



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ
ХИЛЕНДАРСКИ“

ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ФИЗИКА“

Теодора Иванова Пашова

**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ НА СРЕДИ В ПОЛЕ НА
ВИСОКОЕНЕРГИТИЧНО ЛЪЧЕНИЕ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

за придобиване на образователна и научна степен „ДОКТОР“

Област на висше образование:

4. Природни науки, математика и информатика

Професионално направление:

4.1. Физически науки

Докторска програма:

01.03.26. Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя

Научен ръководител:

Проф. д.ф.н. Тинко А. Ефтимов

Пловдив, 2016г.



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ
ХИЛЕНДАРСКИ“

ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ФИЗИКА“

Теодора Иванова Пашова

**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ НА СРЕДИ В ПОЛЕ НА
ВИСОКОЕНЕРГИТИЧНО ЛЪЧЕНИЕ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

за придобиване на образователна и научна степен „ДОКТОР“

Област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика

Професионално направление: 4.1. Физически науки

Докторска програма:

01.03.26. Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя

Научно жури в състав:

Външни членове:

- | | |
|-------------------------------|-------------------|
| 1. Проф. дфн Любомир Павлов | - ЮЗУ „Н. Рилски“ |
| 2. Проф. д-р Емилия Михайлова | - АУ - Пловдив |
| 3. Доц. д-р Кръстена Николова | - УХТ - Пловдив |

Вътрешни членове:

- | | |
|--------------------------------|----------------|
| 4. Проф. дфн Тинко Ефтимов | - ПУ - Пловдив |
| 5. Проф. д-р Теменужка Йовчева | - ПУ - Пловдив |

Резервни членове:

- | | |
|-----------------------------|----------------|
| 1. Доц. д-р Ася Виранева | - ПУ - Пловдив |
| 2. Доц. д-р Димитър Вранчев | |

Пловдив, 2016г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на разширен катедрен съвет на катедра Експериментална физика при ПУ „Паисий Хилендарски“, състоял се на 30 Юни 2016 година (протокол № 750 / 30.06.2016г.).

Дисертантката е завършила Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“, магистърска специалност Фотоника и модерни оптични технологии. От 03.03.2012г. е зачислена в редовна докторантура към катедра Експериментална физика при ПУ „Паисий Хилендарски“, Пловдив с научен ръководител проф. дфн Тинко Ефтимов.

Данни за дисертационния труд:

Дисертацията се състои от 136 страници. Основният текст е описан в 71 страници.

Брой на литературните източници - 119

Брой на фигурите - 73

Брой на таблиците - 10

Брой на публикациите на автора, включени в дисертационния труд – 6

Заклучителното заседание ще се състои на 2016г. от часа в зала на ПУ „Паисий Хилендарски“. Материалите по защитата са на разположение в Централната библиотека на ПУ „Паисий Хилендарски“.

Настоящата дисертация е разработена в катедра „Експериментална физика“ на Физически факултет към ПУ „Паисий Хилендарски“

1. ВЪВЕДЕНИЕ

1.1. Увод

Многообразието от източници на лъчения са основна движеща сила в развитието на науката и техниката. Лъченията според електромагния спектър усвно са разделени в следните области: радиовълни, микровълнова, инфрачервена, видима, ултравиолетова, рентгенова и гама. Ефектите, които се наблюдават при взаимодействие на електромагнитното лъчение със заобикалящият ни материален свят, определят приложенията им в дадена сфера.

През последните години интересът е насочен към разработване на детектори на йонизиращи лъчения, с цел по-висока чувствителност. Това е следствие от биологичния ефект на лъченията върху клетки и тъкани [1, 2]. Ефектите зависят от количеството предадена енергия в тях, както и продължителността на облъчване. Смъртността на клетките има експоненциален характер, като функция от погълнатата доза. Развитието на дигиталните детекторни технологии и новите цифрови технологии се използват в клиничната практика.

От началото на 80^{-те}, Fuji (Токио, Япония) въвежда на пазара първата цифрова система, която е на принципа на преобразуване на рентгеновата енергия в цифрови сигнали, използващи сканираща лазерно стимулирана луминесценция [3]. В средата на 80^{-те}, фосфорните системи за съхранение придобиха ново клинично приложение като нов метод за изобразяване на експонации като стенна камера или Буки. Високите технически изисквания и разходи, свързани с ограниченото качество на образа и трудната работа (без намаляване на изпитващото време) забавят внедряването на фосфорните системи за съхранение в рутинната клинична употреба [4]. Днес радиографските фосфорни системи за съхранение или CR системи играят основна роля в областта на цифровите проекции.

Цифровите системи усвно са разделени в две категории [5, 6]: компютърна и цифрова рентгенография. Въпреки, че тази класификация е усщо приета, съществува друга, която ги определя спрямо процесът на преобразуване на рентгеновата енергия в електрична [7].

Въпреки всички класификации, които се използват, основната разлика между дигиталните системи е свързана с детекцията на рентгеновите лъчи и процесите на разчитане. SR системите използват за съхранение фосфорни плаки с усделно разчитане на

образите, което е индиректен процес на преобразуване. DR системите преобразуват рентгеновите лъчи в електричен заряд, посредством директен процес на четене на данните, чрез тънкослойни транзисторни (TFT) решетки.

В основата на преобразувателите на енергия стоят оптично активните материали, които претърпяват значително развитие. Това е свързано с разработването на нови материали с добри физични и химични свойства, като напр. висока фоточувствителност. Освен в детекторните системи, оптично активните материали намират приложение в области като оптика, електроника, лазерна техника, алтернативни енергийни източници (фотоволтаични системи) и др.

АКТУАЛНОСТ ПО ТЕМАТА

Съвременните изследвания в областта на стъклени и стъклокерамични материали е свързан с подобряване на химичните и физичните им свойства, поради възможните им приложения в различни области на развитие на технологичния прогрес като медицина, енергетика, лазерни технологии, детекторни системи и др. Поради тези причини, през последните години вниманието е насочено към разработването на аморфни материали легирани с редкоземни (RE) йони, поради интересните им оптични свойства. [12, 13] Те са известни с проявленията си на резки спектрални линии, дължащи се на преходи между нива вътре в $4f$ електронната обвивка. [14] Според направени проучвания, резките спектрални линии могат да бъдат повлияни от съотношението на йоните, температурата, размера на кристала и състава на стъклената матрица. [15, 16]

Настоящата работа е съсредоточена върху оптичните свойства на многокомпонентни материали на основата на ZnO/ZnF_2 легирани със самарий (Sm). Разгледани са зависимости на оптичните свойства спрямо изходния състав на материалите.

1.2. Цели на изследването

Проведените изследвания имат за цел изучаване оптичните свойства на ZnO -базирани многокомпонентни системи легирани със самарий. Изследван е ефектът от оптично възбуждане в широк диапазон от дължини на вълни, включително и рентгеново лъчение. Това е породено от възможността за внедряване на материалите като енергийни

преобразуватели. От техническа гледна точка за обработката им от значение са тяхната прозрачност, здравина и хомогенност.

1.3. Основни задачи на изследването

Целта на настоящия труд е охарактеризиране оптичните свойства на модифицирани стъклени и стъклокристални цинк-борфосфатни материали. За целта се формират следните основни задачи:

1. Обработка на предоставените материали за анализ.
2. Определяне интензитета на излъчване на изследваните образци легирани със самарий под действие на различни източници на лъчение от ултравиолетовата и видимата част на спектъра, както и определяне способността им на поглъщане и пропускане.
3. Изследване влиянието на късовълново лъчение върху спектъра на излъчване на материалите.
4. Изследване влиянието на състава на материалите върху интензитета на излъчване.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПОДГОТОВКА. МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ.

2.1. Обработка и подготовка на изследваните стъклени образци.

Една от голямата по обем извършена работа е предподготовката на пробите за снемане на оптичните им свойства. Основно обработката е разделена в два вида, зависеща от характеристиките на предоставените материали, относно тяхната прозрачност, хомогенност, еднородност и здравина.

При твърди образци характеризиращи се с добра хомогенност, здравина и оптична прозрачност се обработват механично до получаване на три перпендикулярни повърхности с необходимата грапавост. Това е следствие от избора на 90° възбуждаща геометрия. Целтът е да се увеличи количеството възбуждаща светлина попадащо в пробата, както и да се намали разсеяната светлина в детекторното влакно.

Част от предоставените образци на материали са получени хомогенни, прозрачни и без наливие на газови мехурчета в тях, под формата на плочка с дебелина около 1-2 mm или капка с диаметър около 4-5 mm. Първият етап от обработката на такива материали е изрязване на образци в необходимата форма и размер, ако това е необходимо. Обикновено тази процедура се прилага при материали изляти под формата на плочка.

Вторият етап от обработката е позициониране и полиране на шлайфмашина. Полирането се извършва поэтапно, чрез отнемане слой по слой, до постигане на равномерна и гладка повърхност. Това се постига с последователна смяна на няколко шкурки с различна едрина – 30 μm , 16 μm , 9 μm , 5 μm . Целта е чрез полиране на различни части от повърхността на образеца да се получат две успоредни и едно перпендикулярно чела, които са необходими за снемане на оптичните им спектри. Обработените образци са показани на фиг. 2.1.1.



Фиг.2.1.1. Обработени проби от $\text{Sm}:\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ стъкла

При изследване оптичните свойства на твърди материали с намалена прозрачност или не прозрачни се преминава към механично стриване до получаване на еднороден прах с необходимата едрина на частиците. При оценка на изследваните от нас прахове, едрината на частиците е определена от порядъка на няколко микрона.

2.3. Експериментална установка за измерване на оптични свойства.

2.3.1. Измерване на оптични свойства в UV и VIS част на спектъра

За нуждите на експерименталната работа, имайки предвид горните съображения при възбуждане, се наложи разработване и конструиране на установки за ефективно снемане емисионните спектри от твърди и прахообразни образци. Експерименталните установки схематично са представени на фигура 2.3.1 и фигура 2.3.2. Основните трудности при конструирането е изработката на държачи, позициониращи правилно изследваната проба, както и правилно подвеждане на изходния сигнал към детекторния елемент. Експерименталните установки са разработени и описани, в три модула: 1) детекторна система, 2) възбуждащ източник и 3) позициониране на проба.

