



**LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE**

**Promocijas darba  
kopsavilkums**

---

**Guna Doķe**

**SARKANĀ UN  
INFRASARKANĀ  
PĒCSPĪDĒŠANA AR PĀREJAS  
METĀLU JONIEM AKTIVĒTOS  
GERMANĀTU MATERIĀLOS**

Rīga 2023

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE



**LATVIJAS  
UNIVERSITĀTE**

**Guna Doķe**

**SARKANĀ UN INFRASARKANĀ PĒCSPĪDĒŠANA  
AR PĀREJAS METĀLU JONIEM AKTIVĒTOS  
GERMANĀTU MATERIĀLOS**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē  
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2023

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2012. gada līdz 2023. gadam.

Darbs sastāv no ievada, 4 nodaļām, tēzēm, literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija cietvielu fizikā

Darba zinātniskais vadītājs: Profesors *Dr. phys.* Anatolijs Šarakovskis, LU CFI vadošais pētnieks un Spektroskopijas laboratorijas vadītājs

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. habil. phys.* Linards Skuja, Latvijas Universitāte;
- 2) *Dr. phys.* Pāvels Onufrijevs, Rīgas Tehniskā Universitāte;
- 3) *Prof. PhD.* Marco Kirm, Tartu Universitāte (Igaunija).

Promocijas darba aizstāvēšana notiks maijā Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2023. gada 12. maijā plkst. 15:00, LU CFI konferenču zālē, Ķengaraga ielā 8.

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 Sintija Siliņa

© Latvijas Universitāte, 2023  
© Guna Doķe, 2023

ISBN 978-9934-18-960-9

ISBN 978-9934-18-961-6 (PDF)

# ANOTĀCIJA

Ilgstoša pēcspīdēšana ir luminiscence, kuras ilgums ir no dažām sekundēm līdz vairākām dienām pēc ierosmes avota izslēgšanas. Lielākajai daļai aprakstīto pēcspīdošo materiālu emisija ir elektromagnētiskā spektra redzamajā daļā, jo sevišķi zaļajā. Lai gan literatūrā ir minēts plašs pielietojuma klāsts materiāliem, kas izstaro sarkanajā un tuvajā infrasarkanajā spektra diapazonā, pētījumu skaits par šādiem materiāliem ir salīdzinoši mazāks. Balstoties uz iepriekšminētajiem apsvērumiem, šis darbs ir veltīts jaunu sarkanā un tuvā infrasarkanā spektra diapazonā emitējošu ilgspīdošu materiālu  $\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$  un  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4: \text{Mn}$  ( $x = 0.0 - 1.0$ ) sintēzei un analīzei. Papildus tika analizēta iespēja uzlabot jau iepriekš zināma ilgspīdoša materiāla  $\text{MgGeO}_3: \text{Mn}^{2+}$  luminiscences īpašības, veicot sintēzi reducējošā atmosfērā.

Visi minētie materiāli tika sintezēti, izmantojot cietvielu sintēzes metodi, un analizēti, izmantojot tādas metodes kā rentgenstaru difrakcija, optiskā spektroskopija, elektronu paramagnētiskā rezonanse un termiski stimulētā luminiscence.

Tika secināts, ka visi trīs materiāli ir daudzsološi pēcspīdētāji, un paraugus ar optimālu aktivatoru koncentrāciju un pamatmateriāla sastāvu var raksturot ar pēcspīdēšanu, kas detektējama vairāk nekā 10 stundas pēc ierosmes avota izslēgšanas.

Šis darbs fokusējas uz lādiņnesēju ķērājcentru īpašībām un to ietekmi uz pēcspīdēšanas procesu. Tika secināts, ka  $\text{MgGeO}_3: \text{Mn}^{2+}$  materiālā pēc apstarošanas ar ultravioleto starojumu parādās diskreti ķērājcentri, un sintēze reducējošā atmosfērā palielina seklo ķērājcentru, kas ir atbildīgi par pēcspīdēšanu istabas temperatūrā, koncentrāciju.  $\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$  gadījumā var runāt par ķērājcentru nepārtraukto sadalījumu, savukārt,  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4: \text{Mn}$  materiālos tika konstatēta abu tipu ķērājcentru klātbūtne. Darbā aplūkots  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4: \text{Mn}$  izceļas ar tādu literatūrā reti aplūkotu īpatnību, ka par fotoluminiscenci un ilgspīdošo luminiscenci ir atbildīgi dažādi Mn luminiscences centri.

Apkopojot rezultātus, tika izdarīti secinājumi par ilgstošās pēcspīdēšanas mehānismiem un ķērājcentru īpašībām  $\text{MgGeO}_3: \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$  un  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4: \text{Mn}$  materiālos.

**Atslēgvārdi:** Ilgspīdoša luminiscence; pārejas metāli; germanāti; ķērājcentri; termiski stimulētā luminiscence; elektronu paramagnētiskā rezonanse.

# SATURS

<b>ANOTĀCIJA .....</b>	<b>3</b>
<b>SATURS .....</b>	<b>4</b>
<b>IEVADS .....</b>	<b>5</b>
MOTIVĀCIJA.....	5
DARBA MĒRĶIS UN GALVENIE UZDEVUMI.....	5
AUTORES IEGULDĪJUMS .....	6
ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE.....	6
<b>1. TEORIJAS PĀRSKATS.....</b>	<b>7</b>
1.1. ILGSTOŠĀ PĒCSPĪDĒŠANA .....	7
1.2. PUNKTVEIDA DEFEKTI KRISTĀLOS .....	8
1.3. PĀREJAS METĀLU JONU ĪPAŠĪBAS .....	9
<b>2. LITERATŪRAS PĀRSKATS .....</b>	<b>10</b>
2.1. PĀRSKATS PAR ILGSPĪDOŠIEM MATERIĀLIEM .....	10
2.2. DARBĀ IZMANTOTIE AKTIVATORI UN PAMATMATERIĀLI .....	11
2.2.1. <i>Ilgstoša pēcspīdēšana ar Mn aktivētos materiālos.....</i>	<i>11</i>
2.2.2. <i>Ilgstoša pēcspīdēšana ar Cr<sup>3+</sup> aktivētos materiālos.....</i>	<i>11</i>
2.2.3. <i>MgGeO<sub>3</sub>.....</i>	<i>11</i>
2.2.4. <i>Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> un Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.....</i>	<i>12</i>
<b>3. METODIKA.....</b>	<b>14</b>
3.1. SINTĒZE UN STRUKTŪRAS ANALĪZE .....	14
3.2. OPTISKO ĪPAŠĪBU ANALĪZE .....	14
3.3. TERMISKI STIMULĒTĀ LUMINISCENCE.....	15
3.3.1. <i>Ķērājcentru dabas novērtēšana.....</i>	<i>15</i>
3.3.2. <i>Ķērājcentru dziļuma novērtēšana.....</i>	<i>16</i>
3.4. ELEKTRONU PARAMAGNĒTISKĀ REZONANSE .....	16
<b>4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA.....</b>	<b>18</b>
4.1. SINTĒZES ATMOSFĒRAS IETEKME UZ MgGeO <sub>3</sub> :Mn <sup>2+</sup> .....	18
4.2. MgGeO <sub>3</sub> : Cr <sup>3+</sup> NIR PĒCSPĪDĒŠANA.....	22
4.3. Mg <sub>2</sub> Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> O <sub>4</sub> : Mn SARKANĀ ILGSPĪDĒŠANA .....	27
<b>SECINĀJUMI.....</b>	<b>33</b>
<b>TĒZES .....</b>	<b>35</b>
<b>LITERATŪRAS SARAKSTS.....</b>	<b>36</b>
<b>PUBLIKĀCIJU SARAKSTS.....</b>	<b>40</b>
AR TĒZĒM SAISTĪTĀS PUBLIKĀCIJAS.....	40
CITAS AR PĒCSPĪDĒŠANU SAISTĪTĀS PUBLIKĀCIJAS .....	40
<b>DALĪBA STARPTAUTISKĀS KONFERENCĒS.....</b>	<b>41</b>
<b>PATEICĪBAS.....</b>	<b>42</b>

# IEVADS

## Motivācija

Ilgstošā pēcspīdēšana (PersL – *persistent luminescence*) ir luminiscence, kuru raksturo starojuma emisija no dažām sekundēm līdz vairākām dienām pēc ierosmes avota izslēgšanas. PersL materiāli tiek izmantoti galvenokārt tehnoloģiski triviāliem pielietojumiem, piemēram, luminiscējošām krāsām, drošības zīmēm un dekorācijām. Vienlaikus notiek jaunu PersL materiālu izpēte un izstrāde, kas veicinātu pielietojumu tādās jomās kā medicīna, militārās tehnoloģijas, pretviltošana, u.c.

Šobrīd lielākā daļa attīstīto PersL materiālu emitē luminiscenci spektra redzamajā, jo sevišķi, zaļajā daļā. Šāda emisija nav optimāla vai vispār izmantojama tādiem pielietojumiem, kā piemēram, nakts redzamības iekārtām, biomedicīnas attēlveidošanai, u.c. Šajos gadījumos nepieciešami materiāli, kas emitē sarkanajā un tuvajā infrasarkanajā (NIR – *near infra-red*) spektra diapazonā. Neskatoties uz šo, par materiāliem ar emisijas joslām sarkanajā un NIR reģionos ir salīdzinoši mazāk pētījumu. Turklāt šie materiāli reti ir tikpat efektīvi intensitātes un emisijas ilguma ziņā kā komerciāli pieejamie zaļie un zilie PersL materiāli. Turklāt jāatzīmē, ka lielākā daļa šobrīd izmantoto PersL materiālu ir aktivēti ar retzemju elementu joniem. Retzemju elementi ir salīdzinoši dārgi un to izmantošana palielina PersL materiālu kopējās ražošanas izmaksas. Rezultātā izplatīta tendence jaunākās paaudzes PersL materiālu izstrādē ir izvairīšanās no retzemju joniem, tos aizstājot ar elementiem no citām grupām, galvenokārt pārejas metāliem.

Lai iegūtu sarkanu un NIR emisiju izmantojot pārejas metālus, parasti kā aktivatori tiek lietoti mangāna un hroma joni. Pārejas metālu jonus spēcīgi ietekmē kristāliskais lauks, un, izvēloties piemērotu matricu, iespējams iegūt sarkanu PersL  $Mn^{2+}$  gadījumā un NIR PersL  $Cr^{3+}$  gadījumā. Papildus, literatūrā atrodamā informācija liecina, ka germanāti ir izcili pamatmateriāli ar  $Mn^{2+}$  un  $Cr^{3+}$  aktivētiem PersL luminoforiem. Balstoties uz šo informāciju, tika izvirzīts sekojošs darba mērķis.

## Darba mērķis un galvenie uzdevumi

Šī darba mērķis ir izstrādāt jaunus un pilnveidot jau zināmus ar pārejas metālu joniem aktivētus sarkanos un NIR PersL materiālus.

Lai sasniegtu šo mērķi, tika izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- ▶ Ar  $Mn^{2+}$  un  $Cr^{3+}$  aktivētu germanātu materiālu sintēze, izmantojot cietvielu sintēzes metodi;

- ▶ Sagatavoto materiālu struktūras raksturojums, izmantojot rentgenstaru difrakcijas (XRD – *x-ray diffraction*) un elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR – *electron paramagnetic resonance*) metodes;
- ▶ Sagatavoto materiālu spektroskopisko īpašību raksturojums, izmantojot optiskās spektroskopijas metodes, piemēram, fotoluminiscences (PL – *photoluminescence*) spektru, dzišanas kinētiku, PL ierosmes spektru, PersL spektru un dzišanas kinētiku mērījumus;
- ▶ Sagatavoto materiālu defektu analīze, tai skaitā lādiņnesēju ķērājcentru īpašību (dziļuma, sadalījuma, blīvuma un stabilitātes) raksturojumu, kā arī atbilstošu defektu identificēšanu, izmantojot termiski stimulētās luminiscences (TSL – *thermally stimulated luminescence*) un EPR eksperimentālās metodes.

### **Autores ieguldījums**

Lielāko daļu paraugu ir sintezējusi autore. Autore ir veikusi visus PL emisijas un ierosmes spektru un kinētiku mērījumus istabas temperatūrā, PersL spektru un kinētiku mērījumus, XRD un TSL mērījumus. Autore ir veikusi visu datu analīzi, aprēķinus un vizualizāciju, kā arī ir visu ar promocijas darbu saistīto zinātnisko publikāciju korespondējošā autore.

Paraugu sintēzē palīdzēja MSc Aija Kalniņa. PhD Guna Kriekē veica PersL kinētiku mērījumus zemajās temperatūrās. Dr.phys. Andris Antuzevičs veica EPR mērījumus un to pirmējo analīzi.

### **Zinātniskā novitāte**

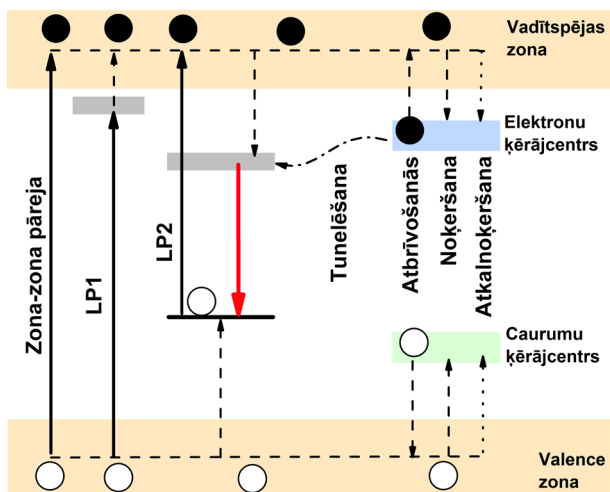
Promocijas darba ietvaros ir veiksmīgi sintezēti un analizēti jauni, iepriekš neaprašīti sarkanie un NIR PersL fosfori  $\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$  un  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4: \text{Mn}$  ( $x = 0,0 - 1,0$ ). Sniegta tajos esošo luminiscences mehānismu interpretācija ņemot vērā noskaidroto lādiņnesēju ķērājcentru tipu un īpašības. Papildus ir pētīta jau zināma un atzīta materiāla  $\text{MgGeO}_3: \text{Mn}^{2+}$  PersL īpašību uzlabošanas iespēja. Lai iegūtu optimālās šo materiālu luminiscences īpašības, ir izmantotas tādas metodes kā aktivatoru optimālās koncentrācijas noteikšana, sintēze dažādās atmosfērās un pamatmateriāla sastāva modificēšana.

Lielākā daļa šajā darbā izklāstīto rezultātu ir publicēti starptautiskos, recenzētos zinātniskos žurnālos, kas indeksēti starptautiskajā zinātniskajā datubāzē SCOPUS, kā arī prezentēti starptautiskās un vietējā mēroga konferencēs.

