb) crystal structure. Ordering of cations and specific features of the anionic motif," *Crystallogr. REPORTS*, vol. 41, no. 1, pp. 50–57, 1996.
- [119] B. P. Sobolev *et al.*, "Ba_{1-x}R_xF_{2+x} Phases (R = Gd-Lu) with distorted fluorite-type structures—products of crystallization of incongruent melts in the BaF₂-RF₃ Systems (R = Gd-Lu). III. Defect Ba_{0.75}Lu_{0.25}F_{2.25} structure. A new {Lu₈[Ba₆F₇₁]} supercluster of defects," *Crystallogr. Reports*, vol. 48, no. 6, pp. 944–952, Nov. 2003, doi: 10.1134/1.1627436.

PATEICĪBAS

Šis pētījums īstenots, pateicoties Valsts pētījumu programmai IMIS², Latvijas Zinātņu akadēmijas projektam No. LZP-2018/1-0335 un Andra Riekstiņa “MikroTik” ziedojumam. Ziedojumus administrē Latvijas Universitātes fonds.

Es vēlos izteikt pateicību manam zinātniskajam vadītājam Anatolijam Šarakovskim par atbalstu un ilgstošām diskusijām, kas palīdzēja rast risinājumus daudziem stikla keramikas pētījumu izaicinājumiem.

Es vēlos pateikties LU CFI darbiniekiem, kas piedalījās šī darba tapšanā un apmācīja mani gan luminiscences spektroskopijas teorijā, gan tās praktiskajos pielietojumos. Īpaša pateicība Mārim Sprinģim, kas iesaistījās vērtīgās diskusijās par dažādām tēmām, sākot no optiskās spektroskopijas pamatiem, beidzot ar cietvielu mehānikas praktiskiem aspektam, Uldim Rogulim, kas sniedza izsmeļošas atbildes par pašvielas defektu veidošanos un pētīšanas metodēm, Jurģim Grūbem un Gunai Doķei, kas palīdzēja ar spektroskopisko mērījumu veikšanu, Meldrai Ķemerei un Andrim Antuzevičam par sadarbību un regulāru apjautāšanos par promocijas darba gaitu, Jevgēņijam Gabrusenokam par Ramana mērījumiem, kas ļāva izskaidrot augsto Ba₄RE₃F₁₇ luminiscences efektivitāti, Krišjānim Šmitam par TEM mērījumiem, kas bija neatņemama metode atsevišķu nanodaļiņu raksturošanai, Kārlim Kundziņam par apmācīšanu darbā ar SEM un Reinim Ignatānam par iedvesmojošām diskusijām un kristālisko struktūru Rietveld analīzi.

Visbeidzot vēlos pateikties ģimenei, kas mani atbalstīja studiju laikā, it īpaši Romānam, bez kura šis darbs būtu tapis vismaz gadu ātrāk.