Оптичните спектри на изследваните от нас проби са измерени чрез стандартен влакнесто-оптичен спектрометър (AvaSpec - 2048) в спектрална област 200 – 1160 nm, който се захранва от компютър, посредством USB порт, и се управлява с помощта на специален софтуер AvaSoft-basic. Спектрометърът е в ролята на детектор, един от основните модули

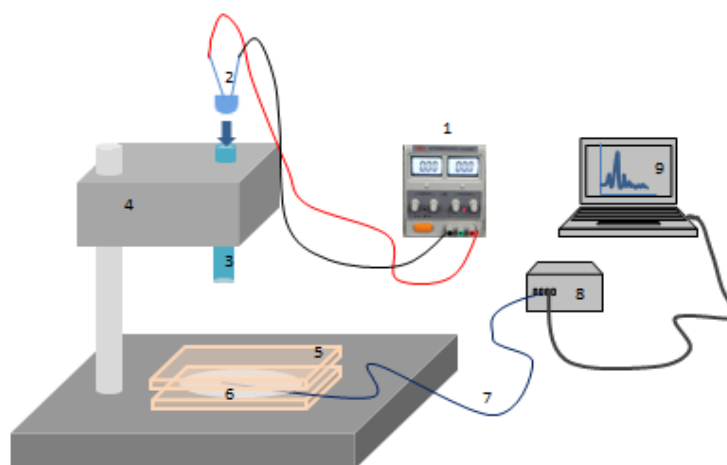
при построяване на експерименталната постановка. Емисионният сигнал на пробата се подвежда към спектрометъра посредством кварц-плимерн оптично влакно с диаметър на сърцевината 200 μm .

Вторият основен модул е светлинният източник, напompващ изследваната проба. В нашият случай, източникът на светлина е деутериева и халогенна лампи, излъчващи в областта 200 – 2500 nm и полупроводникови лазерни диоди, излъчващи в диапазона от 245 nm до 700 nm, които директно напompват изследваната проба. Деутериевата и халогенна лампи се използват за запис на абсорбционни спектри и спектри на пропускане. Лазерните диоди съответно за запис на флуоресцентни емисионни спектри.

Третият модул е самата проба. В зависимост от формата и състоянието ѝ, в което ще се изследва, се определя обработката и подстройката на експерименталната установка. В настоящият труд са изследвани под формата на твърди образци или прахообразни проби.



Фиг.2.3.1. Схема на апаратура за изследване оптичните свойства на твърди образци



Фиг.2.3.2. Схема за изследване оптичните свойства на прахообразни проби

3. ОПТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ СТЪКЛЕНИ МАТЕРИАЛИ

3.1. Изследване на Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ стъклени материали при промяна количествата на P₂O₅ и B₂O₃ в матрицата.

Разгледани са материали на базата на ZnO, с различно количествено съотношение на P₂O₅ и B₂O₃ в матрицата. Съдържанието на B₂O₃ предполага наличие на по-голяма аморфна фаза. Причината е, че B₂O₃ е един от добрите стъклообразуватели. Поради това изследването е насочено към определяне оптичните свойства на ZnO-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃ материалите, като се проследява влиянието на B₂O₃ върху тях.

3.1.1. Цел на изследването

Ефективно възбуждане на флуоресценция в Sm йони легирани в ZnO-P₂O₅-B₂O₃ стъкла, чрез промяна на съотношението на P₂O₅ и B₂O₃, показани в Таблица 3.1.1.

Изследваните проби са хомогенни и прозрачни във видимата част на спектъра, като количественото съотношение на съдържащите се компоненти са представени в таблица 3.1.1. Пробите са били получени по метода на високо температурно топене.

Таблица 3.1.1. Количествата на реагентите, участващи в състава на стъклата

<i>№ проба</i>	<i>Sm₂O₃ mol%</i>	<i>ZnO mol%</i>	<i>P₂O₅ mol%</i>	<i>B₂O₃ mol%</i>
1	0,5	72,31	18	9,69
2	0,5	72,31	9,69	18
3	0,5	72,31	13,85	13,84
4*	0,5	72,31	18	9,69

* проба 4 е еднаква по състав с проба 1, но е синтезирана на 1000 °C, а не на 950 °C както останалите.

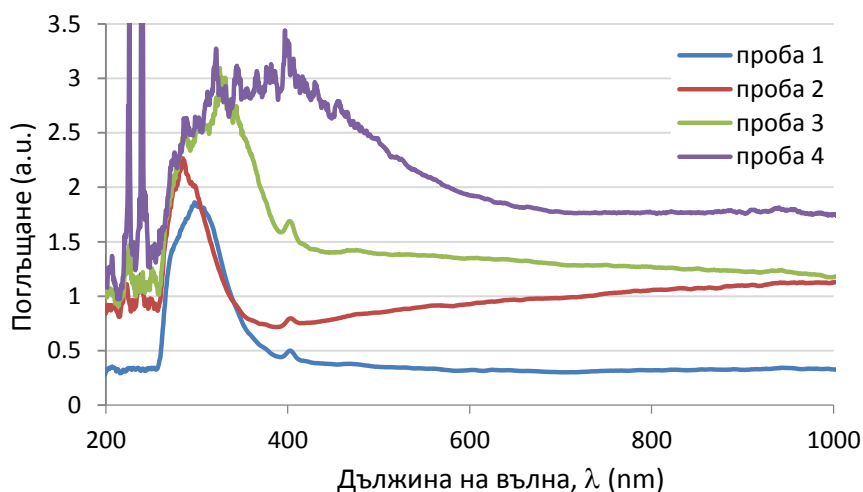
3.1.3. Експериментални данни и резултати

3.1.3.1. Процедура при снемане на оптични спектри

Резултантните спектри са снети при облъчване на всяка от пробите в серия от пет източника на светлина. От тях четири светодиода за запис на флуоресцентни емисионни спектри и един общ широкоспектърен източник, представляващ комбинация от деутериева и халогенна лампи, използван за получаване на спектри на поглъщане и пропускане на светлина.

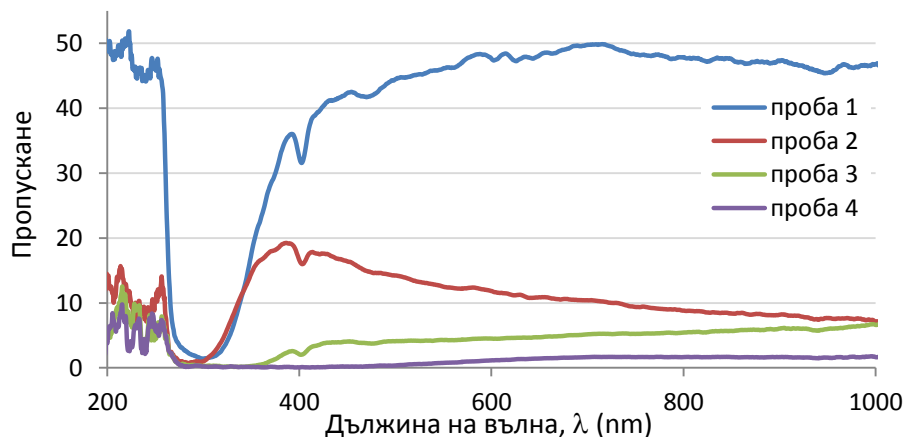
3.1.3.2. Абсорбционни спектри и спектри на пропускане

Експерименталните данни са изобразени графично, както е показано на фиг.3.1.6 и фиг. 3.1.7. От фиг.3.1.6. се вижда, че за проби 1, 2 и 3, синтезирани на 950°C има добро оптично поглъщане на енергия в спектрална област от $250\text{ nm} - 450\text{ nm}$. С промяна съотношението на реактивите в стъклената матрица, се изменя ефективността на поглъщане. Наблюдава се като промяна на амплитудата. За проба 4, синтезирана на 1000°C , се забелязва разширяване на спектралната област на поглъщане от $250\text{ nm} - 600\text{ nm}$ и значително увеличаване на амплитудата, спрямо останалите проби.



Фиг.3.1.6. Спектър на поглъщане на $\text{Sm}:\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$

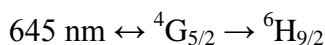
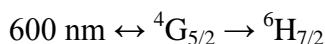
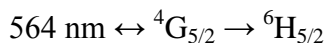
Съответно, от фиг.3.1.7. се вижда, че пробите имат добро пропускане от $400 - 1000\text{ nm}$, като ефективността е различна за различните типове матрици. Най-ниско пропускане се наблюдава при проба 4.



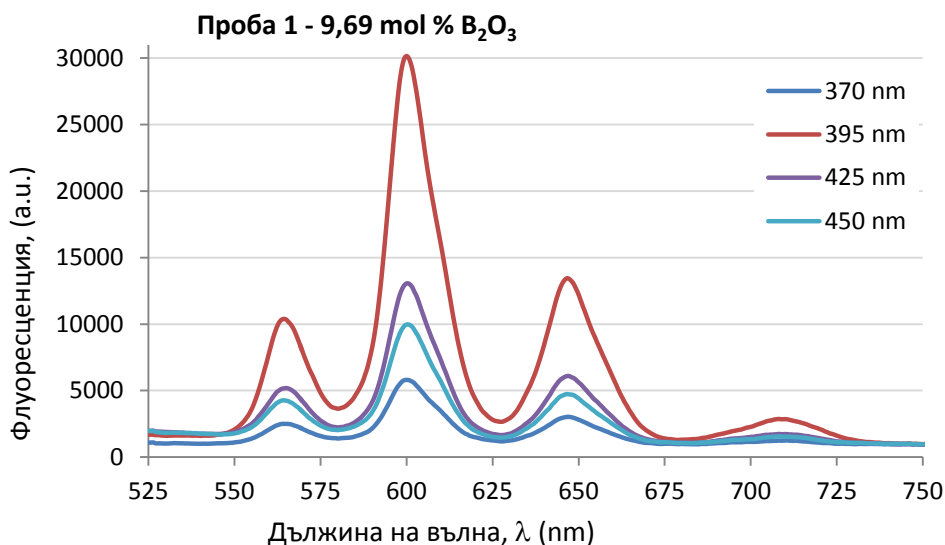
Фиг.3.1.7. Спектър на пропускане на $\text{Sm}:\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$

3.1.3.3. Флуоресцентни спектри

На фиг.3.1.8. е представен флуоресцентен спектър на Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃, при съотношение на P₂O₅ и B₂O₃ в състава (2:1). Наблюдава се силно изразена флуоресценция типична за Sm³⁺ йони, с три добре обособени пика, съответстващи на следните преходи: [106, 107]



Най-интензивен е флуоресцентният спектър при възбуждане със светодиод, излъчващ на 395 nm. От графиката се вижда, че с нарастване дължината на вълната на възбуждане има спад в интензитета на флуоресценцията. Единствено изключение прави спектъра снет при възбуждане на 370 nm. Това може да се обясни с различното количество оптична мощност вкарана в пробата.