# 1. TEORIJAS PĀRSKATS

## 1.1. Ilgstošā pēcspīdēšana

Ir pieņemts, ka PersL process ietver trīs soļus: 1) jonizāciju, 2) lādiņnesēju noķeršanu un 3) atbrīvošanos no ķērājcentriem. Pirmais PersL procesa solis sastāv no ierosināšanas un delokalizācijas. Parasti elektrons ierosinātā stāvoklī joprojām ir piesaistīts jonam; tas ir lokalizēts. Tomēr, ja tiek nodrošināta pietiekama enerģija, elektrons var sasniegt vadītspējas zonu, kļūt kustīgs un delokalizēts. PersL materiāliem, kuru pamatā ir oksīdi, ir trīs tipiski elektronu delokalizācijas mehānismi. Pirmais ir elektrona pāreja no valences zonas uz vadītspējas zonu, ja absorbētā enerģija  $E \geq E_g$ , kur  $E_g$  ir aizliegtās zonas platums. Pārējās divas ir tā sauktās lādiņpārnese pārejas. **1.1.att.** LP1 apzīmē lādiņpārnesi no skābekļa jona valences zonā uz aktivatora jonu, kas rada lādiņpārnese joslu. Ja šī josla ir pietiekami tuvu vadītspējas zonai, daži elektroni var pāriet uz to. LP2 apzīmē lādiņpārnesi no aktivatora jona pamatstāvokļa uz vadītspējas zonu, proti, notiek aktivatora foto-oksidācija. Visos trīs gadījumos, ja elektrons tiek pārņemts uz vadītspējas zonu, tā vietā paliek caurums. Delokalizētie lādiņnesēji var pārvietoties pa visu kristālu, taču parasti kādā brīdī notiek lādiņnesēju lokalizācija atbilstošos ķērājcentros. Citiem vārdiem sakot – elektroni tiks notverti elektronu ķērājcentros un caurumu ķērājcentri notvers caurumus.



1.1. att. PersL mehānisma shematisks attēlojums (● – elektroni, ○ – caurumi).



Pēc tam, kad lādiņnesēji kādu laiku ir pavadījuši ķērājcentros, var notikt to atbrīvošanās un tam sekojoša lādiņnesēju rekombinācija rekombinācijas jeb luminiscences centros. Ir divas atbrīvošanās iespējas – termiskā atbrīvošanās uz vadītspējas un valences zonām vai tunelēšana uz rekombinācijas centru. Papildus konkurējošs process ir jau atbrīvotu lādiņnesēju atkārtota noķeršana pirms tie sasniedz rekombinācijas centros.

Kopumā PersL intensitātes I samazināšanos laikā t var raksturot ar vienādojumu (1.1), kur  $\gamma$  un  $l$  ir konstantes,  $l$  parasti ir no 1 līdz 2; tomēr ir ziņots par tik zemām vērtībām kā 0,5 [1,2]. Literatūrā ir demonstrēts, ka, ja notiek tunelēšana no elektronu ķērājcentra uz patvaļīgā sadalījumā esošiem rekombinācijas centriem,  $l = 1$  vai tuvu 1 [3,4].

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + \gamma t)^l} \quad (1.1)$$

## 1.2. Punktveida defekti kristālos

Reālā kristālā sagaidāmos punktveida defektus var iedalīt šādās grupās: vakance – anjona vai katjona trūkums; starprežģa defekts – pašvielas vai piemaisījuma jons aizņem starprežģa telpu, kas parasti ir tukša; pretējās pozīcijas defekts (*antisite*) – pašvielas jons vietā, ko parasti aizņem cits materiālā esošais elements; aizvietošanas defekts – piejaukuma jons, kas aizstāj pašvielas jonu. Kā arī iepriekš minēto defektu agregātu formas [5].

Vēl viena defektu apakšklase ir, tā sauktie, krāsu centri, kas ir punktveida defekti vai to agregāti, kas saistīti ar notvertiem elektroniem vai caurumiem. Tipisks krāsu centra piemērs ir F-centrs. Piemēram, anjonu vakancu klātbūtne rada lokalizētu pozitīvu lādiņu, jo trūkst negatīvā jona, kas parasti atrastos šajā režģa punktā. Ja brīvs elektrons pārvietojas caur kristālu, tas tiks piesaistīts lokalizētajam pozitīvajam lādiņam un var tikt iesprostots brīvajā vietā izveidojot F-centru. Līdzīgi, katjona vakance var būt saistīta ar caurumu notveršanu; šajā gadījumā sistēmu sauc par V-centru. Specifiski oksīdos, ar V-tipa centru tiek saprasts caurums, ko piesaistījis skābeklis un stabilizējusi blakus esošā katjona vakance. Ir vairāki citi krāsu centru veidi, piemēram, M-centrs (divi blakus esošie F-centri),  $V_k$ -centrs (viens caurums, ko daļa divi blakus esošie anjoni) utt. Vispārināti var pieņemt, ka F-tipa centri kalpo kā elektronu ķērājcentri un V-tipa centri kā caurumu ķērājcentri.

Kristalogrāfijā, ja aktivatora koncentrācija pārsniedz 1%, materiālu var saukt par cieto šķīdumu nevis par aktivētu materiālu. Tomēr lielākā daļa autoru luminiscences nozarē šo terminu izmanto aprakstot materiālu saimi ar dažādu kompozīciju klāstu un vienu kristāla struktūru. Labi zināms piemērs ir NaCl – KCl cietie šķīdumi. NaCl un KCl ir vienāda kubiskā kristāla struktūra, un ir iespējams izveidot tīru savienojumu ar jebkuru  $Na^+$  un  $K^+$  attiecību. Tātad, cietis šķīdums ir kristāliskā fāze ar mainīgu sastāvu [6].

### 1.3. Pārejas metālu jonu īpašības

Pārejas metālu elementiem ir raksturīga daļēji aizpildīta d orbitāle. Kā aktivatorus optiskajos materiālos galvenokārt izmanto 3d elementus [7].

Spektroskopiski aktīvās pārejas metālu jonu orbitāles vienlaicīgi ir arī valences orbitāles, kā rezultātā pārejas metālu jonu optiskās īpašības ir jo sevišķi jutīgas pret apkārtējo vidi. Dažādi pamatmateriāli nodrošina dažādas pārejas metālu jonu optiskās īpašības [8]. Proti, izmantojot pārejas metālu jonus kā aktivatorus, jāņem vērā kristāliskā lauka ietekme, jo tā izraisa brīvo jonu enerģijas līmeņu šķelšanos un noliekšanos. Lai noteiktu pārejas metālu jonu enerģijas līmeņu pozīcijas kristāliskā lauka ietekmē, tiek izmantotas Tanabe-Sugano diagrammas dažādām  $d^n$  elektronu konfigurācijām [9].

## 2. LITERATŪRAS PĀRSKATS

### 2.1. Pārskats par ilgspīdošiem materiāliem

Līdz 1990-to gadu vidum zinātniskajai sabiedrībai nebija plašas intereses par PersL fenomenu. Tomēr kopš tā laika publikāciju skaits par šo tēmu ir strauji pieaudzis.

Izplatīti PersL luminoforu pamatmateriāli ir oksīdi, silikāti, alumīnāti, nitrīdi, germanāti, gallāti utt. Kā aktivatori parasti tiek izmantoti retzemju joni (piemēram,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ), pārejas metālu joni (piemēram,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) un pēc-pārejas metālu joni (piemēram,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Katrai pamatkrāsai ir iegūti efektīvi PersL luminofori, kā piemēram, sarkanais PersL materiāls  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$  [10], zaļais PersL materiāls  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  [11] un zilais PersL materiāls  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  [12]. Tomēr, salīdzinot publikāciju skaitu, ir novērojams, ka ziņojumu skaits par sarkanajiem PersL materiāliem ir salīdzinoši mazāks, kā arī liela daļa no tiem joprojām ir izpētes stadijā, ar neapmierinošu pēcspīdēšanas ilgumu, intensitāti un citām praktiskajam pielietojumam nepieciešamām īpašībām [13].

Papildus redzamās gaismas diapazonā emitējošajiem PersL materiāliem, pieprasīti ir arī “neredzami”: ultravioletie (UV – *ultraviolet*) un NIR starotāji. Pateicoties pielietojuma potenciālam medicīnas nozarē, interese pat NIR PersL materiāliem pēdējo desmit gadu laikā ir strauji pieaugusi. Savukārt materiāli, kuros novērojama UV PersL, ir daudz retāk aprakstīti, tomēr arī par tiem pēdējo gadu laikā sāk pieaugt interese.

Šobrīd izplatītākie PersL materiālu pielietojumi ir salīdzinoši primitīvi: “tumsā spīdošas” rotallietas, luminiscējošas krāsas dažādām dekorācijām, pulksteņiem, utt. Iespējams, vissvarīgākais un zināmākais komercializētais PersL materiālu pielietojums ir avārijas zīmes ēkās un lidmašīnās, kas turpina spīdēt pilnīga elektroenerģijas zuduma gadījumā [14]. Papildus šiem, gadu gaitā ir ierosināti citi iespējamie pielietojumi, piemēram, biomedicīnas attēlveidošana [15], ceļa zīmes un apzīmējumi [16], pirkstu nospiedumu detektēšana [17], pretviltošanas marķējumi [18], utt.

Izstrādājot PersL materiālu, jāņem vērā vairāki aspekti. Pirmkārt, ir jāizvēlas optimāla pamatmateriāla un aktivatora kombinācija, kas būtu raksturojama ar vēlamu ierosmi un emisiju, piemērotu aizliegtās zonas platumu un piemērotiem ķērājcentriem. Otrkārt, jāizvēlas optimāla sintēzes metode un apstākļi. Cietvielu sintēzes gadījumā sintēzes atmosfērai var būt nozīmīga loma, jo sevišķi, ja pamatmateriāls ir ar skābekli bagāts. Šādos materiālos kā elektronu ķērājcentri tipiski kalpo skābekļa vakances un sintēze reducējošā atmosfērā vai vakuumā veicina to veidošanos [19,20]. Visbeidzot, ir aprakstīti dažādi veidi, kā uzlabot jau zināmo materiālu PersL īpašības. Visbiežāk minētie ir ko-aktivēšana, aizliegtās zonas modificēšana un PersL enerģijas pārnese.

## 2.2. Darbā izmantotie aktivatori un pamatmateriāli

### 2.2.1. Ilgstoša pēcspīdēšana ar Mn aktivētos materiālos

Mangāns ir viens no daudzsološākajiem aktivatoriem sarkano PersL materiālu izstrādē [21].  $Mn^{4+}$  joni mēdz aizņemt augstas simetrijas oktaedrisku pozīciju ar salīdzinoši spēcīgu lokālo kristālisko lauku un emitē sarkanu starojumu ar relatīvi asiem luminiscence pīķiem, parasti 620 – 720 nm diapazonā [22].  $Mn^{2+}$  var aizņemt pozīcijas gan ar oktaedrisku, gan ar tetraedrisku simetriju, kas mēdz būtiski atšķirties ar kristāliskā lauka stiprumu. Rezultātā  $Mn^{2+} \ ^4T_1(^4G) \rightarrow \ ^6A_1(^6S)$  optiskā pāreja var rezultēties ar ļoti atšķirīgu emisijas starojuma krāsu atkarībā no materiāla molekulārās ģeometrijas. Piemēram, oktaedriskā konfigurācijā, ir sagaidāma sarkana vai pat NIR emisija [14]. Turpretim, ja  $Mn^{2+}$  atrodas vājā kristāliskajā laukā, kas parasti sagaidāms pozīcijā ar tetraedrisku simetriju, parādās zaļa emisija. Jāpiemin, ka visos gadījumos sagaidāmas platas luminiscences joslas [23].

### 2.2.2. Ilgstoša pēcspīdēšana ar $Cr^{3+}$ aktivētos materiālos

Materiālos, kas aktivēti ar  $Cr^{3+}$  sagaidāma emisija diapazonā no 650 līdz pat 1200 nm, padarot  $Cr^{3+}$  par ideālu luminiscences centru lielai daļai sarkano un, jo sevišķi, NIR PersL materiālu [24]. Ja  $Cr^{3+}$  atrodas spēcīga kristāliskā lauka apstākļos, galvenokārt notiek spina aizliegtā  ${}^2E(^2G) \rightarrow {}^4A_2(^4F)$  pāreja un veidojas salīdzinoši šauras luminiscences joslas. Savukārt, ja  $Cr^{3+}$  atrodas vājā kristāliskā lauka apstākļos, ir sagaidāma platjoslas luminiscence, pateicoties  ${}^4T_2(^4F) \rightarrow {}^4A_2(^4F)$  pārejai. Ja kristāliskā lauka stiprums vērtējams kā vidējs, starp  ${}^2E(^2G)$  un  ${}^4T_2(^4F)$  līmeņiem pastāv termiskais līdzsvars un vienlaicīgi tiek novērota gan šaura, gan platjoslas  $Cr^{3+}$  luminiscences emisija [25].

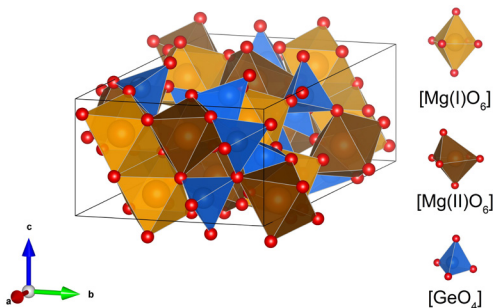
### 2.2.3. $MgGeO_3$

$MgGeO_3$  struktūra ir analoga Pbcn enstatītam. Tā sastāv no  $[GeO_4]$  tetraetriem un divu veidu  $[MgO_6]$  oktaetriem, kas abi ir nedaudz izkropļoti un tiem ir kopīgas savienojuma malas. Shematiskā kristāla struktūra un tās pamatvienības parādītas **2.1. att.**

Pirmais ziņojums par  $MgGeO_3$  kā perspektīvu PersL materiālu tika publicēts 2003. gadā [26]. Šajā darbā tika apspriesti ar Mn joniem aktivēti  $MgGeO_3$ ,  $Mg_2GeO_4$  un  $Mg_4GeO_6$  materiāli. Tika secināts, ka no šiem trim vislabākās PersL īpašības piemīt  $MgGeO_3:Mn^{2+}$ , kas raksturojams ar sarkanu PersL emisijas joslu ar maksimumu ap 680 nm un PersL tika novērota vismaz

stundu pēc ierosmes avota izslēgšanas. Šī publikācija ir devusi pamatu dažādiem pētījumiem par  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Mn}^{2+}$  PersL materiāliem [27,28].

Pēdējos pāris gados ir parādījusies informācija par uz  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Mn}^{2+}$  bāzes veidotiem materiāliem, kurus varētu izmantot biomedicīnas attēlveidošanai un optiskās informācijas uzglabāšanai. Iespējams, visintriģējošākais no šiem pētījumiem ir *Zheng et al.* 2020. gada publikācija [29], kurā tiek aprakstītas  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  PersL nanodaļiņas. Tās raksturojamas ar emisiju pirmajā un otrajā bioloģiskajā logā un tiek demonstrēts to pielietojums efektīvi realizējot audu iekaisuma uzraudzību laikā.



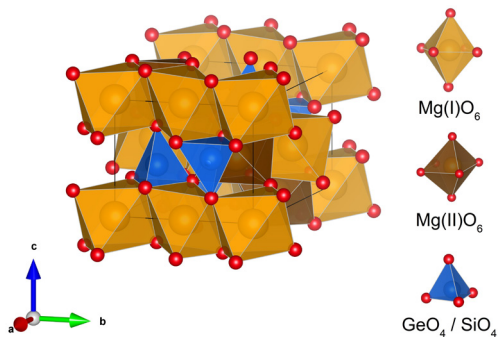
**2.1. att.**  $\text{MgGeO}_3$  materiāla kristāla struktūra un to veidojošie elementi.

## 2.2.4. $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ un $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  un  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  savienojumu kristāliskā struktūra ir parādīta **2.2. att.** Katrā struktūrā ir trīs veidu daudzskaldņi:  $[\text{GeO}_4]$  vai  $[\text{SiO}_4]$  tetraedri un divi atšķirīgi  $[\text{MgO}_6]$  oktaedri. Divi atšķirīgo katjonu oktaedri veido mainīgas ķēdes, kas ir paralēlas c asij. Viens no oktaedriem ir vairāk izkropļots [30].

Tāpat kā  $\text{MgGeO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ , kā PersL materiāls, pirmo reizi tika aprakstīts literatūras avotā [26]. Materiāls tika aktivēts ar mangānu, un tika novērotas  $\text{Mn}^{2+}$  raksturīgas luminiscences joslas. Līdz šim ir publicēts tikai viens cits ziņojums par PersL materiālu, kuram kā pamatmateriāls būtu izmantots  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  [31].

Tajā pašā laikā,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  luminofori ir izraisījuši plašu zinātnisko aprindu interesi jau kopš pagājušā gadsimta deviņdesmitajiem gadiem. Tomēr jāņem vērā, ka gandrīz visas ar  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  luminiscences īpašībām saistītās publikācijas koncentrējas uz PL, nevis PersL. Vienīgais ziņojums par PersL ar  $\text{Mn}^{2+}$  aktivētā  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  materiālā tika publicēts 2008. gadā, un tajā tiek aprakstīta sarkana PersL  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ :  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  materiālā [32]. Publikācijā ir aprakstītas divas platas, emisijas joslas, kas daļēji pārklājas, ar maksimumiem ap 645 un 723 nm, kas tiek skaidrotas ar  $\text{Mn}^{2+}$  optiskajām pārejām,  $\text{Mn}^{2+}$  joniem atrodoties divās neekvivalentas  $\text{Mg}^{2+}$  pozīcijās.



2.2. att.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  un  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  materiālu kristāla struktūra un to veidojošie elementi.

## 3. METODIKA

### 3.1. Sintēze un struktūras analīze

MgGeO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup>, MgGeO<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup> un Mg<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>: Mn paraugi tika sintezēti izmantojot cietvielu sintēzes metodi. Sintēzei nepieciešamās vielas (MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tika nosvērtas atbilstošās attiecībās, samaltas marmora pietā un pārnestas uz korunda tīģeli. Nākošajā sintēzes posmā vielu maisījumi tika karsēti sekojošos režīmos:

- ▶ 1250 °C, 2h vai nu gaisā vai reducējošā (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> maisījuma plūsma, 5% H<sub>2</sub>) atmosfērā, lai iegūtu polikristālistiskus ar Mn<sup>2+</sup> aktivētus MgGeO<sub>3</sub> materiālus;
- ▶ 1250 °C, 2h gaisa atmosfērā, lai iegūtu polikristālistiskus ar Cr<sup>3+</sup> aktivētus MgGeO<sub>3</sub> materiālus;
- ▶ 1450 °C, 2h gaisa atmosfērā, lai iegūtu polikristālistiskus ar Mn aktivētus Mg<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> materiālus.

Izmantotais sildīšanas un dzesēšanas ātrums 5 °C/min. Pēc sintēzes paraugi tika samalti. Visām termiskajām apstrādēm tika izmantota augst-temperatūras krāsns Carbolite HTF18.

Sagatavoto paraugu fāžu sastāvs tika pētīts ar XRD metodi. XRD ainu iegūšanai tika izmantots rentgenstaru difraktometrs Rigaku MiniFlex 600. XRD piķu pozīcijas tika salīdzinātas ar Starptautiskā difrakcijas datu centra (ICDD – *International Centre for Diffraction Data*) pulvera difrakcijas failu (PDF – *Powder Diffraction File*) datu bāzi, lai noteiktu paraugu sastāvu [33]. Papildus XRD mērījumiem, sintezēto materiālu fāzes tīrība tika apstiprināta, izmantojot Rītvela analīzi, kas tika veikta, izmantojot *Profex* programmatūru [34].

### 3.2. Optisko īpašību analīze

Lai ierosinātu PL un PersL emisiju NIR un redzamajā spektra apgabalā, kā ierosmes avots tika izmantots Nd: YAG impulsa lāzers NT342/3UV (impulsa ilgums – 4 ns) no Ekspla (viļņa garums regulējams no 210 nm līdz 2300 nm). Spektri tika ierakstīti vai nu ar Andor DU-490-A CCD kameru NIR PL gadījumā vai Andor iSTAR DH-734 CCD kameru redzamās PL gadījumā. CCD kameras tika savienotas ar Andor SR-303i-B monohromatoru/spektrometru.

Lai iegūtu PL ierosmes spektrus, tika izmantots PL spektrometrs FLS1000 no Edinburgh Instruments. Iekārtā izmantotais ierosmes avots ir 450 W nepārtraukta starojuma ksenona lampa. Signāla noteikšanai tika izmantots fotoelektronu daudzkārsotājs ar detekcijas diapazonu no 200 nm līdz ≈ 870 nm.

PersL dzišanas kinētikas tika mērītas, izmantojot Lexsyg research TSL/OSL iekārtu no Freiberg Instruments GmbH, kas apvienota ar fotoelektronu

daudzkāršotāju Hamamatsu R13456. Kā apstarošanas avots tika izmantots Q-switched impulsu UV lāzers DTL-389QT (viļņa garums 263 nm) no Laser-compact Group.

Visi PL, PL ierosmes un PersL spektru mērījumi tika koriģēti atbilstoši iekārtu spektrālajai jutībai.

### 3.3. Termiski stimulētā luminiscence

TSL mērījumi tika veikti, izmantojot iepriekšminēto Lexsyg research TSL/OSL iekārtu. Kā apstarošanas avoti tika izmantots vai nu Q-switched impulsu UV lāzers DTL-389QT (viļņa garums 263 nm) no Laser-compact Group, vai rentgenstaru lampa VF-50 J/S, (40 kV, 0,5 mA, W anods).

TSL līknes var izmantot, lai veiktu ķērājcentru īpašību analīzi. Pirmkārt, pīķu skaits līknē atspoguļo dažādu tipu ķērājcentru skaitu materiālā. Otrkārt, katra pīķa pozīcija un intensitāte netieši norāda uz notverto lādiņnesēju ķērājcentru dziļumu un aizpildīto ķērājcentru blīvumu [35]. Pielietojot dažādas mērījumu un analīzes metodes, iespējams novērtēt ķērājcentru dabu: vai materiālā ir diskreti ķērājcentru līmeņi, vai arī ķērājcentrus var raksturot ar nepārtrauktu sadalījumu, kā arī precīzas ķērājcentru dziļuma vērtības, utt.

#### 3.3.1. Ķērājcentru dabas novērtēšana

$T_{\max} - T_{\text{stop}}$  eksperimentāla metode, ko mēdz saukt arī par daļējas termiskās tīrīšanas analīzi, ir plaši izmantota, lai noteiktu precīzu TSL pīķu skaitu un to maksimumu temperatūru  $T_{\max}$ , kas ļauj izdarīt secinājumus par ķērājcentru dabu un dziļumu [36].  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$  metode balstās uz iepriekš apstarota parauga izkarsēšanu līdz izvēlētai temperatūrai  $T_{\text{stop}}$ , tādējādi termiski “iztīrot” TSL līkni līdz šai temperatūrai, t.i., atbrīvojot lādiņus no ķērājcentriem, līdz atbilstošam dziļumam. Pēc tam paraugu atdzesē līdz istabas temperatūrai un mēra TSL līkni kā parasti. Šis process, ieskaitot apstarošanu, tiek atkārtots vairākas reizes, katru reizi palielinot  $T_{\text{stop}}$  par dažiem grādiem. Katrai izmēritajai TSL līknei tiek noteikta pirmā lokālā maksimuma temperatūra  $T_{\max}$ . Iegūtās  $T_{\max}$  un tām atbilstošās  $T_{\text{stop}}$  vērtības tiek attēlotas  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$  diagrammā. Ja materiālā ir tikai viena tipa ķērājcentri, ir sagaidāms, ka, mainot  $T_{\text{stop}}$  vērtību,  $T_{\max}$  vērtība nemainās un diagrammā parādās viena taisna līnija. Ja ķērājcentru skaits ir lielāks, bet tie ir enerģētiski atdalīti un uzskatāmi par diskreitiem, parādīsies “kāpņveida” struktūra, kurā katrs “pakāpiens” norāda uz atsevišķa ķērājcentra klātbūtni. Visbeidzot, ja ķērājcentru skaits ir liels un tos var aprakstīt ar nepārtrauktu sadalījumu,  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$  diagrammā sagaidāma diagonāla līnija ar virziena koeficientu ap 1 [37].

Lai novērtētu aizpildīto ķērājcentru blīvuma sadalījumu tika izmantota metode, kas aprakstīta literatūras avotā [38]. Šī metode balstās uz starpības aprēķinu starp divu secīgu TSL līkņu integrēto intensitāti no  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$



eksperimenta. Tā kā integrētā intensitāte reprezentē kopējo piepildīto ķērājcentru skaitu pēc tam, kad paraugs ir termiski “iztīrīts” līdz  $T_{\text{stop}}$ , atšķirība starp integrētajām intensitātēm raksturo piepildīto ķērājcentru skaita izmaiņu starp mērījumiem. No šiem datiem var iegūt aizpildīto ķērājcentru blīvumu pie dažādām priekšsildīšanas temperatūrām.

### 3.3.2. Ķērājcentru dziļuma novērtēšana

Lai novērtētu ķērājcentru dziļumu, šajā darbā tika izmantotas divas metodes. Pirmā no tām ir mainīgo sildīšanas ātrumu metode [39], kas balstās uz TSL pīķu maksimumu nobīžu novērtējumu atkarībā no karsēšanas ātruma. Katram paraugam tiek veikti atkārtoti TSL mērījumi katru reizi mainot karsēšanas ātrumu. Katrai iegūtajai TSL līknei tiek noteikta  $T_{\text{max}}$  vērtība. Izmantojot dažādus sildīšanas ātrumus  $\beta$  un vienādojumu (3.1), var iegūt ķērājcentru dziļumu  $E_a$ .

$$\frac{\beta E_a}{k_B T_{\text{max}}^2} = s \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_{\text{max}}}\right). \quad (3.1)$$

Vienādojumā (3.1)  $k_B$  ir Bocmaņa konstante un  $s$  ir frekvenču faktors. Grafiski attēlojot  $\ln\left(\frac{T_{\text{max}}^2}{\beta}\right)$  kā funkciju no  $\left(\frac{1}{k_B T_{\text{max}}}\right)$  tiek iegūta taisne ar virziena koeficientu  $E_a$ .

Otra izmantotā metode ir sākotnējā pieauguma analīzes (IRA – *initial rise analysis*) metode. IRA balstās uz TSL pīķa zemā temperatūru puses sākuma daļas analīzi. Ir pieņemts, ka šī sākuma daļa seko Arēnīusa vienādojumam [40]:

$$I(T) = C \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.2)$$

šeit  $I(T)$  – TSL intensitāte kā funkcija no temperatūras  $T$ ,  $C$  – konstante. Saskaņā ar vienādojumu (3.2), ja  $\ln(I)$  ir attēlots kā funkcija no  $\frac{1}{k_B T}$ , TSL pīķa sākotnējā daļa attēlojas kā taisne ar virziena koeficientu  $-E_a$ .

## 3.4. Elektronu paramagnētiskā rezonanse

EPR spektri tika mērīti izmantojot Bruker ELEXSYS-II E500 CW-EPR spektrometru, kas darbojās X (9,836 GHz) un Q (33,91 GHz) mikroviļņu frekvenču joslās. Spektru iegūšanas parametri bija: 10 mW mikroviļņu jauda un 0,2 mT magnētiskā lauka modulācijas amplitūda. Pakāpeniska paraugu sildīšana tika veikta laboratorijā izgatavotā krāsnī. Apstarošanai tika izmantota

rentgenstaru lampa Spellman (40 kV, 20 mA, W anods) vai impulsu lāzers NT342/3UV no Ekspla. EPR spektru simulācijām tika izmantota programmatūra *EasySpin* [41].

EPR spektroskopija balstās uz kvantu fizikas priekšstatiem par magnētisko momentu un elektrona spinu. Ja materiāls tiek pakļauts ārējam magnētiskajam laukam, elektrona spins ieņem virzienu paralēli magnētiskā lauka virzienam un notiek spina sašķelšanās apakšlīmeņos. Šo efektu sauc par elektronu Zēmana efektu [42]. Enerģijas starpību  $h\nu$  starp apakšlīmeņiem var izteikt ar šādu vienādojumu:

$$h\nu = g\mu_B B \quad (3.3)$$

šeit  $h$  – Planka konstante,  $\nu$  – absorbētā elektromagnētiskā starojuma frekvence,  $\mu_B$  – Bora magnetons,  $B$  – rezonanses magnētiskā lauka indukcija un  $g$  ir spektroskopiskās sašķelšanās faktors, kurš ņem vērā orbitālo un spinu momentu ieguldījumu paramagnētiskās daļiņas stāvoklī.  $g$  faktors brīvam elektronam ir 2.0023, bet var būtiski atšķirties dažādiem paramagnētiskiem joniem cietvielu materiālos.

Reālās kristālu sistēmās, papildus mijiedarbībai ar ārējo magnētisko lauku, kādu lomu EPR spektros var spēlēt arī citi mijiedarbības veidi:

- ▶ elektronu-elektronu mijiedarbība sistēmās ar vairākiem nesapārotiem elektroniem parādās spektros kā sīkstruktūra;
- ▶ kodola-elektronu mijiedarbība spektros parādās kā hipersīkstruktūra;
- ▶ citas mijiedarbības, piemēram, kodola spina mijiedarbība ar ārējo magnētisko lauku [43].