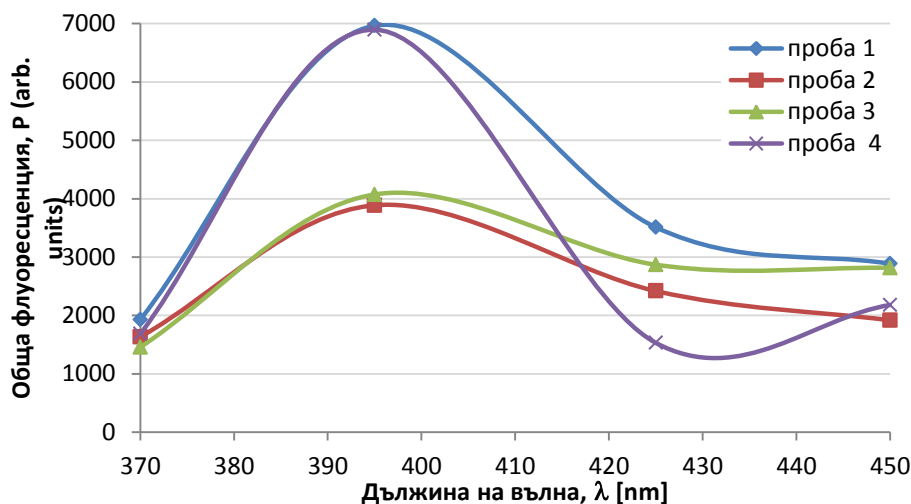


Фиг.3.1.8. Флуоресцентни спектри на Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ при различни дължини на възбуждане

От направените измервания може да се заключи, че наблюдаваните емисионни спектри се дължат изцяло на редкоземния йон легиран в стъкления композит.

След интегриране по целия флуоресцентен спектър се получава отношение между пълната флуоресценция и възбуждащите източници, която е представена графично на фиг. 6 за всички изследвани проби от Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ стъкла.

От фиг. 3.1.9. се вижда, че най-голяма флуоресцентна ефективност проявяват всички проби при възбуждане със светодиод с дължина на вълната 395 nm. От тук се вижда и какво е влиянието на състава в стъклената матрица. Количественото съотношение на компоненти изграждащи матрицата влияе единствено върху амплитудата на резултантния спектър. Матрицата не изменя характеристикните пикове на Sm^{3+} йон.



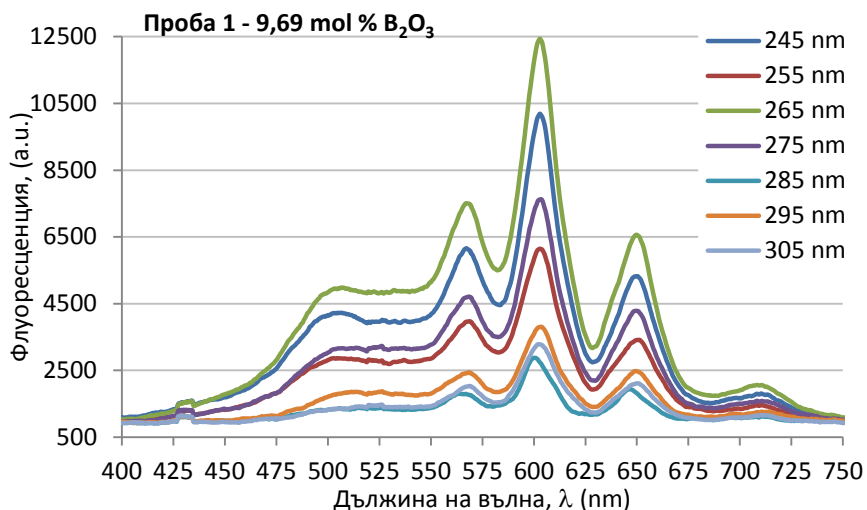
Фиг. 3.1.9. Интегрално представяне на общата флуоресценция по дължини на вълната на възбуждане

Имайки предвид резултатите от флуоресцентния и ретгено-дифракционния анализи, като ефективна стъклена матрица за изследване поведението на самариевите йони сме определили ли композитен материал № 2. Както се вижда от фигура 3.1.9., това е материала с приблизително еднаква чувствителност в целия диапазон от дължини на възбуждане от 370 nm до 450 nm, покриващ максималната област на поглъщане за всички проби. Подбора е направен и от гледна точка на това, че при този състав имаме изцяло аморфна фаза, т.е. гарантираме изотропност при разпространението на светлината в пробата.

Резултатите получени до този момент са при изследване на пробите в тясна област от целия им диапазон на абсорбция, т.е. от 370 до 450 nm. Тенденцията в изследванията продължи към проверка поведението на пробите при оптично напмпване в областта от 240 до 310 nm.

На фиг. 3.1.10. са представени резултантните флуоресцентни спектри за област на изследване от 240 до 310 nm. Няма явна зависимост между промяната в дължината на напмпване и ефективността на възбуждане на пробите. Отново се наблюдават характеристикните пикове за Sm^{3+} йони, които са при същите дължини на вълните, както в

по-горните резултати. Разликата, която се наблюдава е уширението в пиедестала на първия флуоресцентен пик на 564 nm. Въпреки отсъствие на зависимост между помпене и възбуждане, най-ефективен източник в тази област е 265 nm. Друга особеност, която се наблюдава е, че флуоресцентната емисия бе изцяло от повърхностния слой на пробата, а не от целия обем както при оптично напомпване над 370 nm.



Фиг. 3.1.10. Флуоресцентни спектри на Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ при дължини на възбуждане от 240 до 310 nm.

При съпоставка между спектрите показани на фигури 3.1.8. и 3.1.10., като най-ефективен източник за напомпване, в цялата област от 240 до 450 nm, на изследваните стъкла е с дължина на излъчване 395 nm.

3.2. Изследване на Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ стъклени материали при промяна количеството на Sm₂O₃ в матрицата.

След щателно проучване на специализираната литература, относно горе определения състав на стъклената матрица, се установи, че няма налични данни за изследване на ZnO-P₂O₅-B₂O₃ материали, при съотношение на на P₂O₅: B₂O₃ съответно 1:2 [108, 109].

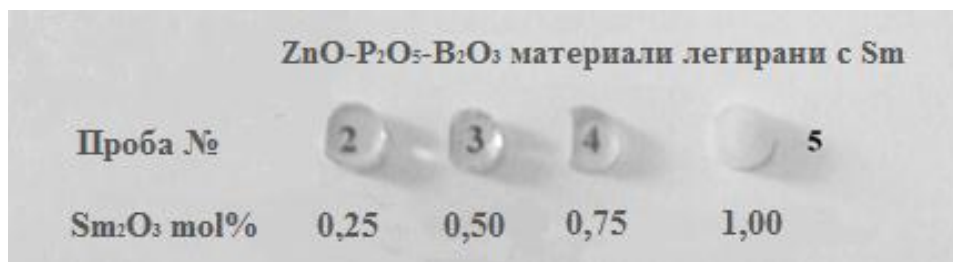
Изследвани са пет нови проби от ситемата ZnO-P₂O₅-B₂O₃ (1:2), като четири от тях са легирани с различна концентрация на редкоземния йон (Sm³⁺), с цел изследване влиянието на рядката земя върху оптичните спектри [110, 111].

Количествените съотношения между всички компоненти ZnO, P₂O₅, B₂O₃ и Sm₂O₃ са представени в Таблица 3.2.1.

Таблица 3.2.1. Съдържание на ZnO-P₂O₅-B₂O₅- Sm₂O₃ материали

№	ZnO, mol%	P ₂ O ₅ , mol%	B ₂ O ₃ , mol%	Sm ₂ O ₃ , mol%
1	72.31	9.69	18.00	-
2	72.06	9.69	18.00	0.25
3	71.81	9.69	18.00	0.50
4	71.56	9.69	18.00	0.75
5	71.31	9.69	18.00	1.00

Изследваните проби са с различна прозрачност, в следствие промяна съдържанието на легиращия компонент. Както се вижда и от приложената фотография (фиг. 3.2.1.), с повишаване количеството Sm₂O₃ се повишава и мътноста на пробите.



Фиг.3.2.1. Фотография на проби с различно съдържание на самарий

Това помътняване би означавало, че са настъпили структурни промени в пробите. Тези промени се виждат и от абсорбционните спектри (фигура 3.2.6).

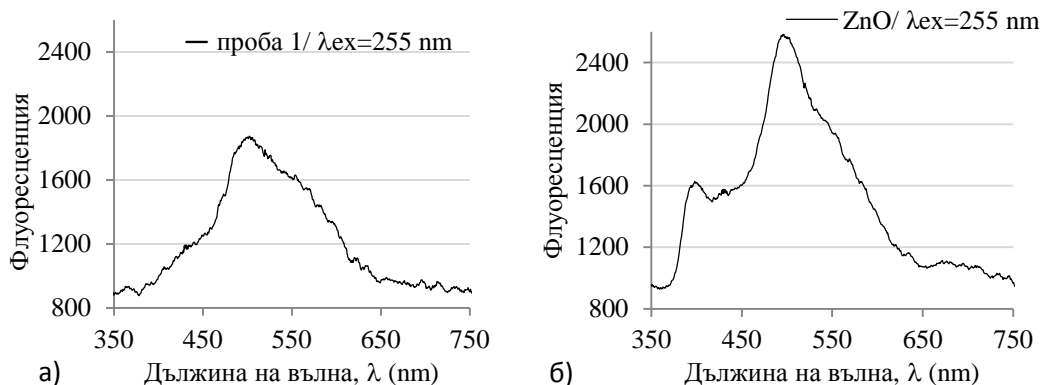
3.2.1. Експериментални резултати

3.2.3.1. Обработка на проби

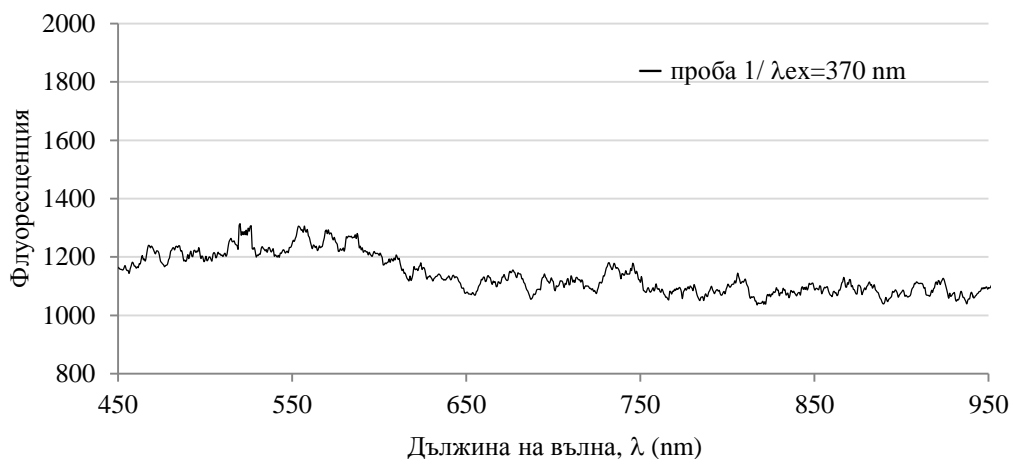
Резултантните стъклени проби са получени под формата на капки с диаметър около 5 mm. За целите на оптичните изследвания, пробите се обработват посредством рязане и полиране на част от повърхностите им, до получаване на две паралелни и една перпендикулярна страни. Полирането се извършва с полирна машина (Buhler), чрез последователно използване на шкурки с различна едрина на зърната на полиращия слой, съответно 30µm, 16µm, 9µm, 5µm.