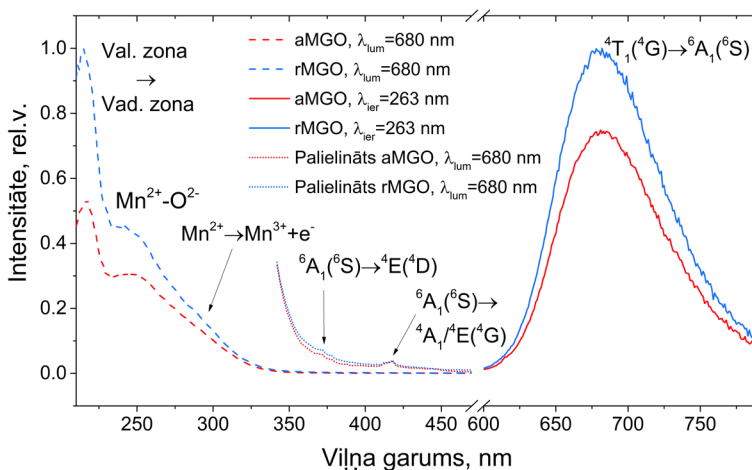
## 4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

### 4.1. Sintēzes atmosfēras ietekme uz $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$

$\text{MgGeO}_3$ : 0.1 mol%  $\text{Mn}^{2+}$  paraugi tika sintezēti vai nu gaisā, vai reducējošā atmosfērā. Iegūtie paraugi tiks apzīmēti kā aMGO (sintēze gaisā) un rMGO (sintēze reducējošā atmosfērā).

Balstoties uz XRD mērījumiem, tika secināts, ka abus paraugus var pilnībā raksturot ar ortorombiska  $\text{MgGeO}_3$  struktūru, kas atbilst PDF 00-034-0281. Mangāna joni ir izvietojušies  $\text{MgGeO}_3$  režģī un neveido citas fāzes. Balstoties uz jonu rādusiem,  $\text{Mn}^{2+}$ , visticamāk, aizņem  $\text{Mg}^{2+}$  vietas.

**4.1. att.** parādīti PL ierosmes ( $\lambda_{\text{lum}} = 680 \text{ nm}$ ) un PL ( $\lambda_{\text{ier}} = 263 \text{ nm}$ ) spektri abiem paraugiem. Ar  $\text{Mn}^{2+}$  iekšcentru pārejām saistīto ierosmes joslu zemās intensitātes dēļ, **4.1. att.** tika palielināts PL ierosmes spektra 340 – 450 nm spektrālais apgabals. Visas novērotās ierosmes joslas labi atbilst vairākiem iepriekšējiem pētījumiem [27,44].

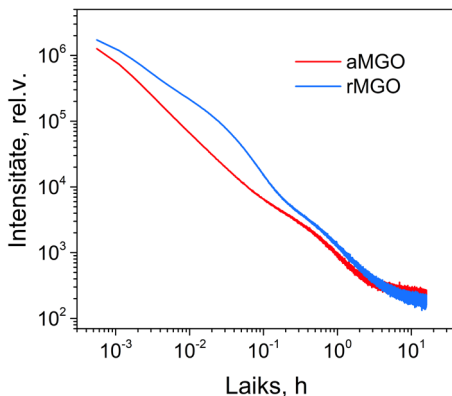


**4.1. att.** aMGO un rMGO paraugu PL ierosmes spektri ( $\lambda_{\text{lum}} = 680 \text{ nm}$ ) ar palielinātu 340 – 450 nm daļu un PL ( $\lambda_{\text{ier}} = 263 \text{ nm}$ ) spektri.

Abiem paraugiem, ierosinot ar UV starojumu, tika novērota intensīva, sarkana PL josla ar maksimumu pie 680 nm. Šī josla atbilst  $\text{Mn}^{2+}$  optiskajai pārejai no ierosinātā stāvokļa  $^4\text{T}_1(^4\text{G})$  uz pamatstāvokli  $^6\text{A}_1(^6\text{S})$  [45]. Tika novērots, ka sintēze reducējošā atmosfērā nedaudz palielina PL intensitāti.

Pārtraucot UV ierosmi, abiem paraugiem novērojama  $\text{Mn}^{2+}$  raksturīga pēcspīdēšana, ko pēc apstarošanas ar 263 nm, 3 min, iespējams detektēt vairāk nekā 10 stundas. PersL dzišanas kinētikas ir attēlotas **4.2. att.** Pirmajās trīs

pēcspīdēšanas stundās rMGO paraugs raksturojams ar augstāku PersL intensitāti nekā aMGO paraugs; pie  $t > 3\text{ h}$  būtiskas atšķirības intensitātē vairs nav novērojamas. Dzišanas profilus dubultlogaritmiskajā attēlojumā nevar aprakstīt tikai ar vienu taisni; tomēr katrā profilā ir redzamas vairākas lineāras daļas ar dažādiem slīpumiem. Šādu, sarežģītu, PersL dzišanas dabu var sagaidīt gadījumos, kad PersL mehānismā iesaistās dažādi, savstarpēji nesaistīti ķērājcentri. Tātad, aMGO un rMGO paraugu PersL dzišanas profili norāda uz vairāku veidu ķērājcentru klātbūtni.

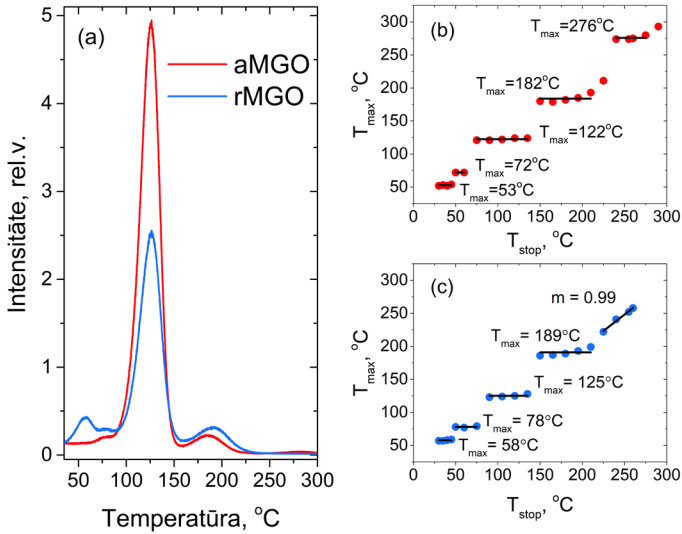


**4.2. att.** aMGO un rMGO paraugu PersL dzišanas kinētikas. Apstarots 3 min ar 263 nm.

Lai analizētu ķērājcentru īpašības, tika veikti TSL mērījumi, iegūtās TSL līknes ir parādītas **4.3. att. (a)**. Katra līkne sastāv no vairākiem pīķiem, no kuriem vislielākā intensitāte ir pīķim ar maksimumu ap 125 °C. Lai gan abiem paraugiem TSL pīķi parādās vienos un tajos pašos temperatūras diapazonos, sintēze reducējošā atmosfērā palielina TSL pīķu relatīvo intensitāti zemo temperatūru diapazonā, kas norāda uz palielinātu seklo ķērājcentru relatīvo blīvumu.

Lai noteiktu precīzu TSL pīķu skaitu, to maksimumiem atbilstošo temperatūru un iegūtu informāciju par ķērājcentru dabu, tika izmantota  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$  eksperimentālā metode. Iegūtās  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$  diagrammas ir attēlotas **4.3. att. (b,c)**. aMGO paraugā tika konstatēti pieci diskreti ķērājcentri temperatūras diapazonā no istabas temperatūras līdz 300 °C. Turklāt  $T_{\max}$  vērtības, kas ir aptuveni 53; 72; 122; 182; 276 °C, mainot  $T_{\text{stop}}$ , būtiski nemainās. rMGO gadījumā pirmajiem četriem ķērājcentriem ir nedaudz augstākas  $T_{\max}$  vērtības, tomēr tie joprojām ir diskreti pēc savas dabas. Būtiska atšķirība starp aMGO un rMGO paraugu  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$  diagrammām parādās augstas temperatūras diapazonā, kur  $T_{\text{stop}} > 200$  °C. rMGO paraugam pazūd “kāpņu” forma, un datu

punktus var viegli aprakstīt ar taisnu līniju. Šāda izmaiņa norāda uz TSL pīķu ciešu pārklāšanos un nepārtraukta ķērājcentru sadalījuma parādīšanos [46].

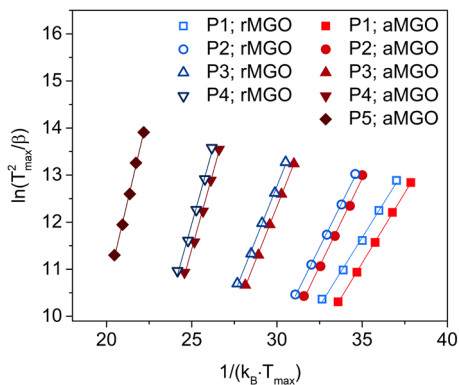


**4.3. att. (a)** aMGO un rMGO paraugu TSL līknes pēc apstarošanas ar 263 nm; karsēšanas ātrums 1 °C/s.  $T_{\max} - T_{\text{stop}}$  diagrammas aMGO **(b)** un rMGO **(c)** paraugiem.

Atsaucoties uz literatūras avotu [47], starp PL, PersL spektriem un TSL līknēm nav būtisku atšķirību paraugus apstarojot ar UV vai rentgenstarojumu. Ērtības labad, turpmākie mērījumi tika veikti izmantojot apstarošanu ar rentgenstaru lampu.

Lai novērtētu  $E_a$ , tika izmantota mainīgā sildīšanas ātruma metode. Izmantojot dažādus sildīšanas ātrumus (0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 °C/s) un vienādojumu (3.1), tika iegūti katram TSL pīķim atbilstošs ķērājcentra dziļums.

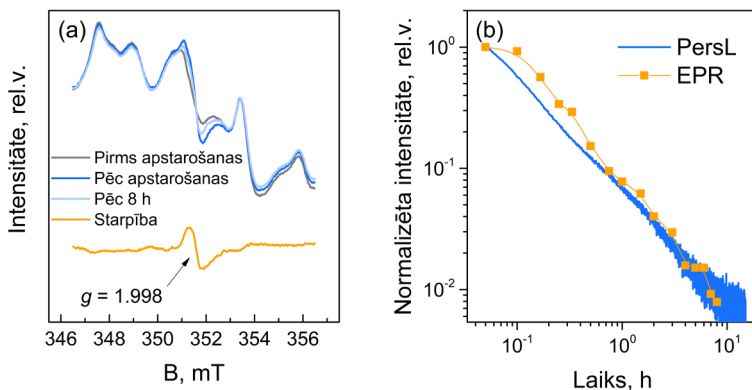
**4.4. att.** parāda 5 punktu kopas, kas attiecas uz abu paraugu TSL pīķu maksimumiem. Iegūtās ķērājcentru dziļumu vērtības aMGO paraugam:  $0,60 \pm 0,01$  eV;  $0,75 \pm 0,02$  eV;  $0,91 \pm 0,01$  eV;  $1,30 \pm 0,04$  eV;  $1,55 \pm 0,04$  eV, un rMGO paraugam:  $0,58 \pm 0,02$  eV;  $0,73 \pm 0,01$  eV;  $0,91 \pm 0,02$  eV;  $1,30 \pm 0,06$  eV. Zemās signāla intensitātes un traucējošā termiskā starojuma dēļ, nebija iespējams noteikt precīzu ķērājcentru dziļumu diapazonu rMGO paraugā esošajiem dziļajiem centriem, kas raksturojami ar nepārtrauktu sadalījumu. Ir sagaidāms, ka šīs vērtības ir tuvas aMGO parauga dziļā ķērājcentra  $E_a$  vērtībai  $1,30 \pm 0,06$  eV.



**4.4. att.** Mainīgā sildīšanas ātruma metodes aprēķini rMGO un aMGO paraugiem. TSL pīķi ir apzīmēti no P1 līdz P5 no zemākās līdz augstākajai  $T_{\max}$ .

Tiek uzskatīts, ka efektīva elektronu termiskā atbrīvošanās no ķērājcentriem uz vadītspējas zonu, kas nodrošina optimālu PersL istabas temperatūrā, būtu sagaidāma, ja ķērājcentru dziļums ir līdz 0,8 eV [48]. aMGO un rMGO gadījumā pirmie divi ķērājcentri ietilpst šajā diapazonā, un visblīvāk aizpildītā ķērājcentra  $E_a$  ir 0,91 eV, kas izskaidro materiāla efektīvo PersL. Būtiskākā atšķirība starp aMGO un rMGO paraugiem ir novērojama dziļo ķērājcentru gadījumā, kuri visticamākais nedod ieguldījumu istabas temperatūras PersL.

Paraugiem tika veikti EPR mērījumi pirms un pēc apstarošanas ar rentgenstariem. **4.5. att. (a)** parādīti rMGO EPR spektri. Pēc apstarošanas ir novērojamas  $Mn^{2+}$  signāla formas izmaiņas pie 351 mT ( $g = 1,998$ ). Matemātiska spektru atņemšana pēc un pirms apstarošanas, atklāj papildu komponenti. “Starpības” signāls tika detektēts 8 stundas pēc apstarošanas. Negatīvā nobīde no brīvo elektronu  $g$  vērtības liecina, ka signāls varētu piederēt F-tipa centram [49]. Visticamākais kandidāts ir  $F^+$  centrs – viens elektrons, kas noķerts skābekļa vakancē. **4.5. att. (b)** dubultlogaritmiskajā attēlojumā ir parādīts, ka EPR signāla izmaiņu laikā un PersL dzišanas kinētiku rMGO paraugam var tuvināti aprakstīt kā taisnas līnijas ar līdzīgiem virziena koeficientiem, kas norāda, ka  $g = 1,998$  EPR signāla samazināšanas un PersL dzišana ir savstarpēji saistītas. “Starpības” signāls ir nestabils pie istabas temperatūras; tomēr pilnīga EPR spektra atgriešanās sākotnējā formā tika novērota tikai pēc karsēšanas 200 °C temperatūrā. Tātad eksperimentālie rezultāti norāda, ka novērotajam paramagnētiskajam centram ir nozīme TSL procesos no istabas temperatūras līdz 200 °C un tas varētu būt saistīts ar pirmajiem četriem TSL pīķiem.



**4.5. att. (a)** rMGO parauga EPR spektri pirms un pēc apstarošanas ar rentgenstarojumu, **(b)** “Starpības” EPR signāla  $g = 1,998$  EPR un PersL sabrukšanas līknes pēc apstarošanas ar rentgenstarojumu.

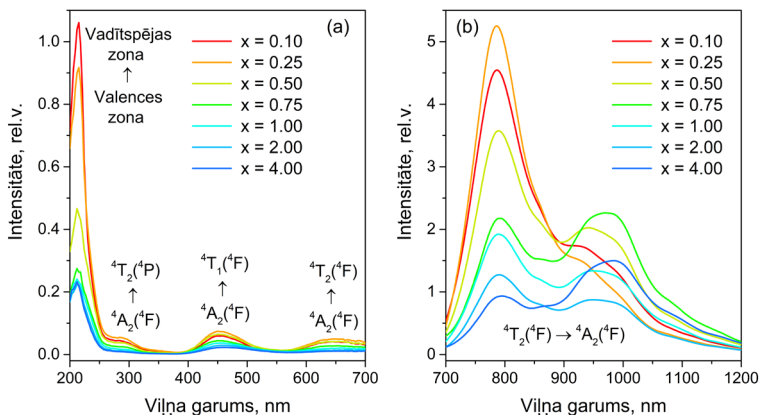
## 4.2. $\text{MgGeO}_3$ : $\text{Cr}^{3+}$ NIR pēcspīdēšana

Lai izstrādātu jaunu platjoslas NIR PersL luminoforu, tika sintezēta sērija ar  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$  materiāla paraugiem ar dažādām  $\text{Cr}^{3+}$  koncentrācijām. Iegūtie paraugi tiks apzīmēti kā MGO, un koncentrācija tiks norādīta ar x, kur  $x = 0, 10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00$  un  $4,00$  mol%.

Balstoties uz XRD mērījumiem, tika secināts, ka visus paraugus var raksturot ar ortorombisku  $\text{MgGeO}_3$  struktūru, kas atbilst PDF 00-034-0281. Netika novērotas atšķirības starp XRD ainām atkarībā no  $\text{Cr}^{3+}$  koncentrācijas, kas liecina, ka  $\text{Cr}^{3+}$  pilnībā iekļaujas  $\text{MgGeO}_3$  režģī bez būtiskām izmaiņām pamatmateriāla kristālrežģī, kā arī neveidojas citas fāzes.

PL ierosmes spektri parādīti **4.6. att. (a)**. Ierosmes josla ap 215 nm atbilst pamatmateriāla “valences zona  $\rightarrow$  vadītspējas zona” pārejai. Šis novērojums saskan ar iepriekš apspriestajiem aMGO un rMGO paraugiem. Pārējās trīs joslas tiek attiecinātas uz iepriekš dokumentētām spina atļautām  $\text{Cr}^{3+}$  pārejām:  ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(4\text{F})$  650 nm gadījumā;  ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{F})$  453 nm gadījumā un  ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{P})$  290 nm gadījumā [50,51].

Visiem paraugiem novērojama platjoslas emisija NIR spektrālajā diapazonā (apmēram 700 – 1200 nm), ja tie tiek ierosināti ar UV starojumu (**4.6. att. (b)**). PL emisija sastāv no vairākām joslām, kas savstarpēji pārsedzas. Divu intensīvāko joslu maksimumi ir ap 790 nm un 980 nm. Vairāku emisijas joslu klātbūtne ir saistīta ar vairākām nekvivalentām  $\text{Cr}^{3+}$  pozīcijām kristālrežģī.



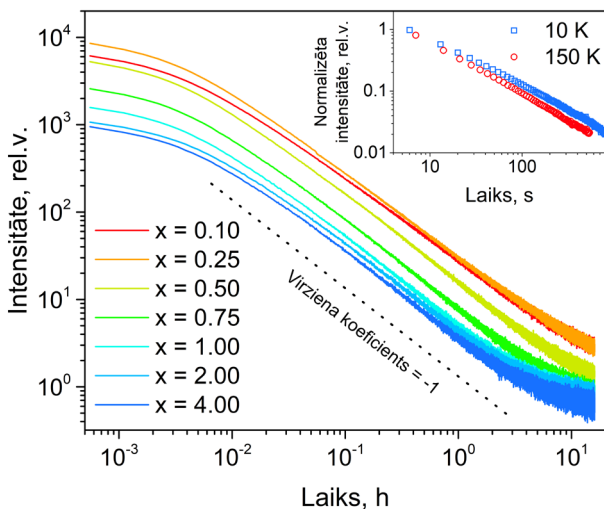
**4.6. att. (a)** MGO paraugu ierosmes spektri un **(b)** PL spektri, ierosinot ar 263 nm.

Pēc UV ierosmes pārtraukšanas, visiem MGO paraugiem novērojama  $\text{Cr}^{3+}$  PersL, kas detektējama vismaz 16 stundas. PersL dzišanas kinētikas parādītas **4.7. att.** Vislabākās PersL īpašības tika konstatētas paraugam, kas aktivēts ar 0,25 mol%  $\text{Cr}^{3+}$ . PersL dzišana tipiski seko vienādojumam (1.1) un dubultlogaritmiskā attēlojumā parādās kā taisna līnija. Ja vienādojuma koeficienta  $l$  vērtība ir tuvu 1, PersL mehānismā visticamāk dominē tunelēšana no ķērājcentriem uz luminiscences centriem. MGO paraugu gadījumā, neatkarīgi no  $\text{Cr}^{3+}$  koncentrācijas, sabrukšanas profilu galvenās daļas ir viegli aprakstāmas ar vienādojumu (1.1), ja  $l$  vērtības svārstās starp 0,95 un 1,03. Tunelēšanai nav nepieciešama papildu siltumenerģija; tātad PersL signālam būtu jāparādās arī zemas temperatūras apstākļos. Kā redzams **4.7. att.** ievietotajā grafikā, MGO saglabā PersL ne vien 150 K, bet arī 10 K temperatūrā. Tātad, var secināt, ka MGO paraugos PersL mehānismā dominē lādiņnesēju tunelēšana no ķērājcentriem uz luminiscences centriem.

Lai izdarītu secinājumus par MGO materiālu ķērājcentru īpašībām, tika veikti TSL un EPR mērījumi un analīze. MGO paraugu TSL līknes, mērītas pēc apstarošanas ar 263 nm, ir parādītas **4.8. att. (a).**

TSL līkņu struktūrā un pīķu pozīcijās atkarībā no  $\text{Cr}^{3+}$  koncentrācijas netika novērotas būtiskas atšķirības; tajā pašā laikā pīķu intensitāte būtiski mainās. Balstoties uz TSL pīķu intensitāti, par vislabāko PersL materiālu tika atzīts paraugs, kas aktivēts ar 0,25 mol%  $\text{Cr}^{3+}$ , ko arī apstiprina PersL dzišanas kinētiku mērījumi (**4.7. att.**).

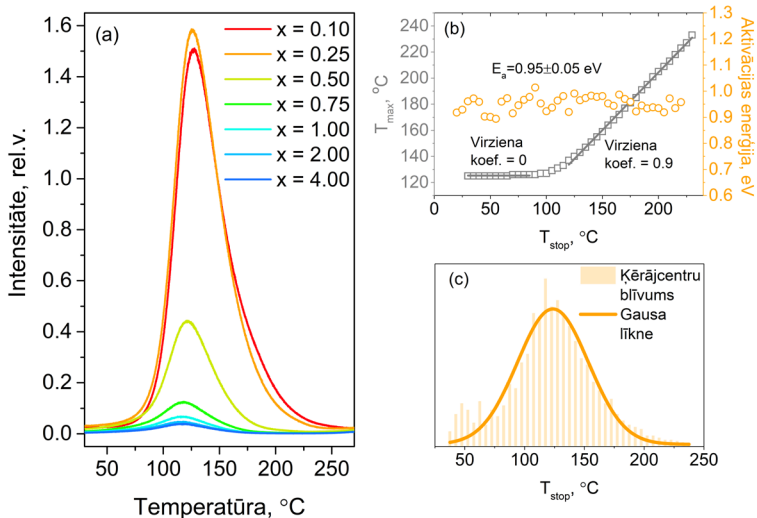




**4.7. att.** MGO paraugu dzišanas kinētikas pēc apstarošanas ar 263 nm, 10 min istabas temperatūrā. Ievietotais grafiks: dzišanas kinētikas  $x = 0,25$  mol% paraugam 10 K un 150 K temperatūrā pēc apstarošanas ar 263 nm.

Lai noteiktu ķērājcentru dabu un dziļumu,  $x = 0,25$  mol%  $\text{Cr}^{3+}$  paraugam tika veikta paplašināta TSL analīze. Pirmkārt, tika izmantota  $T_{\text{max}} - T_{\text{stop}}$  metode.  $T_{\text{max}} - T_{\text{stop}}$  diagramma ir parādīta **4.8. att. (b)** kā pelēki kvadrāti. Līdz  $T_{\text{stop}} = 100 - 120$  °C,  $T_{\text{max}}$  vērtība ir aptuveni 125 °C. Visticamākais skaidrojums ir tāds, ka tad, kad  $T_{\text{stop}}$  ir zem sliekšņa vērtības, MGO materiālā esošie relatīvi dziļie ķērājcentri netiek būtiski ietekmēti; TSL līknes maksimums nemaina savu pozīciju. Kad  $T_{\text{stop}} > 120$  °C,  $T_{\text{max}}$  vērtības palielinās lineāri, kas liecina, ka ķērājcentrus var raksturot ar nepārtrauktu sadalījumu.

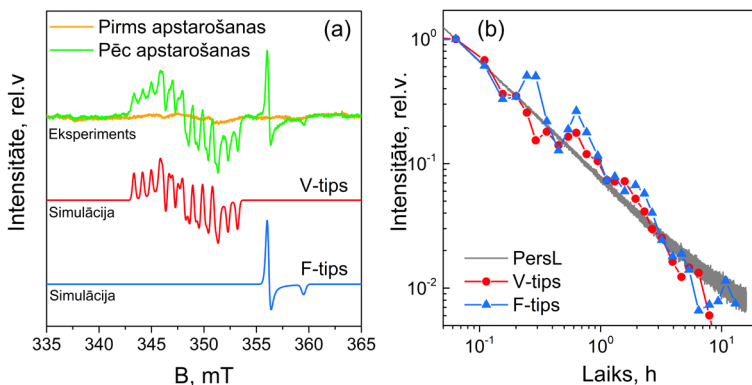
Aktivizācijas enerģijas  $E_a$  noteikšanai tika izmantoti  $T_{\text{max}} - T_{\text{stop}}$  mērījumi kopā ar IRA metodi. Iegūtās  $E_a$  vērtības ir parādītas kā oranži apli **4.8. att. (b)**. Tika konstatēta nemainīga  $E_a$  vērtība  $0,95 \pm 0,05$  eV. Līdzīgi rezultāti ir iepriekš publicēti [52], un tiek minēts, ka nepārtraukta sadalījuma gadījumā IRA galvenokārt var uzrādīt tikai seklāko ķērājcentru  $E_a$  vērtību. Tādējādi tiek secināts, ka MGO materiālā ir dziļi ķērājcentri ar  $E_a \geq 0,95$  eV. Analizējot  $T_{\text{max}} - T_{\text{stop}}$  līknes, tika noteikts MGO materiāla aizpildīto ķērājcentru blīvuma sadalījums un secināts, ka tas atbilst Gausa profilam **4.8. att. (c)**.



**4.8. att. (a)** MGO paraugu TSL līknes pēc apstarošanas ar 263 nm; **(b)**  $T_{\max}$  –  $T_{\text{stop}}$  un  $E_a$  –  $T_{\text{stop}}$  diagrammas; **(c)** aizpildīto ķērājcentru blīvuma sadalījums.

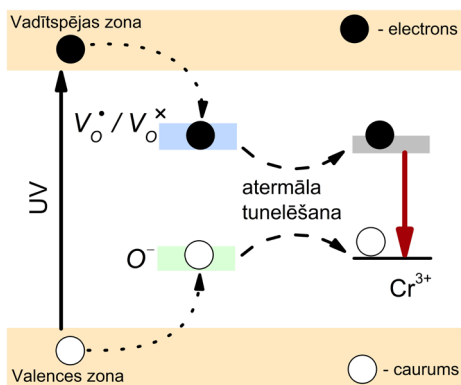
EPR mērījumi pirms un pēc apstarošanas ar UV starojumu  $x = 0,10$  mol% Cr<sup>3+</sup> paraugam parādīti **4.9. att. (a)**. Pēc apstarošanas 342 – 361 mT diapozonā parādās komplekss EPR signāls.

Lai noteiktu kādi paramagnētiskie centri rodas UV ietekmē, tika veiktas EPR spektru simulācijas. Eksperimentālais spektrs tika definēts kā divu  $S = \frac{1}{2}$  sistēmu signālu superpozīcija.  $S$  – elektronu spina operators. Simulācijās izmantotie parametri liecina par viena cauruma (V-tipa) un elektronu (F-tipa) centru izveidi MGO materiālā. Oksīdos caurumi parasti tiek noķerti uz skābekļa joniem, veidojot  $S = \frac{1}{2} O^-$  centrus. Papildus, atklāto centru raksturo hipersīkstruktūra, kas varētu atbilst <sup>27</sup>Al vai <sup>55</sup>Mn izotopiem. Abi izotopi ir ticami piemaisījumi sintēzē izmantotajiem pamatmateriāliem. No hipersīkstruktūras var secināt, ka caurumi ir noķerti uz skābekļa joniem ar blakus esošajiem piemaisījumu joniem. Tipiskie elektronu ķērājcentri oksīdos ir skābekļa vakances. Viens elektrons, kas ieslodzīts kristālrežģa pozīcijā, kurā trūkst skābekļa jons, t.i., F<sup>+</sup> centrs ir visvienkāršākais  $S = \frac{1}{2}$  F-tipa centrs.



**4.9. att. (a)**  $x = 0,10$  mol%  $\text{Cr}^{3+}$  parauga EPR spektri pirms un pēc UV apstarošanas; **(b)** EPR un PersL signālu dzišanas kinētikas.

Istabas temperatūrā abi novērotie paramagnētisko centru signāli pakāpeniski samazinās. Iegūtie rezultāti, kopā ar tā paša parauga PersL dzišanas kinētiku, parādīti **4.9. att. (b)**. Redzams, ka paramagnētisko centru sabrukšana ir saistīts ar PersL dzišanu, proti, eksperimentālie pierādījumi stingri norāda uz to, ka MGO paraugā atklātajiem V-tipa un F-tipa centriem ir izšķiroša loma PersL mehānismā.



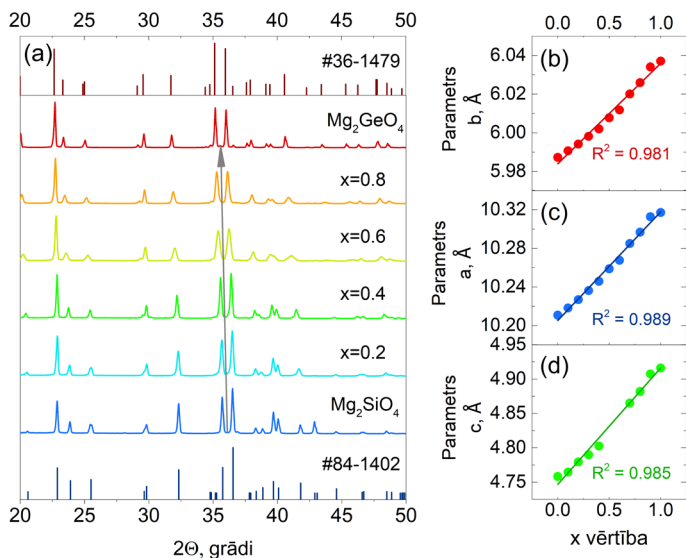
**4.10. att.** MGO materiālā notiekošā PersL mehānisma shematisks attēlojums.