3.2.3.2. Флуоресцентен анализ

При снемане на спектрите се установи наличие на пик около 490 nm в не легираната проба. След проучване на литературата е направено сравнение със спектъра на чистия ZnO. След направената съпоставка се установи, че флуоресцентния пик се дължи изцяло на ZnO, съдържащ се в стъклената матрица. На фигура 3.2.2. са представени флуоресцентните спектри на не легираната проба и чистия ZnO, при възбуждане с дължина на вълната 255 nm.



Фиг. 3.2.2. Флуоресцентни спектри на а) ZnO-P₂O₅-B₂O₃ и б) ZnO, при 255 nm възбуждане

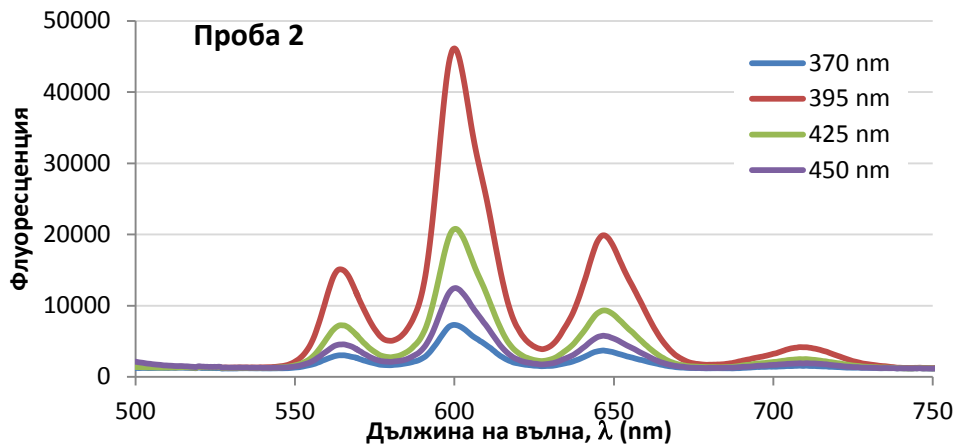


Фиг.3.2.3. Флуоресцентен спектър на ZnO-P₂O₅-B₂O₃ за 370 nm възбуждане

Освен това бе установено, че този пик се появява при оптично възбуждане в UV спектрална област под 350 nm. Ефектът, който бе наблюдава е уширение на пиедестала на първия флуоресцентен пик на Sm³⁺. Изучаването на спектрите над 350 nm установи, че ZnO

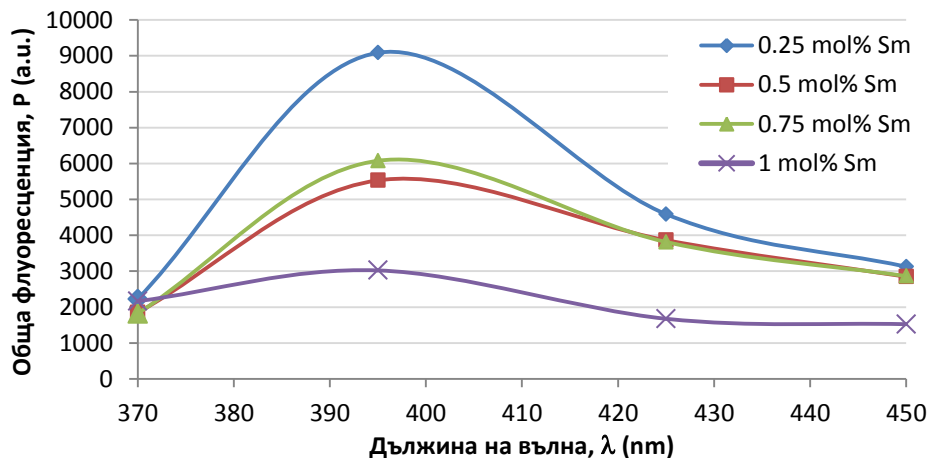
флуоресценция е доста слаба и на практика се слива с шума на детектора. Това се вижда и на представения спектър на фигура 3.2.3.

На фигура 3.2.4. са представени емисионните флуоресцентни спектри на Zn-B фосфатни стъкла легирани с 0.25% Sm за различни дължини на вълната на оптично възбуждане.



Фиг. 3.2.4. Флуоресцентни спектри на Sm: ZnO-P₂O₅-B₂O₃, за 0.25 mol% на Sm

От графиката се вижда, че най-ефективен светодиод за напompване на стъклата е този на 395 nm. Като изключим спектъра на 370 nm LED, се наблюдава зависимост, която с увеличаване дължината на вълната на напompване намалява флуоресцентната интензивност. Освен това при всички спектри се наблюдават три пика, съответно на 560, 600 и 645 nm. В допълнение, наблюдаваме и четвърти пик на около 704 nm, който е значително по слаб от останалите. Четирите пика въпреки своята интензивност са типични за Sm³⁺ [112].



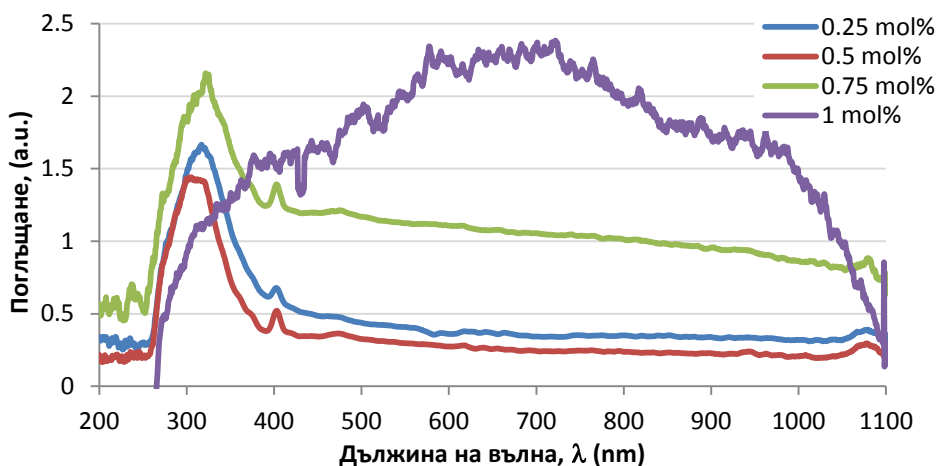
Фиг. 3.2.5. Интегрално представяне на общата флуоресценция за различните дължини на възбуждане

Интегрирането по целия флуоресцентен спектър дава отношение между пълната флуоресценция и дължината на възбуждане на всеки източник. Тази зависимост е представена на фигура 3.2.5.

Фиг. 3.2.5. показва, че най-голяма ефективност на възбуждане се получава при 395 nm. Друга важна зависимост, която се наблюдава е, че при увеличаване количественото съдържание на редкоземния йон, Sm, се получава спад в интензивността на изходния сигнал. Това е причина да смятаме, че 0.75% Sm₂O₃ е оптималната концентрация за тази матрица [37].

3.2.3.3. Абсорбционни спектри

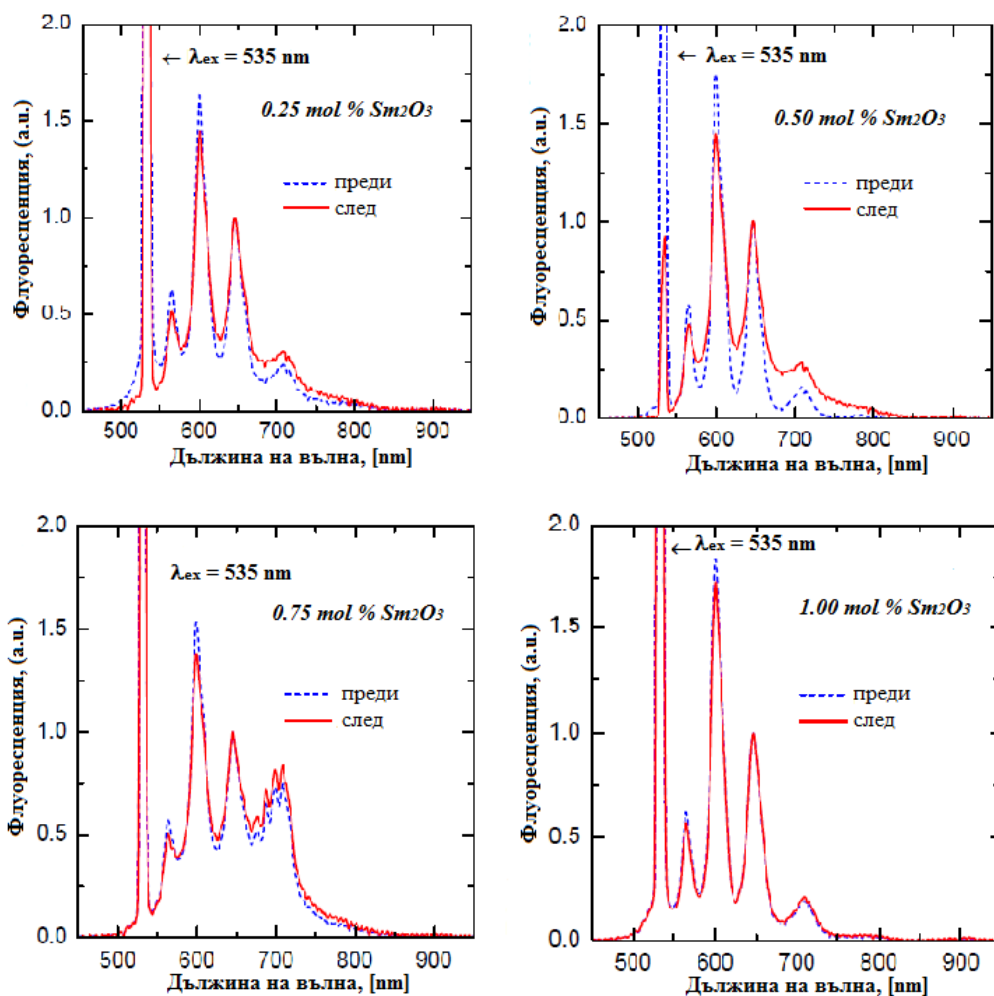
Експерименталните данни са показани графично на фигура 3.2.6. Както се вижда за проби съдържащи 0.25, 0.5 и 0.75 mol% Sm проявяват добра оптична абсорбция в диапазона от 250 nm до 450 nm, както бе определено в предходното изследване. Изключение прави спектърът на пробата, съдържаща 1 mol% Sm, което е следствие от мътноста ѝ.