Pamatojoties uz iepriekšminētajiem rezultātiem, **4.10. att.** ir piedāvāts MGO materiāla galvenais PersL mehānisms. Pirmkārt, elektroni UV starojuma ietekmē tiek ierosināti no valences zonas uz vadītspējas zonu, atstājot caurumus valences zonā. Lādiņnesēji pārvietojas pa zonām, līdz tiek notverti ķērājcenros. Kamēr skābekļa vakances kalpo kā elektronu slazdi:  $V_O^{\bullet\bullet} + e^- \rightarrow V_O^{\bullet}$  vai

$V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- \rightarrow V_O^{\times}$ , caurumi ir noķerti uz skābekļa joniem un veido  $O^-$  centrus:  $O^{2-} + h^+ \rightarrow O^-$ . Kad apstarošana tiek pārtraukta, lādiņnesēji atbrīvojas no ķērājcentriem atermāli tunelējot uz  $Cr^{3+}$  joniem, kur notiek rekombinācija, kuras rezultātā parādās  $Cr^{3+}$  platjoslas NIR PersL.

### 4.3. $Mg_2Si_{1-x}Ge_xO_4$ : Mn sarkanā ilgspīdēšana

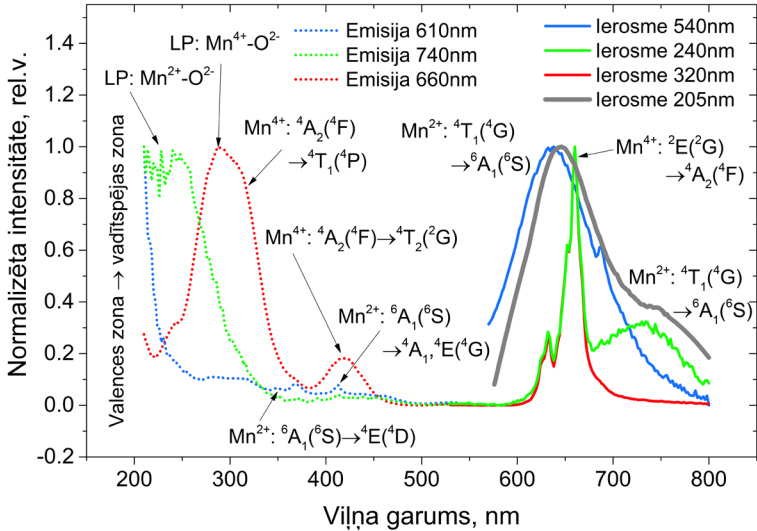
Šajā nodaļā tiks analizēts ar mangāna joniem aktivēts  $Mg_2Si_{1-x}Ge_xO_4$  ( $x = 0,0 - 1,0$ ) cietais šķīdums. Izvēlēta Mn koncentrācija ir 0,1 mol%, un  $Mg_2Si_{1-x}Ge_xO_4$ : 0,1 mol% Mn paraugi tiks apzīmēti kā MSGO, x vērtības norādītas, kur nepieciešams.



**4.11. att. (a)** Atlasītu MSGO paraugu XRD ainās,  $Mg_2SiO_4$  (PDF 01-084-1402) un  $Mg_2GeO_4$  (PDF 00-036-1479) teorētiskās pozīcijas; **(b,c,d)** režģa parametru atkarība no  $x$  vērtības.

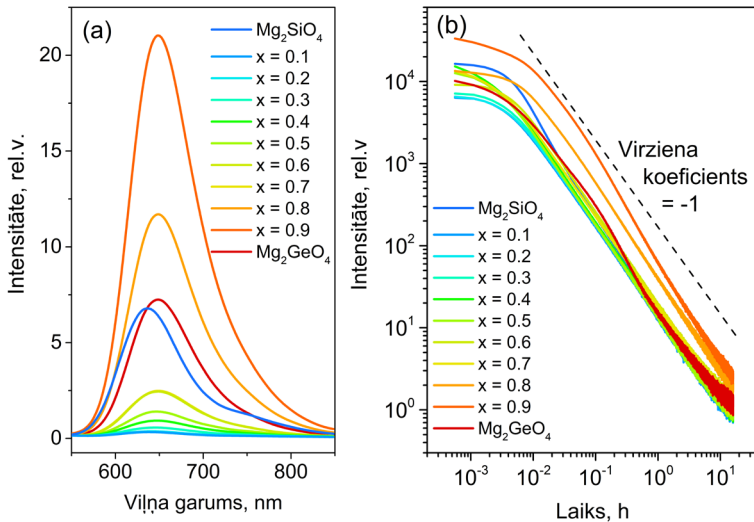
Atlasītas XRD ainās un standarta kartes PDF 01-084-1402, kas atbilst ortorombiskam  $Mg_2SiO_4$  un PDF 00-036-1479, kas atbilst ortorombiskam  $Mg_2GeO_4$ , ir parādītas **4.11. att. (a)**. XRD pīķu pozīcijas labi atbilst teorijai un nav iespējams identificēt papildus fāzes, kas liecina par  $Mg_2Si_{1-x}Ge_xO_4$  cieto šķīdumu izveidošanos. XRD pīķu pozīcijas pakāpeniski mainās uz mazākām leņķa vērtībām, palielinoties  $Ge^{4+}$  saturam paraugos, jo salīdzinoši mazākie  $Si^{4+}$  joni tiek aizstāti ar lielākiem  $Ge^{4+}$  joniem, un attiecīgi palielinās starplākņu attālumi. **4.11. att. (b,c,d)** parāda režģa parametru atkarību no  $x$  vērtības.

Balstoties uz iesaistīto jonu rādiusiem un valenci,  $Mn^{2+}$ , visticamāk, aizņem abas  $Mg^{2+}$  pozīcijas. Ir pierādīts, ka  $Mn^{4+}$  joni stingri dod priekšroku oktaedriskai simetrijai [53], līdz ar to uzskatāms, ka arī  $Mn^{4+}$  aizstāj  $Mg^{2+}$ . Šādā gadījumā ir nepieciešama būtiska lādiņu kompensācija, kā rezultātā, MSGO paraugos ir sagaidāma niecīga  $Mn^{4+}$  koncentrācija.



**4.12. att.** PL ierosmes ( $\lambda_{lum} = 610, 660, 740 \text{ nm}$ ) spektri un PL emisijas ( $\lambda_{ier} = 205, 240, 320, 540 \text{ nm}$ ) spektri  $x = 0,1$  paraugam.

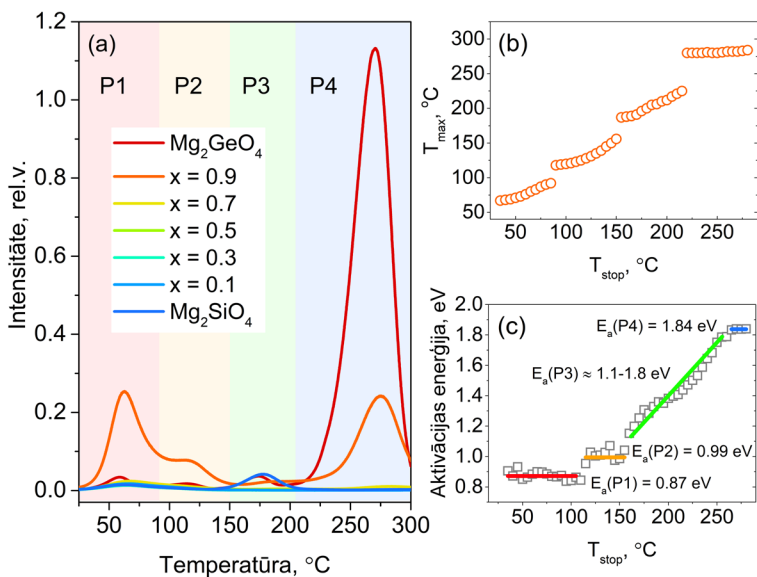
MSGO paraugu PL mērījumi atklāj  $Mn^{2+}$  un  $Mn^{4+}$  klātbūtni lielākajā daļā paraugu. Atlasīti  $x = 0,1$  parauga PL un PL ierosmes spektri parādīti **4.12. att.** Mainot ierosmes viļņa garumu, ir iespējams novērot trīs atšķirīgas PL joslas: asu  $Mn^{4+}$  joslu ar maksimumu pie 660 nm  ${}^2E(2G) \rightarrow {}^4A_2(4F)$  optiskās pārejas rezultātā un divas platas  $Mn^{2+}$  joslas ar maksimumiem pie 637 un 730 nm, kas atbilst  $Mn^{2+} {}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$  optiskajai pārejai divās neekvivalentās  $Mg^{2+}$  vietās [54]. Kad paraugs tiek ierosināts ar 205 nm, kas atbilst “valences zona  $\rightarrow$  vadītspējas zona” pārejai, parādās platjoslas PL emisija, kas atbilst abu  $Mn^{2+}$  joslu summai. Tādas pašas spektrālās pazīmes raksturo arī PersL spektrus. Visas PL ierosmes joslas, ieskaitot lādiņpārneses joslas,  $Mn^{2+}$  un  $Mn^{4+}$  iekšcentra pāreju joslas, atbilst iepriekšējiem publicētai informācijai par līdzīgiem materiāliem [32,55].



**4.13. att. (a)** MSGO paraugu PersL spektri pāris minūtes pēc ierosmes pārtraukšanas un **(b)** MSGO paraugu PersL dzišanas kinētikas pēc apstarošanas ar 263 nm, 3 min.

Pēc 263 nm ierosmes pārtraukšanas, neatkarīgi no sastāva, visus paraugus var raksturot ar  $Mn^{2+}$  PersL (**4.13. att. (a)**). Ar  $Mn^{4+}$  saistīti PersL signāli netika detektēti, apstiprinot pieņēmumu par zemu  $Mn^{4+}$  koncentrāciju paraugos.

Pamatojoties uz PersL dzišanas kinētikām (**4.13. att. (b)**), tika secināts, ka visperspektīvākais sarkanais PersL luminofors ir  $x = 0,9$  paraugs, kuram pēcspīdēšanu var detektēt ilgāk nekā 16 stundas, ja paraugs ir apstarots ar 263 nm. Lielāko daļu no iegūtajām dzišanas kinētikām dubultlogaritmiskajā attēlojumā nevar aprakstīt ar vienu taisni, kas norāda uz PersL procesa sarežģītību, iesaistoties vairāku veidu ķērājcentriem. Līknes nevar aprakstīt arī ar "-1" virziena koeficientu; tātad, lai gan tunelēšanu nevar pilnībā izslēgt, ir apšaubāms, ka tai ir nozīmīga loma MSGO materiālu PersL procesos istabas temperatūrā. Pie tam, PersL spektru un PL spektru, kad tie ir ierosināti ar 205 nm sakritība, norāda, ka PersL mehānisms ir balsīts uz termisko atbrīvošanos no ķērājcentriem, proti, pirms rekombinācijas centra sasniegšanas, lādiņnesēji atrodas vadītspējas un valences zonās.

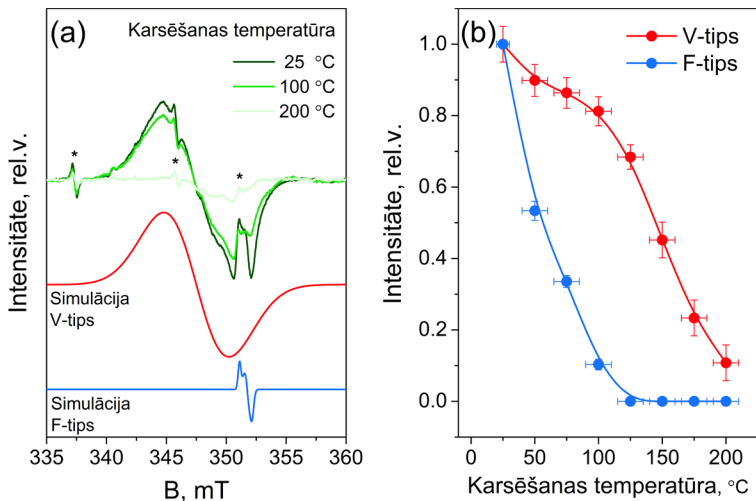


**4.14. att. (a)** Atlasītu MSGO paraugu TSL līknes pēc paraugu apstarošanas ar 263 nm; **(b)**  $T_{\text{max}} - T_{\text{stop}}$  diagramma; **(c)**  $E_a - T_{\text{stop}}$  diagramma.

MSGO materiālu ķērājcentru īpašību izpētei, tika veikti TSL mērījumi pēc paraugu apstarošanas ar 263 nm. Atlasītu MSGO paraugu TSL līknes ir parādītas **4.14. att. (a)**. Temperatūras apgabalā no istabas temperatūras līdz 300 °C tika konstatēti vairāki TSL pīķi, kas stipri pārsedzas. TSL līknes var iedalīt četrus reģionos - P1 (25 – 90 °C), P2 (90 – 150 °C), P3 (150 – 210 °C) un P4 (210 – 300 °C). Tika secināts, ka vislielākā zemo temperatūru pīķu, kas reprezentē seklos ķērājcentrus, intensitāte ir MSGO  $x = 0,9$  paraugam. Šim paraugam tika veikta padziļināta TSL analīze, izmantojot  $T_{\text{max}} - T_{\text{stop}}$  un IRA metodes.  $T_{\text{max}} - T_{\text{stop}}$  diagramma ir parādīta **4.14. att. (b)**. Atbilstoši iepriekš rakstītajam, ir iespējams izdalīt četrus dažādus TSL līkņu apgabalus. Izmantojot IRA, tika noteikti ķērājcentru dziļumi  $E_a$  (**4.14. att. (c)**). P1, P2 un P4 atbilstošās  $E_a$  vērtības svārstās ap konstantu vērtību:  $E_a(\text{P1}) = 0,87 \pm 0,01 \text{ eV}$ ,  $E_a(\text{P2}) = 0,99 \pm 0,01 \text{ eV}$  un  $E_a(\text{P4}) = 1,84 \pm 0,01 \text{ eV}$ . Tātad P1, P2 un P4 atbilst diskrētiem ķērājcentriem. Starp P2 un P4 atrodas salīdzinoši zemas intensitātes TSL apgabals P3. P3 aktivizācijas enerģija palielinās ar katru palielinātu  $T_{\text{stop}}$  un nepārtraukti mainās no aptuveni 1,1 eV līdz 1,8 eV.

UV radīto paramagnētisko centru EPR spektru analīze MSGO  $x = 0,9$  paraugam ir attēlota **4.15. att. (a)**. Visbūtiskākās izmaiņas, kas parādās pēc apstarošanas, ir plašs signāls, kura centrs ir  $\approx 348 \text{ mT}$  ( $g = 2,02$ ), un šaurāks signāls pie  $\approx 352 \text{ mT}$  ( $g = 1,99$ ). Precīzākam raksturojumam tika veiktas EPR spektru simulācijas. Identificētie EPR signāli visticamākais ir saistīti ar vienu uz

skābekļa jona notverta cauruma centru  $O^-$  un viena skābekļa vakancē noķerta elektrona centru  $F^+$  [56].

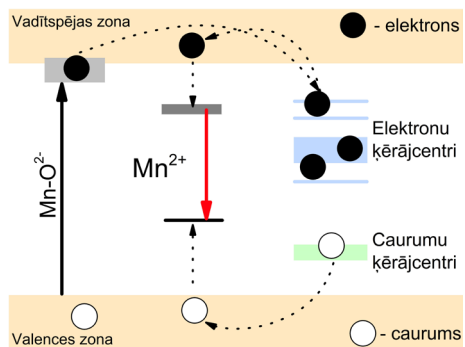


**4.15. att. (a)** Neaktivēta MSGO  $x = 0,9$  parauga EPR spektri pēc apstarošanas ar UV un izkarsēšanas dažādās temperatūrās (piemaisījuma signāli attēloti ar zvaigznītēm); **(b)** paramagnētisko centru sabrukšana atkarībā no karsēšanas temperatūras.

Kā redzams no **4.15. att. (b)**, identificētajiem paramagnētiskajiem centriem ir atšķirīgas termiskās sabrukšanas līknes. F-tipa centrs strauji sabrūk 50 – 100 °C diapazonā. V-tipa centram termiskās sabrukšanas procesu var iedalīt divos posmos: pirmais ir saistīts ar F-tipa centra sabrukšanu, bet otrais stiepjas līdz 200 °C. Līdz ar to var secināt, ka V-tipa centram ir vairāk nekā viens komplementārs elektronu centrs, ar ko rekombinēt.

Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem, primārais PersL mehānisms MSGO paraugos ir piedāvāts **4.16. att.** Pēc apstarošanas ar 263 nm vienlaikus tiek ierosināti gan  $Mn^{2+}-O^{2-}$ , gan  $Mn^{4+}-O^{2-}$  lādiņpārneses joslas. Ņemot vērā, ka vadītspējas zona un lādiņpārneses joslas ir ļoti tuvu, daži elektroni fotojonizācijas ceļā no lādiņpārneses joslas var pārvietoties uz pamatmateriāla vadītspējas zonu. No vadītspējas zonas elektroni var tikt notverti elektronu ķērājcentros. Tajā pašā laikā caurumi, kas palikuši valences zonā, tiek notverti caurumu ķērājcentros. Kad apstarošana beidzas, iesprostotie lādiņnesēji var termiski atbrīvoties uz atbilstošajām zonām un caur tām migrēt līdz  $Mn^{2+}$ , kur notiek rekombinācija, kā rezultātā rodas sarkanā PersL.





4.16. att. MSGO materiālā notiekošā PersL mehānisma shematisks attēlojums.

## SECINĀJUMI

Izmantojot cietvielu sintēzes metodi, ir veiksmīgi iegūts jauns platjoslas NIR PersL materiāls  $\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$ , kas aktivēts ar  $\text{Cr}^{3+}$  dažādās koncentrācijās un  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4: \text{Mn}$  materiāla ( $x = 0,0 - 1,0$ ) cietie šķīdumi, kas aktivēti ar 0,1 mol% Mn. Abām paraugu kopām tika noteikts optimālais sastāvs, lai iegūtu vislabākās PersL īpašības. Papildus, pirmo reizi ir analizēta jau iepriekš zināma un atzīta PersL materiāla ar  $\text{Mn}^{2+}$  aktivēta  $\text{MgGeO}_3$  sintēze reducējošā atmosfērā un tās ietekme uz materiāla luminiscences īpašībām.

$\text{MgGeO}_3: \text{Mn}^{2+}$  paraugiem neatkarīgi no sintēzes atmosfēras tika novērota intensīva sarkana  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ ) PL un PersL emisija ar maksimālo viļņa garumu pie 680 nm. Sintēze reducējošā atmosfērā nedaudz palielina luminiscences intensitāti salīdzinot ar paraugu, kas sintezēts gaisā. Pēc apstarošanas ar 263 nm, 3 min, tika novērots, ka abiem paraugiem PersL ilga vismaz 10 stundas, tomēr pirmajās 3 stundās reducējošā atmosfērā sintezētā parauga intensitāte ir augstāka nekā gaisā sintezētā parauga intensitāte. Novērotā PersL ir sarežģīts process, kas ietver lādeņnesēju atbrīvošanos no vairākiem diskrētiem ķērājcentriem. PersL dzišana ir saistīts ar  $g = 1,998$  EPR signāla samazināšanos, kas parādās pēc apstarošanas ar rentgena stariem.

Veicot TSL analīzi, tika konstatēts, ka paraugā, kas sintezēts gaisā, ir pieci diskrēti ķērājcentri ar aktivācijas enerģijām no 0,60 līdz 1,55 eV. Ja materiāls ir sintezēts reducējošā atmosfērā, četriem seklākajiem ķērājcentriem ir tāda pati aktivācijas enerģija kā gaisā sintezētā parauga gadījumā. Būtiskas izmaiņas notiek ar dziļāko no ķērājcentriem - sintēze reducējošā atmosfērā veicina nepārtraukta ķērājcentru sadalījuma parādīšanos diskrēta centra vietā. Turklāt sintēzes atmosfēras atšķirība ietekmē piepildīto ķērājcentru blīvuma sadalījumu materiālā: sintēze reducējošā atmosfērā veicina seklo centru aizpildījuma palielināšanos, tādējādi nodrošinot labākas PersL īpašības.

$\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$  paraugu gadījumā tika novērota platjoslas NIR PL un PersL, kas atbilst  $\text{Cr}^{3+}$   ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  optiskajai pārejai. Labākās PersL īpašības tika novērotas paraugam ar  $\text{Cr}^{3+}$  koncentrāciju 0,25 mol%. Šim paraugam PersL signāls tika detektēts vairāk nekā 16 stundas pēc apstarošanas ar 263 nm, 10 min.

TSL un EPR mērījumu analīze atklāja, ka ķērājcentrus, kuri ir atbildīgi par PersL, var iedalīt divās grupās: skābekļa vakances, kas kalpo kā elektronu ķērājcentri, un skābekļa joni, kas kalpo kā caurumu ķērājcentri. Šie centri ir uzskatāmi par dziļiem ar  $E_a \geq 0,9$  eV, un tos var aprakstīt ar nepārtrauktu sadalījumu, pie tam, ķērājcentru blīvuma sadalījums atbilst Gausa profilam. Tika pierādīts, ka  $\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$  primārais ķērājcentru atbrīvošanās mehānisms ir atermāla tunelēšanās no ķērājcentriem uz luminiscences centriem. Šis fakts  $\text{MgGeO}_3: \text{Cr}^{3+}$  materiālu padara par daudzsološu NIR PersL luminoforu ne tikai istabas un augstākās temperatūrās, bet arī zemas temperatūras apstākļos, kas var būt noderīgi tādās pielietojumu jomās kā pretviltošana, nakts redzamība, utt.

Turklāt, tā kā  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$  emisija aptver pirmo un daļēji otro bioloģisko logu, kuros zema NIR starojuma izkliede un absorbcija garantē dziļāku iekļūšanu audos, šim materiālam ir acīmredzams potenciāls dažādiem bioloģiskiem pielietojumiem.

Pētot  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ : Mn, ( $x = 0,0 - 1,0$ ) cietos šķīdumus, tika secināts, ka, ierosinot ar 263 nm, gandrīz visus paraugus var raksturot ar salīdzinoši šauru sarkanu PL joslu ar maksimumu ap 660 nm, kas atbilst  $\text{Mn}^{4+} {}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  optiskajai pārejai. Izslēdzot 263 nm ierosmi, visos paraugos novērojama PersL, kuras emisija sastāv no divām platām joslām ar maksimumiem pie aptuveni 637 nm un 730 nm, kas atbilst  $\text{Mn}^{2+} {}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  optiskajai pārejai. Materiālā esošā Mn jonu jauktā valence un no tā izrietošās PL un PersL spektru atšķirīgās spektrālās iezīmes padara  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ : Mn materiālu par teicamu kandidātu ar pretviltošanu saistītiem pielietojumiem.

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ : Mn sērijas labākais PersL luminofors ir  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,1}\text{Ge}_{0,9}\text{O}_4$ : Mn, kuram, pēc apstarošanas ar 263 nm, 3 min, sarkanu PersL iespējams detektēt vairāk kā 16 stundas.

TSL analīze atklāja sarežģītu materiālā esošo ķērājcentru sistēmu. Tika identificēti trīs diskreti ķērājcentri ar dziļuma vērtībām 0,87 eV, 0,99 eV un 1,84 eV un nepārtraukts sadalījums ar ķērājcentru dziļumu vērtībām aptuveni 1,1–1,8 eV. EPR analīze liecina par divu atšķirīgu paramagnētisko centru klātbūtni, kas saistīti ar  $\text{O}^-$  un  $\text{F}^+$  centriem. Spektroskopiskie mērījumi norāda uz klasisko “ķērājcentrs  $\rightarrow$  vadītspējas zona  $\rightarrow$  luminiscences centrs” PersL mehānisma modeli  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ : Mn PersL gadījumā.

## TĒZES

- ▶  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Mn}^{2+}$  sintēze reducējošā atmosfērā ne tikai uzlabo pēcspīdēšanas signāla intensitāti, palielinot seklo ķērājcentru koncentrāciju, bet arī rada dziļo ķērājcentru nepārtrauktu sadalījumu materiālā.
- ▶  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$  materiālā UV starojuma ietekmē veidojas dziļi, ar skābekli saistīti ķērājcentri. Lādiņnesēju pārnese no ķērājcentriem uz luminiscences centru galvenokārt noris atermālas tunelēšanas veidā.
- ▶  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ : Mn materiālā fotoluminiscences spektrā dominē  $\text{Mn}^{4+}$ , savukārt pēcspīdēšanas spektrā dominē  $\text{Mn}^{2+}$  raksturīgais signāls, ko var skaidrot ar krasi atšķirīgu  $\text{Mn}^{2+}$  un  $\text{Mn}^{4+}$  jonu koncentrāciju un ierosmes efektivitāti.

# LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] J. Trojan-Piegsa, E. Zych, J. Hölsä, J. Niittykoski, Spectroscopic Properties of Persistent Luminescence Phosphors:  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ :  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20493–20498. <https://doi.org/10.1021/jp906127k>.
- [2] D. Kulesza, J. Trojan-Piegsa, E. Zych,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ : Tb, Hf storage phosphor, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 490–492. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.12.008>.
- [3] P. Avouris, T.N. Morgan, A tunneling model for the decay of luminescence in inorganic phosphors: The case of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ : Mn, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4347–4355. <https://doi.org/10.1063/1.441677>.
- [4] A. Vedda, M. Fasoli, Tunneling recombinations in scintillators, phosphors, and dosimeters, *Radiat. Meas.* 118 (2018) 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.08.003>.
- [5] H.L. Tuller, S.R. Bishop, Point defects in oxides: Tailoring materials through defect engineering, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 369–398. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100442>.
- [6] R.C. Ropp, *Solid State Chemistry*, 2003.
- [7] B. Di Bartolo, J. Collins, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, 2006
- [8] T.E. Peters, R.G. Pappalardo, R.B. Hunt, *Solid State Luminescence*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1522-3>.
- [9] Y. Tanabe, S. Sugano, On the Absorption Spectra of Complex Ions II, *J. Phys. Soc. Japan*. 9 (1954) 766–779. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.
- [10] X. Wang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, Characterization and properties of a red and orange  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -based long afterglow phosphor, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00097-4).
- [11] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2670–2673. <https://doi.org/10.1149/1.1837067>.
- [12] H. Yamamoto, T. Matsuzawa, Mechanism of long phosphorescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , *J. Lumin.* 72–74 (1997) 287–289. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00012-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00012-4).
- [13] Y. Liu, B. Lei, Persistent Luminescent Materials, in: *Phosphors, Up Convers. Nano Part. Quantum Dots Their Appl.*, Springer Singapore, Singapore, 2016: pp. 167–214. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-1590-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-10-1590-8_6).
- [14] R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, M.Á. Rodríguez, J.F. Fernández, Long lasting phosphors:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy as the most studied material, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 2759–2770. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.081>.
- [15] S. Wu, Y. Li, W. Ding, L. Xu, Y. Ma, L. Zhang, Recent Advances of Persistent Luminescence Nanoparticles in Bioapplications, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0404-8>.
- [16] V. Castaing, E. Arroyo, A.I. Becerro, M. Ocaña, G. Lozano, H. Míguez, Persistent luminescent nanoparticles: Challenges and opportunities for a shimmering future, *J. Appl. Phys.* 130 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0053283>.
- [17] D. Gao, F. Gao, Q. Kuang, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Pan, R. Chai, H. Jiao, Zinc Germanate Nanophosphors with Persistent Luminescence for Multi-Mode Imaging of Latent Fingerprints, *ACS Appl. Nano Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02163>.