Фиг. 3.2.6. Абсорбционни спектри на проби: 2/ 0.25% Sm₂O₃, 3/ 0.50% Sm₂O₃, 4/ 0.75% Sm₂O₃ и 5/ 1.00% Sm₂O₃

3.2.3.4. Рентгеново третиране

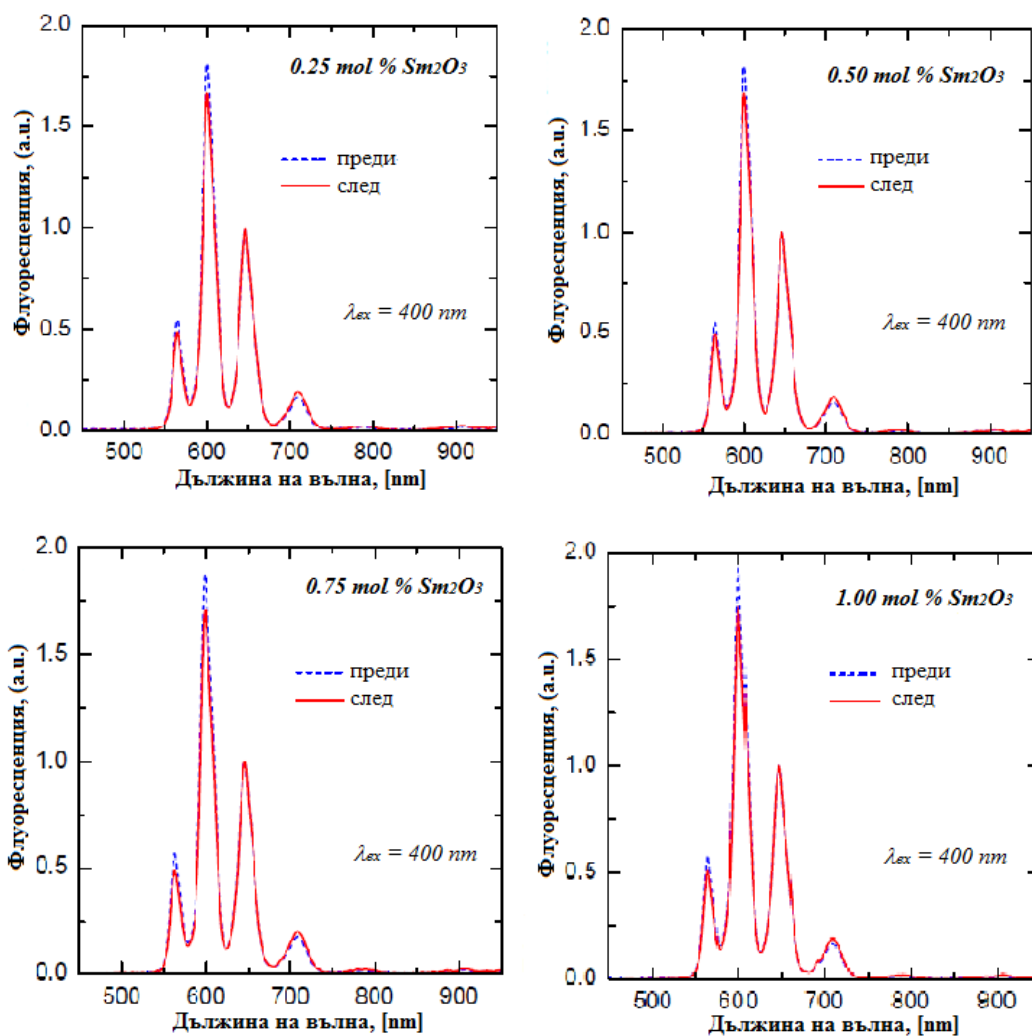
Изследвано е въздействието на рентгеново лъчение върху емисионните спектри на самариевите йони. Всяка проба е облъчвана в продължение на 60 мин. с лъчение от рентгенов шкаф, работещ при 110 KeV, с приблизителна мощност на дозата във въздух 50 Gy/min. Изследването е последвано от наблюдение и запис на флуоресцентни спектри, при възбуждането им на 400 nm и 535 nm с диодни лазери.



Фиг. 3.2.7. Флуоресцентни емисионни спектри при 535 nm, след облъчване с рентгеново лъчение

Получените флуоресцентни спектри са представени на фиг. 3.2.7. и фиг. 3.2.8. От графиките получени при възбуждане на 535 nm се наблюдава промяна в пика на 704 nm от спектъра на три валентния самариев йон. Промяната се изразява в уширяване на пика и разцепване от проявление на резки линии. От литературата е известно, че това проявление в спектъра е характерно за самариевите йони от втора валентност.

От тук следва, че след въздействие с рентгеново лъчение в разглежданите проби се индуцира промяна във валентността на самариевите йони включени в Zn-B-фосфатни матрици. Но както се вижда от фиг. 3.2.8., тази промяна не се наблюдава за всяка дължина на вълната на възбуждане. Следователно появата на конверсия, не може еднозначно да се определи, като следствие от рентгеновото въздействие.



Фиг. 3.2.8. Флуоресцентни емисионни спектри при 400 nm, след облъчване с рентгеново лъчение

Най-силно изразена промяна във формата и интензивността на флуоресцентният емисионен спектър се наблюдава при съдържание 0.75 mol % Sm_2O_3 в състава на изследваните проби.

4. ОПТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА $\text{Sm}:\text{ZnO}-\text{ZnF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ СТЪКЛЕНИ МАТЕРИАЛИ

През последните години нараства интереса към изучаване луминисцентните свойства на нови неорганични материали легирани с редкоземни елементи, поради възможните им приложения в лазерната технология, оптоелектрониката, еко-технологии и други области на развитие. [113]

4.1. ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ материали с промяна съдържанието на Sm₂O₃ и SmF₃

Изследвани са оптичните свойства на ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃ (оксифлуоридни) материали, легирани със самариев оксид (Sm₂O₃) и самариев флуорид (SmF₂), представени в табл.4.1.1., с общо количество от двата компонента, както следва: 0.05 mol%, 0.15 mol%, 0.25 mol%, 0.35 mol% и 0.5 mol%. Матрицата е при фиксирано количествено съотношение на борния и фосфорния оксиди, съответно 2 към 1 (2:1).

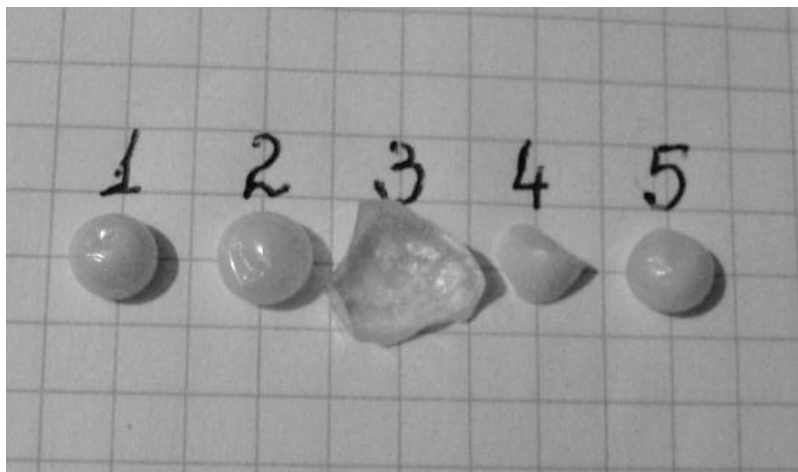
Таблица 4.1.1. Съдържание на Zn-B-фосфатни материали

№	ZnO, mol%	ZnF ₂ , mol%	P ₂ O ₅ , mol%	B ₂ O ₃ , mol%	Sm ₂ O ₃ , mol%	SmF ₃ , mol%
1	36,23	36.23	9.69	18.00	0.025	0.025
2	36.13	36.13	9.69	18.00	0.075	0.075
3	36.03	36.03	9.69	18.00	0.125	0.125
4	35.93	35.93	9.69	18.00	0.175	0.175
5	35.78	35.78	9.69	18.00	0.25	0.25

4.1.1. Цел на изследването:

- Изследване влиянието на различните количества самариеви съединения в разгледаните оксифлуоридни материали върху изходния флуоресцентен сигнал;
- Изследване влиянието на лъченията от различни светодиоди, използвани като възбуждащи източници.

Изследваните многокомпонентни материали показват оптималното по отношение на прозрачност съдържание на редкоземни елементи. Единствено проба 3 е прозрачно и хомогенно стъкло, както се вижда от фиг.4.1.1. Интересен е фактът, че тази констатация не се появява нито при минимално, нито при максимално количествено съдържание на самариеви съединения в пробата. Установено е, че оптимална прозрачност е получена при съдържание 0.125 mol% от двата легиращи състава (проба №3).



Фиг. 4.1.1. Фотография на изследваните ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ материали

4.1.2. Експериментални данни и резултати

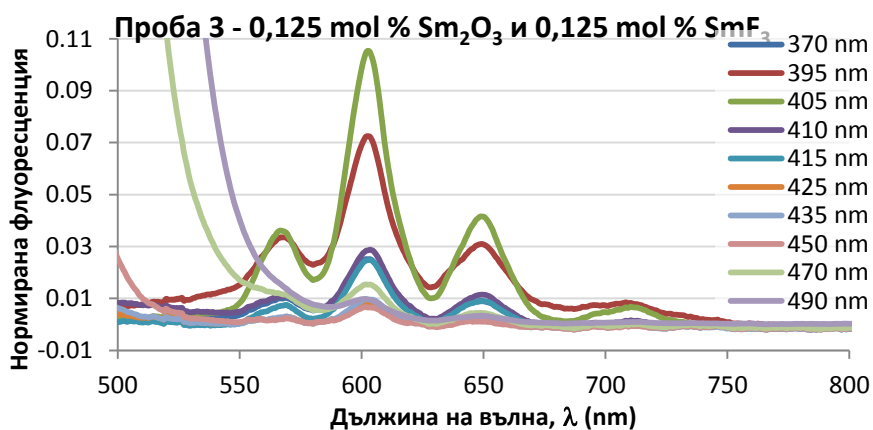
4.1.2.1. Подготовка на проби

Изследваните стъклени проби са предимно под формата на кръгла плочка с диаметър около 1cm, като от фиг. 4.1.1. се вижда, че някои от пробите са с неправилна форма. За провеждане на оптичните измервания се взема къс от материала и се стрива до ситен хомогенен прах. За тази цел се използва хаванче с пестик.