- [18] B. Wang, Z. Wang, P. Mao, Y. Wang, A multi-color persistent luminescent phosphor b-NaYF<sub>4</sub>: RE<sup>3+</sup> (RE = Sm, Tb, Dy, Pr) for dynamic anti-counterfeiting, (2022). <https://doi.org/10.1039/d2ra01425d>.
- [19] J. Trojan-Piegza, E. Zych, Afterglow luminescence of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu ceramics synthesized at different atmospheres, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 4215–4220. <https://doi.org/10.1021/jp910126r>.
- [20] P. Liu, Y. Liu, C. Cui, L. Wang, J. Qiao, P. Huang, Q. Shi, Y. Tian, H. Jiang, J. Jiang, Enhanced luminescence and afterglow by heat-treatment in reducing atmosphere to synthesize the Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> persistent phosphor for AC-LEDs, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.037>.
- [21] Q. Zhou, L. Dolgov, A.M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M.D. Dramićanin, M.G. Brik, M. Wu, Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>4+</sup> red phosphors: Synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 2652–2671. <https://doi.org/10.1039/c8tc00251g>.
- [22] L. Marciniak, K. Kniec, K. Elźbieciak-Piecka, K. Trejgis, J. Stefanska, M. Dramićanin, Luminescence thermometry with transition metal ions. A review, *Coord. Chem. Rev.* 469 (2022) 214671. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214671>.
- [23] M. Ayvacikli, Z. Kotan, E. Ekdal, Y. Karabulut, A. Canimoglu, J. Garcia Guinea, A. Khatab, M. Henini, N. Can, Solid state synthesis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> co-doped with Nd<sup>3+</sup> phosphor and its optical properties, *J. Lumin.* 144 (2013) 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.040>.
- [24] G.N.A. De Guzman, M.-H. Fang, C.-H. Liang, Z. Bao, S.-F. Hu, R.-S. Liu, Near-infrared phosphors and their full potential: A review on practical applications and future perspectives, *J. Lumin.* 219 (2020) 116944. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116944>.
- [25] M. Back, E. Trave, J. Ueda, S. Tanabe, Ratiometric optical thermometer based on dual near-infrared emission in Cr<sup>3+</sup>-doped bismuth-based gallate host, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8347–8356. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03625>.
- [26] M. Iwasaki, D.N. Kim, K. Tanaka, T. Murata, K. Morinaga, Red phosphorescence properties of Mn ions in MgO–GeO<sub>2</sub> compounds, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 137–142. [https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(03\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00025-1).
- [27] Y. Katayama, T. Kayumi, J. Ueda, S. Tanabe, Enhanced persistent red luminescence in Mn<sup>2+</sup>-doped (Mg,Zn)GeO<sub>3</sub> by electron trap and conduction band engineering, *Opt. Mater. (Amst.)* 79 (2018) 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.03.033>.
- [28] X. Peng, Z. Tang, Y. Luo, L. Yang, M. He, X. Ye, Z. Zheng, X. Cui, C. Xia, F. Wang, Visual color modulation and luminescence mechanism studies on Mn/Eu co-doped Zn–Mg–Ge–O long afterglow system, *Ceram. Int.* 46 (2020) 14005–14018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.200>.
- [29] S. Zheng, J. Shi, X. Fu, C. Wang, X. Sun, C. Chen, Y. Zhuang, X. Zou, Y. Li, H. Zhang, X-ray recharged long afterglow luminescent nanoparticles MgGeO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> in the first and second biological windows for long-term bioimaging, *Nanoscale*. 12 (2020) 14037–14046. <https://doi.org/10.1039/C9NR10622G>.
- [30] A. Awad, A.F. Koster Van Groos, S. Guggenheim, Forsteritic olivine: Effect of

- crystallographic direction on dissolution kinetics, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64 (2000) 1765–1772. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00442-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00442-1).
- [31] F. Xue, Y. Hu, L. Chen, H. Wu, G. Ju, T. Wang, L. Yang, A novel rare-earth free red long-persistent phosphor:  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4: \text{Mn}^{4+}$ , *Ceram. Int.* 43 (2017) 15141–15145. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.044>.
- [32] L. Lin, M. Yin, C. Shi, W. Zhang, Luminescence properties of a new red long-lasting phosphor:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4: \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ , *J. Alloys Compd.* 455 (2008) 327–330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.059>.
- [33] A. Bishnoi, S. Kumar, N. Joshi, Wide-Angle X-ray Diffraction (WXR), in: *Microsc. Methods Nanomater. Charact.*, Elsevier, 2017: pp. 313–337. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00009-2>.
- [34] N. Doebelin, R. Kleeberg, Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- [35] A.J.J. Bos, Theory of thermoluminescence, *Radiat. Meas.* 41 (2006) S45–S56. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>.
- [36] S.W.S. McKeever, On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks, *Phys. Status Solidi.* 62 (1980) 331–340. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210620139>.
- [37] Y.S. Horowitz, D. Satinger, D. Yossian, M.E. Brandan, A.E. Buenfil, I. Gamboa-deBuen, M. Rodriguez-Villafuerte, C.G. Ruiz, Ionisation density effects in the thermoluminescence of TLD-100: Computerised  $T_{(m)}-T_{(stop)}$  glow curve analysis, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 84 (1999) 239–242. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032727>.
- [38] K. Van den Eeckhout, A.J.J. Bos, D. Poelman, P.F. Smet, Revealing trap depth distributions in persistent phosphors, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 045126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.045126>.
- [39] M.S. Rasheedy, Method of Hoogenstraaten as a tool for obtaining the trap parameters of general-order thermoluminescence glow peaks, *Radiat. Eff. Defects Solids.* 160 (2005) 383–390. <https://doi.org/10.1080/10420150500459999>.
- [40] Y. Zhang, R. Huang, Z. Lin, H. Li, D. Hou, J. Song, S. Lin, C. Song, H. Lin, Z. Lin, Positive effect of codoping  $\text{Yb}^{3+}$  on the super-long persistent luminescence of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped zinc aluminum germanate, *Ceram. Int.* 44 (2018) 17377–17382. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.202>.
- [41] S. Stoll, A. Schweiger, EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42–55.
- [42] B.J. Hales, *Electron Paramagnetic Resonance ( EPR ) Spectroscopy*, (2011) 1–16. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0310>.
- [43] C.F. De, O. Graeff, J. Niklas, R. Pandey, T. Biskup, Structure-Function Relationship of Organic Semiconductors: Detailed Insights From Time-Resolved EPR Spectroscopy, *Front. Chem.* 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00010>.
- [44] A. Lecointre, A. Bessière, K.R. Priolkar, D. Gourier, G. Wallez, B. Viana, Role of manganese in red long-lasting phosphorescence of manganese-doped diopside for in vivo imaging, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1898–1905. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.017>.
- [45] J. Wang, S. Wang, Q. Su, Synthesis, photoluminescence and thermostimulated-

- luminescence properties of novel red long-lasting phosphorescent materials  $\beta$ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2: \text{Mn}^{2+}, \text{M}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Al}$  and  $\text{Ga}$ ), *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2569–2574. <https://doi.org/10.1039/b401685h>.
- [46] K. Brylew, W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz, K. Kamada, A. Yoshikawa, Studies of low temperature thermoluminescence of GAGG:Ce and LuAG:Pr scintillator crystals using the  $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$  method, *J. Lumin.* 154 (2014) 452–457. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.035>.
- [47] G. Doke, A. Antuzevics, G. Kriekle, A. Kalnina, M. Springis, A. Sarakovskis, UV and X-ray excited red persistent luminescence in  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{MgGeO}_3$  material synthesized in air and reducing atmosphere, *J. Lumin.* 234 (2021) 117995. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117995>.
- [48] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*, 1983.
- [49] A.S. Marfunin, *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [50] N. Li, P. Zhang, Z. Wang, Z. Wei, Z. Jiang, Y. Shang, M. Zhang, Q. Qiang, L. Zhao, W. Chen, Novel UV and X-ray irradiated white-emitting persistent luminescence and traps distribution of  $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}: \text{Pr}^{3+}$  phosphors, *J. Alloys Compd.* 858 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157719>.
- [51] X. Sun, L. Song, N. Liu, J. Shi, Y. Zhang, Chromium-Doped Zinc Gallate Near-Infrared Persistent Luminescence Nanoparticles in Autofluorescence-Free Biosensing and Bioimaging: A Review, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 6497–6514. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01115>.
- [52] P. Bolek, D. Kulesza, A.J.J. Bos, E. Zych, The role of Ti in charge carriers trapping in the red-emitting  $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Pr}, \text{Ti}$  phosphor, *J. Lumin.* 194 (2018) 641–648. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.028>.
- [53] Y. Zhang, Y. Liu, L. Yang, S. Hu, Z. Wang, Z. Jing, H. Nian, B. Liu, G. Zhou, S. Wang, Preparation and luminescence properties of thermally stable  $\text{Mn}^{4+}$  doped spinel red-emitting ceramic phosphors, *J. Lumin.* 220 (2020) 117016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.117016>.
- [54] L. Lin, M. Yin, C. Shi, W. Zhang, B. You, Synthesis and luminescence properties of red phosphors:  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{MgSiO}_3$  and  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  prepared by sol-gel method, *J. Rare Earths.* 24 (2006) 104–107. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60334-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60334-2).
- [55] H. Wu, Q. Zhu, X. Sun, J.-G. Li, Regulating anti-site defects in  $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{4+}$  through  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$  doping to greatly enhance broadband red emission for plant cultivation, *J. Mater. Res. Technol.* 13 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.045>.
- [56] B. Henderson, J.E. Wertz, Defects in the alkaline earth oxides, *Adv. Phys.* 17 (1968) 749–855. <https://doi.org/10.1080/00018736800101386>.



# PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

## Ar tēzēm saistītās publikācijas

1. **G. Doke**, A. Antuzevics, G. Kriekē, A. Kalnina, M. Springis, A. Sarakovskis, UV and X-ray excited red persistent luminescence in  $Mn^{2+}$  doped  $MgGeO_3$  material synthesized in air and reducing atmosphere, *J. Lumin.* 234 (2021) 117995.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117995>.
2. **G. Doke**, A. Antuzevics, G. Kriekē, A. Kalnina, A. Sarakovskis, Novel broadband near-infrared emitting long afterglow phosphor  $MgGeO_3:Cr^{3+}$ , *J. Alloys Compd.* 918 (2022) 165768.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165768>.
3. **G. Doke**, G. Kriekē, A. Antuzevics, A. Sarakovskis, B. Berzina, Optical properties of red-emitting long afterglow phosphor  $Mg_2Si_{1-x}Ge_xO_4:Mn^{2+}/Mn^{4+}$ , *Opt. Mater. (Amst.)* 137 (2023) 113500.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113500>.

## Citas ar pēcspīdēšanu saistītās publikācijas

1. A. Antuzevics, **G. Doke**, G. Kriekē, P. Rodionovs, D. Nilova, J. Cirulis, A. Fedotovs, U. Rogulis, Shortwave Ultraviolet Persistent Luminescence of  $Sr_2MgSi_2O_7:Pr^{3+}$ , *Materials (Basel)*. 16 (2023) 1776.  
<https://doi.org/10.3390/ma16051776>.
2. G. Kriekē, **G. Doke**, A. Antuzevics, I. Pudza, A. Kuzmin, E. Welter, Tuneable persistent luminescence of novel  $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$  garnet, *J. Alloys Compd.* 922 (2022) 166312.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166312>.
3. **G. Doke**, A. Kalnina, J. Cipa, M. Springis, A. Sarakovskis, Optical properties of near infrared persistent phosphor  $CaZnGe_2O_6:Cr^{3+},M^{3+}$  ( $M^{3+} = B^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}$ ), *Solid State Commun.* 354 (2022) 114894.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114894>.
4. A. Antuzevics, G. Kriekē, **G. Doke**, B. Berzina, The origin of bright cyan persistent luminescence in  $Ca_2SnO_4:La^{3+}$ , *Materialia*. 21 (2022) 101374.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101374>.

Šī promocijas darba autore ir viena no autoriem 13 ar PersL materiāliem nesaistītām zinātniskajām publikācijām.

## DALĪBA STARPTAUTISKĀS KONFERENCĒS

1. *iCOM&IWPPP 2022*, Belgrada, Serbija, 29.08. – 02.09., 2022, **G. Doke**, A. Antuzevics, G. Kriekē, A. Sarakovskis, “Red and NIR persistent luminescence of magnesium germanate based materials”, Book of abstracts, P-47 lpp.
2. *IWASOM 2022*, Gdaņska, Polija, 10.07. – 15.07., 2022, **G. Doke**, G. Kriekē, A. Antuzevics, B. Berzina, A. Sarakovskis, “Optical properties of red-emitting long afterglow phosphor  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ : Mn material”, Book of abstracts, 95. lpp.
3. *FMNT&NIBS 2022*, Rīga, Latvija, 03.07. – 06.07., 2022, **G. Doke**, A. Antuzevics, G. Kriekē, A. Kalnina, A. Sarakovskis “Novel broadband near-infrared emitting long afterglow phosphor  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$ ”, Book of abstracts, 137. lpp.
4. *DOC 2022*, Rīga, Latvija, 21.04. – 22.04., 2022, **G. Doke**, A. Kalnina, M. Springis, A. Sarakovskis “Optical properties of near infrared persistent phosphor  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M}^{3+} = \text{B}^{3+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Ga}^{3+}$ )”, Book of abstracts, 56. lpp.
5. *DOC 2021*, Rīga, Latvija, 14.04. – 16.04., 2021, **G. Doke**, G. Kriekē, M. Springis, A. Sarakovskis „Near infrared long persistent luminescence of  $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$  material” Book of abstracts, 22. lpp.
6. *DOC 2019*, Rīga, Latvija, 11.04. – 12.04., 2019, **G. Doke**, G. Kriekē, M. Springis, A. Sarakovskis, „Short-wave infra-red long persistent luminescence of  $\text{MgGeO}_3$ :  $\text{Yb}^{3+}$  material” Book of abstracts, 16. lpp.

Šī promocijas darba autore ir piedalījies 11 starptautiskās un vairākās vietējās konferencēs ar referātiem, kas nav saistīti ar PersL materiāliem.

# PATEICĪBAS

Es vēlos izteikt pateicību sava zinātniskā darba vadītājam Profesoram *Dr. phys.* Anatolijam Šarakovskim, par atbalstu un motivāciju vairāk kā desmit gadu garumā kopš mūsu sadarbības sākuma 2008.gadā.

Vēlos pateikties arī visam Spektroskopijas laboratorijas kolektīvam, jo sevišķi, *Dr. habil. phys.* Mārim Sprinģim, *Dr. phys.* Jurgim Grūbem, Profesoram *Dr. habil. phys.* Uldim Rogulim, *Dr. habil. phys.* Baibai Bērziņai, MSc. Aijai Kalniņai un MSc. Jānim Čipam.

Īpašs paldies maniem tuvākajiem kolēģiem, līdzstrādniekiem, motivētājiem, uzklaustītājiem, mierinātājiem, iedrošinātājiem un spēļu vakara pretiniekiem, PhD Gunai Krieķei, *Dr. phys.* Andrim Antuzevičam un MSc. Meldrai Ķemerei.

Un, bez šaubām, vislielākā pateicība manai ģimenei par atbalstu un mīlestību. Īpaši maniem vecākiem Ilzei un Gaidim, dzīvesbiedram Mārtiņam un mūsu dēliem Raimondam un Ernestam.

Paldies finansiālajam atbalstam no:

- ▶ Doktorantu un zinātniskā grāda pretendentu grantu projekta “LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā” Nr. 8.2.2.0/20/I/006;
- ▶ LZP projekta “Defektu kontrole jaunos UV-C ilgspīdošos materiālos” granta Nr. LZP-2021/1-0118;
- ▶ LZP projekta “Jauni ilgspīdoši materiāli – sarkanas gaismas starotāji” granta Nr. LZP-2019/1-0443;
- ▶ LU CFI Studentu un jauno zinātnieku projekta Nr. SJZS/2019/8;
- ▶ LU CFI Studentu un jauno zinātnieku projekta Nr. SJZ/2018/6.

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts kā Ekselences centrs ir saņēmis Eiropas Savienības pamatprogrammas “Apvārsnis 2020” uzsaukuma H2020-WIDESPREAD-01-2016-2017-TeamingPhase2 projekta CAMART<sup>2</sup>, līguma Nr. 739508, atbalstu.