4.1.2.2. Флуоресцентен анализ

Получените данни от проведения анализ са представени в три подобласти.

- Спектри в диапазона от 370 до 490 nm



Фиг.4.1.3. Нормирани флуоресцентни спектри на ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ стъкла при дължини на възбждане в диапазона (370 nm – 490 nm)

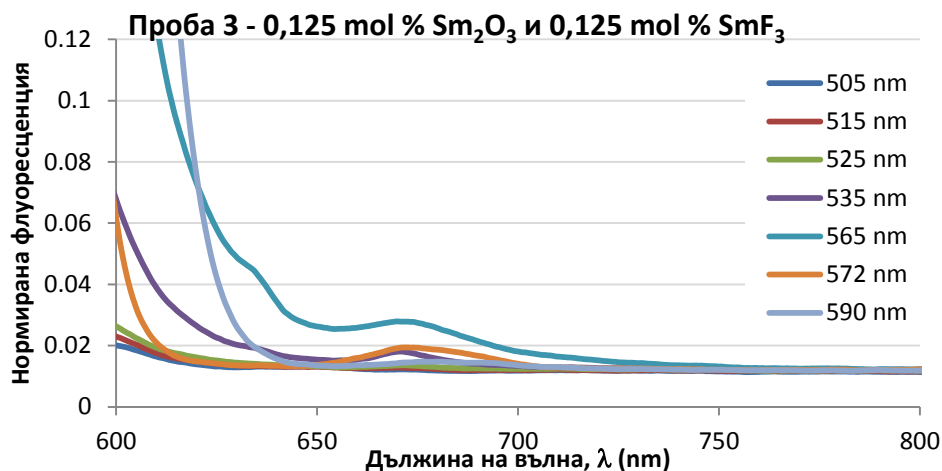
Експерименталните данни са изобразени графично както е показано на фигура 4.1.3. От графиката се вижда силно изразена флуоресценция типична за Sm йони от трета валентност. Наблюдават се четири пика съответстващи на 564, 600, 645 и 704 nm. [106, 111, 112]

Най-интензивен е флуоресцентния спектър при възбуждане с дължина на вълната на светодиода 405 nm. От графиката се вижда, че има тенденция с увеличаване дължината на възбуждане интензитета на пиковете да намалява. Отклоненията са в следствие несъвършенства в експерименталната постановка и различната оптична мощност въведена в изследваните проби.

- *Спектри в диапазона от 505 до 590 nm*

На фиг.4.1.4. са представени флуоресцентните спектри в диапазона от 505 до 590 nm. От графиката се вижда, че при възбуждане на 505 nm се наблюдава пик на 650 nm, макар и много слабо изразен.

Освен това се забелязва, че с повишаване дължината на възбуждане се появява нов пик около 670-680 nm, който е нехарактерен за спектъра на Sm йон от трета валентност.

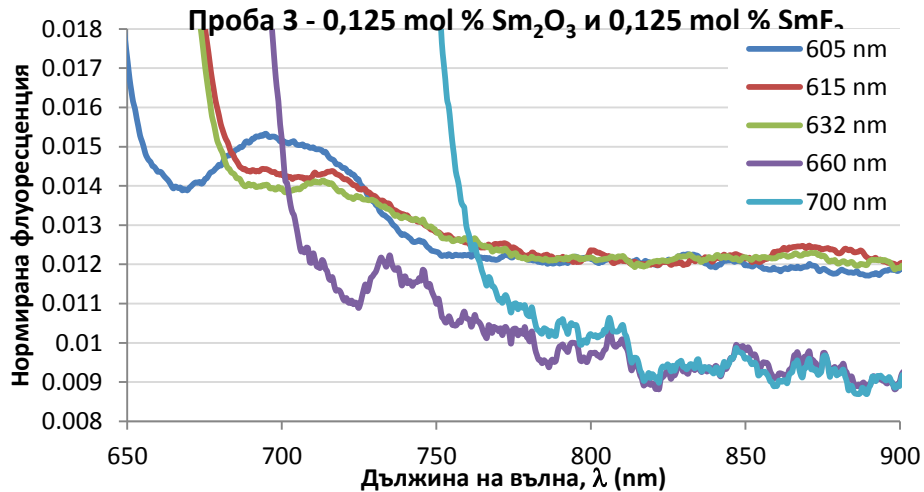


Фиг.4.1.4. Нормирани флуоресцентни спектри на ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ стъкла при дължини на възбуждане в диапазона (505 nm – 590 nm)

От литературата е известно, че тази дължина на вълната се намира в област характеризираща флуоресценцията на Sm йони от втора валентност. [114]

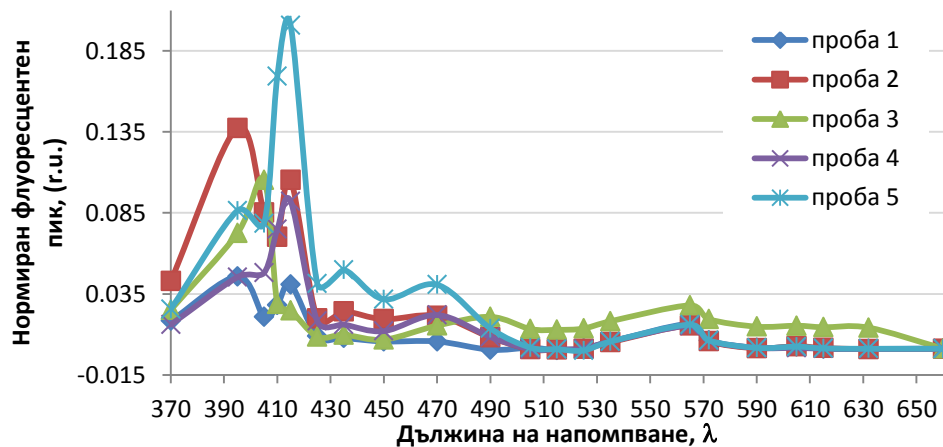
Новонаблюдаваният пик е най-интензивен при възбуждане на 565 nm, но най-добре оформен при 572 nm.

- Спектри в диапазона от 605 до 700 nm



Фиг.4.1.5. Нормирани флуоресцентни спектри на ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ стъкла при дължини на възбждане в диапазона (605 nm – 700 nm)

От графиката се вижда, че в диапазона от 605 до 700 nm интензивността на флуоресцентните спектри е много ниска.



Фиг.4.1.6. Максималният флуоресцентен пик спрямо възбждащия източник

От фиг.4.1.6. се вижда, че най-интересна област за изследване е в диапазона 370 - 500 nm.

При съдържание на Sm₂O₃ и SmF₃ под 0.12 mol%, се наблюдава конкуренция между напмпващите източници на 395 nm и 415 nm, даващи най-висока интензивност на флуоресценция. Тази конкуренция е преодоляна при съдържание на Sm₂O₃ и SmF₃ над 0.13 mol%. Т.е. с увеличаване концентрацията на рядкоземния йон в композициите се увеличава и дължината на вълната на най-ефективния източник за напмпване.

4.2. ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ материали с промяна съдържанието на ZnF₂

От резултатите представени за ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ материали се проследи какво е влиянието в зависимост от количеството на рядката земя. Не се установи влияе ли и по какъв начин количеството на вложения флуорид, т.е. количеството ZnF₂ вложен в многокомпонентната матрица.

Изследвани са проби от ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ материали, като разликата от предходните разглеждания е процентното съотношение между ZnO и ZnF₂, като количествата на останалите компоненти остават константни. Изследваните проби са представени в таблица 4.2.1.

Таблица 4.2.1. Съдържание на Zn-оксифлуоридни материали

№	ZnO, mol%	ZnF ₂ , mol%	P ₂ O ₅ , mol%	B ₂ O ₃ , mol%	Sm ₂ O ₃ , mol%	SmF ₃ , mol%
1	64.85	7.21 (10% от 72.06)	9.69	18.00	0.125	0.125
2	57.65	14.41 (20% от 72.06)	9.69	18.00	0.125	0.125
3	50.44	21.62 (30% от 72.06)	9.69	18.00	0.125	0.125
4	43.24	28.82 (40% от 72.06)	9.69	18.00	0.125	0.125
5	35.78	35.78 (50% от 72.06)	9.69	18.00	0.125	0.125

4.2.1. Цел на изследването

Изследване влиянието от количеството ZnF₂ в състава на ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ материали върху изходните флуоресцентни спектри.

4.2.2. Експериментални данни и резултати

4.2.2.1. Подготовка на изследваните материали

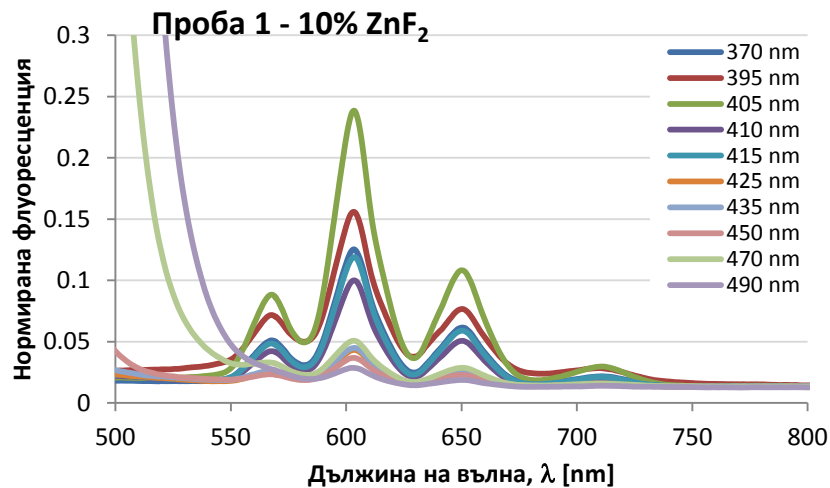
Изследваните ZnO-ZnF₂-P₂O₅-B₂O₃-Sm₂O₃-SmF₃ материали са прозрачни и хомогенни, като са били получени под формата на кръгла плочка с диаметър около 1 cm. За провеждане на оптичните измервания са взети късове от плочките и са стрити до ситен хомогенен прах. За тази цел се използва хаванче с пестик.

4.2.2.2. Флуоресцентен анализ

Проведеният флуоресцентен анализ показва отново характеристикната емисионна картина за Sm^{3+} йоните.

Експерименталните данни са разделени и представени в две области, според дълнинаната на помпещото лъчение:

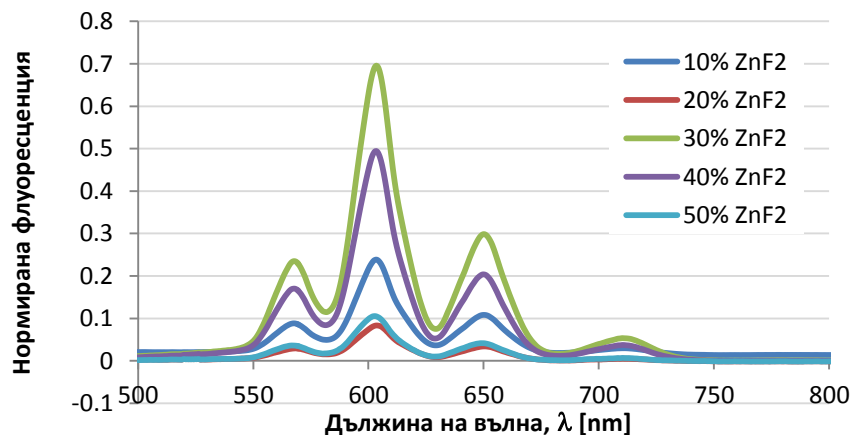
1. Спектри от 370 до 490 nm



Фиг.4.2.2. Нормирани флуоресцентни спектри на $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-SmF}_3$ стъкла при дължини на възбуждане в диапазона (370 nm – 490 nm)

Наблюдават се четири пика съответстващи на 564, 600, 645 и 704 nm

Най-интензивен е флуоресцентния спектър при възбуждане с дължина на вълната на светодиода 405 nm. От графиката се вижда, че отново има тенденция с увеличаване дължината на възбуждане интензитета на пиковете да намалява.



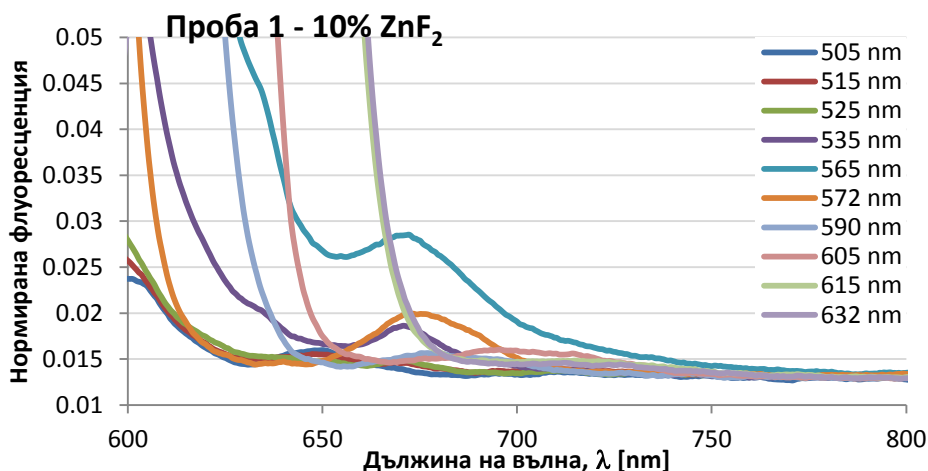
Фиг.4.2.3. Флуоресцентни спектри на $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-SmF}_3$ композити облъчени на 405 nm

При съпоставка на спектрите между пробите се забелязва, че съдържанието на ZnF_2 влияе единствено на интензитета им.

От графиката се вижда, че отсъства пряка зависимост между интензитета и процентното съдържание на ZnF_2 в състава на пробите. Установено е, че максимален интензитет се получава при 30% ZnF_2 в пробите.

2. Спектри в диапазона от 505 до 640 nm

От фигура 4.2.4. се вижда, че както в предходното изследване имаме поява на пик около 670-680 nm, не типичен за Sm^{3+} , но е част от спектъра на Sm^{2+} , според литературните справки [114]

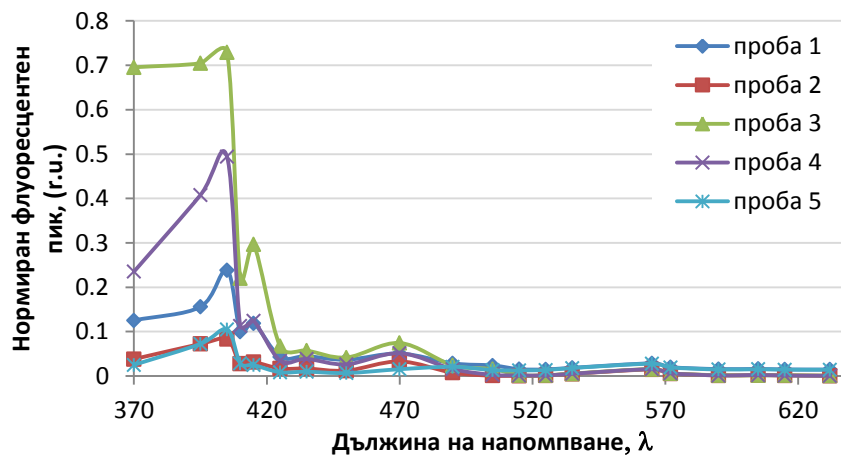


Фиг.4.2.4. Нормирани флуоресцентни спектри на $ZnO-ZnF_2-P_2O_5-B_2O_3-Sm_2O_3-SmF_3$ стъкла при дължини на възбуждане в диапазона (505 nm – 640 nm)

От графиката се вижда, че максимум на ново регистрирания пик се получава при оптично възбуждане на 565 nm. Поведението на пробите е абсолютно аналогично на предходното изследване, от което бе определен и изначалния състав на композитите в това изследване.

От фиг.4.2.5. се вижда, че най-интересна област за изследване е в диапазона 370-500 nm. На практика, при възбуждане над 500 nm поведението на пробите е монотонно.

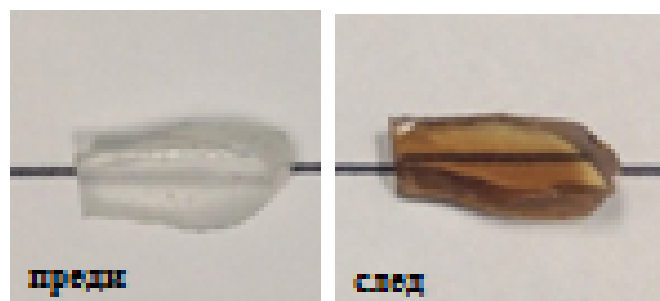
С тази графика се потвърждава горното твърдение, че максимална интензивност за всички проби се получава при възбуждане на 405 nm. Най-оптималния състав за максимална флуоресценция на пробите е при съдържание на ZnF_2 от 30%.



Фиг.4.2.5. Максималният флуоресцентен пик спрямо възбуждащия източник

4.2.2.3. Рентгеново третиране на $ZnO-ZnF_2-P_2O_5-B_2O_3-Sm_2O_3-SmF_3$ материали

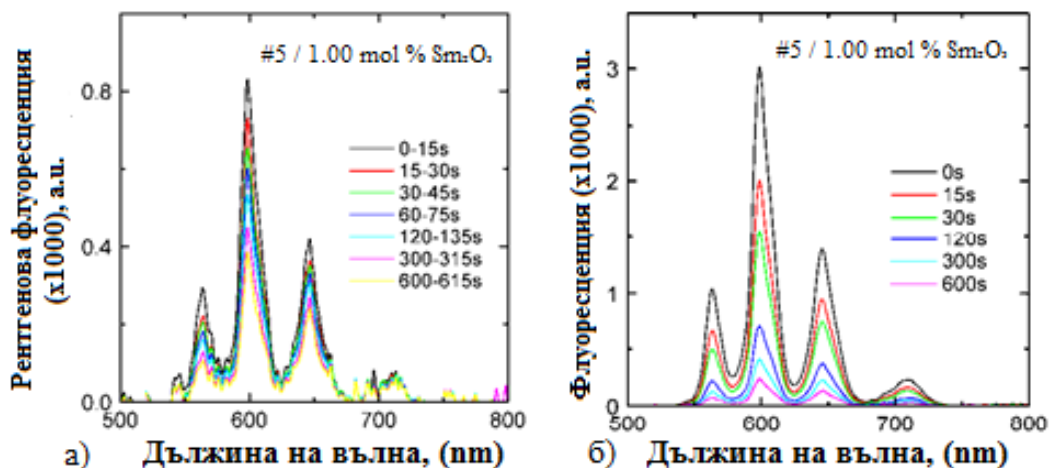
Изследвано е поведението на самариевите йони върху емисионните спектри по време и след въздействие с рентгеново лъчение. За целта проба 5 (50% ZnF_2) е облъчана със лъчение от Канадския синхротрон – Canadian Light Source (CLS) за различни периоди от време, а именно 15, 30, 120, 300 и 600 sec. Мощността на дозата във въздух е 110 Gy/min. След въздействие визуалният ефект, който се наблюдава е потъмняване на материала, като се запазва прозрачността. Прозрачността на пробата преди и след е показана на фиг. 4.2.6.



Фиг. 4.2.6. Фотография на Zn-оксифлуоридна матрица легирана със самарий преди и след рентгеново облъчване

Снети са флуоресцентните спектри по време и след въздействие със синхротрона, представени на фигура 4.2.7. а) и б). Като възбуждащ източник е използван лазер, излъчващ на 460 nm.

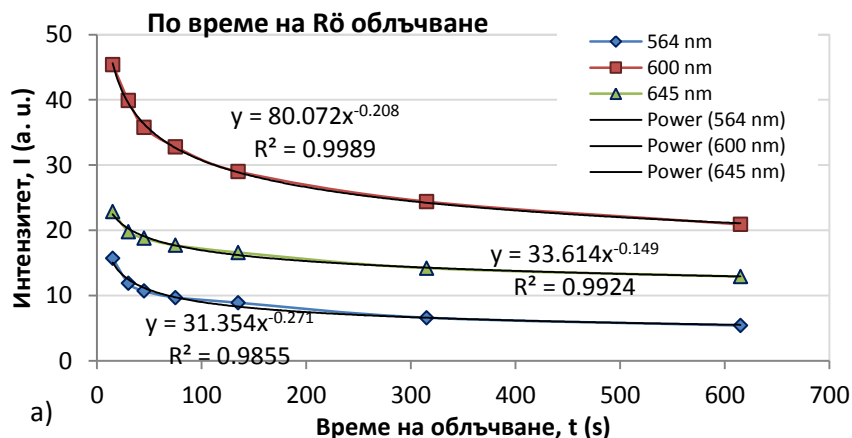
На фиг. 4.2.7. а) е представен рентгенофлуоресцентният спектър по време на облъчване. От него се вижда, че продължителното синхротронно въздействие води до понижаване амплитудата на флуоресцентния сигнал. Друг ефект, който се наблюдава е появата на множество резки пикове около 700 nm. Според литературни данни, това е индикация за преминаване на самариевите йони във втора валентност.

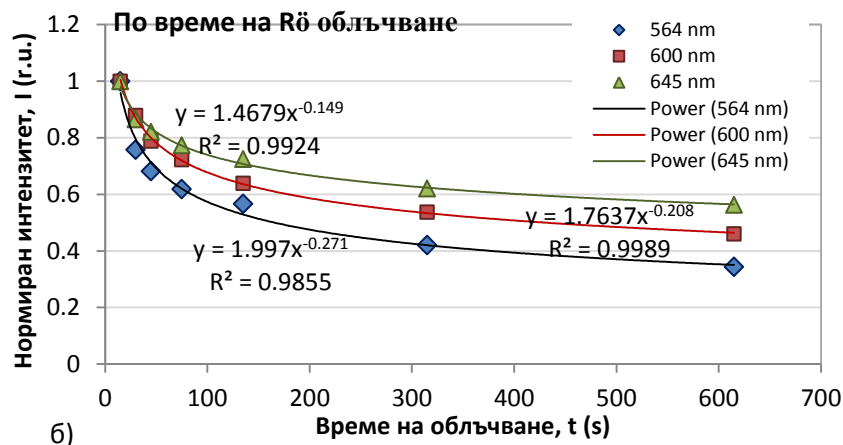


Фиг. 4.2.7. Флуоресцентни емисионни спектри а) по време на въздействие с рентгеново лъчение и б) след въздействие при 460 nm оптично възбуждане.

От фиг. 4.2.7. б) се вижда, че при възбуждане на пробата на 460 nm, след въздействие с рентген, конверсия на самариевите йони не се наблюдава. Както и по време на облъчването, така и в този случай продължителното въздействие води до спад в амплитудата на флуоресцентния спектър.

От анализът на графиката следва, че конверсията на Sm е обратим процес. Това дава нови насоки при изследване на такъв тип материали, по отношение разработка на детектори, използващи сензорния ефект.





Фиг. 4.2.8. Промени в интензитета на флуоресценцията на всеки от спектралните пикове на 564 nm, 600 nm 645 nm по време на въздействие с рентгеново лъчение: а) в произволни единици; б) в нормализирани единици.

По-внимателният анализ показва, че отделните спектрални пикове спадат с различна скорост, което е показано на Фиг. 4.2.8 а). Лесно се показва с използване на вградените функции на Ексел., че спадът се описва отлично със степенна зависимост от типа

$$I = I_0 t^{-\alpha} \quad (4.2.1)$$

Тъй като аргументът е параметърът време, което има размерност, то следва да се нормализират зависимостите и да се представят във вида:

$$I = \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\alpha} \quad (4.2.2)$$

където

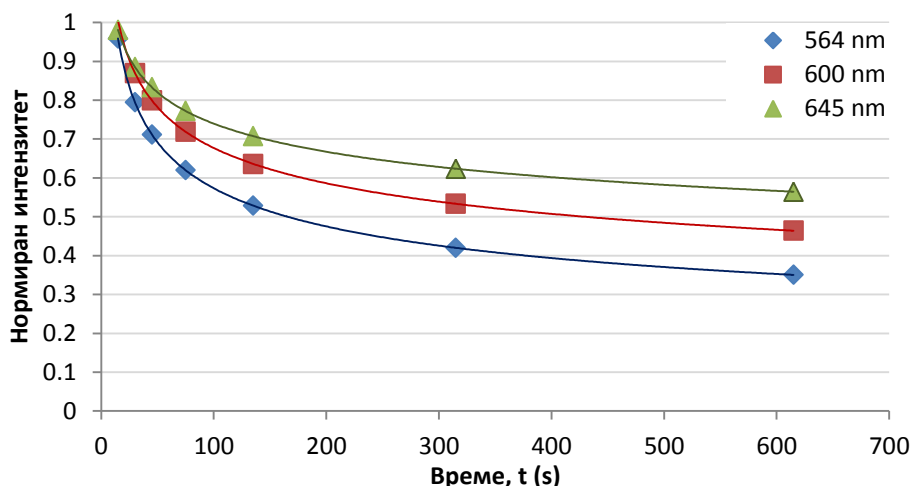
$$\tau = I_0^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4.2.3)$$

Изразът 4.2.3. и позоваването на изразите от фиг. 4.2.8. позволява да се изчисли времевия параметър τ за всяка спектрална компонента на флуоресцентния спектър и резултатите са систематизирани на таблица 4.2.2. по- долу.

Таблица 4.2.2 : Стойности на показателя на степенната зависимост α , I_0 и времеви параметър τ , за случая на R \ddot{o} облъчване.

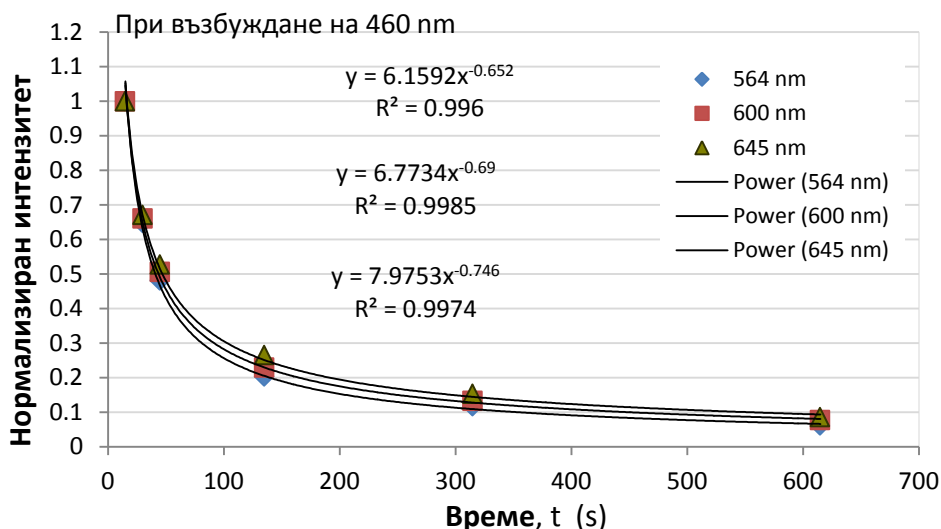
λ	α	I_0	τ
645 nm	- 0,1488	1,4679	13,19083
600 nm	- 0,2079	1,7637	15,3216
564 nm	- 0,271	1,997	12,8353

Със стойностите за τ и α изчисляваме зависимостта 4.2.2. за всяка спектрална компонента и ги съпоставяме с експерименталните данни на фиг. 4.2.9., на която със символите са показани експерименталните стойности, а с непрекъснатите криви – теоретичните зависимости.



Фиг. 4.2.9. Промени в нормирания интензитет на флуоресценцията на всяка от спектралните съставни и напасване по изчисления времеви параметър τ .

По подобен начин обработваме и данните за спада на флуоресценция при възбуждане с 460 nm и съответните степенни зависимости получени с вградените функции на Ексел, показани на фиг. 4.2.10. Виждаме, че и в този случай спадът се описва отлично със степенен закон от типа 4.2.2. Използвайки горе описаната процедура, намираме стойностите на времеви параметър τ и степенния показател α , представени за различните спектрални съставни в таблица 4.2.3.



Фиг. 4.2.10. Промени в нормирания интензитет на флуоресценцията на всяка от спектралните съставни и напасване по изчисления времеви параметър τ .

Таблица 4.2.3: Стойности на показателя на степенната зависимост α , I_0 и времеви параметър τ за случая на облъчване с лазер на 460 nm.

λ	α	I_0	τ
645 nm	-0,6522	6,1592	16,23886
600 nm	-0,6899	6,7734	16,0045
564 nm	-0,7461	7,9753	16,16643

Сравнението на резултатите от Фиг. 4.2.9 и Фиг. 4.2.10 показва, че R \ddot{o} лъчение предизвиква по-изразени различия в спада на флуоресценцията на отделните спектрални съставни в сравнение облъчването със светлина на 460 nm.

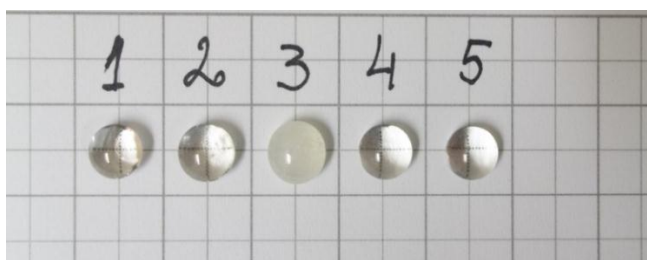
Второто следствие от горните графики е, че разликата в времеви параметър τ позволява да се разработят амплитудни сензори на R \ddot{o} лъчение с голям обхват и голяма чувствителност.

5. ОПТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА $ZnO - SrCO_3 - ZnF_2 - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ СЪТЪКЛЕНИ МАТЕРИАЛИ

Изучаването на оптичните свойства на нови материали е много актуална тематика, през последните години. Особено внимание се отделя на материали легирани с редки земи, поради потенциалът им за приложения в различни области на технологичното развитие.[42, 43, 113]

Тази глава представя оптичните свойства на $ZnO - SrCO_3 - ZnF_2 - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ материали. Изследвани са проби с този състав, различаващи се по количественото съдържание на $SrCO_3$ в тях, съответно $x = 4.5, 5.5, 6.5, 7.5$ и $8.5 mol \%$. Снети са оптичните им свойства след последователно облъчване на изследваните материали с източници с различни дължини на вълните в диапазона 370 - 670 nm.

5.1. Материали



Фиг. 5.1. Снимка на изследваните композиции

Обект на изследването са $ZnO - SrCO_3 - ZnF_2 - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ оксифлуоридни материали, като молното съдържание на всеки от компонентите е представен в таблица 5.1. Изследваните стъкла са прозрачни, хомогенни и без наличие на газови мехури в тях. Само при един от съставите (проба 3) се наблюдава помътняване, което е по повърхността на пробата, но не се наблюдава в обема ѝ. Това е видно от фиг. 5.1.

Таблица 5.1.

Компонент, mol % проба №	ZnO	SrCO ₃	ZnF ₂	SrF ₃	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	SmF ₃
1	60.30	4.50	6.50	0.70	9.70	18.00	0.12	0.12
2	59.30	5.50	6.50	0.70	9.70	18.00	0.12	0.12
3	58.30	6.50	6.50	0.70	9.70	18.00	0.12	0.12
4	57.30	7.50	6.50	0.70	9.70	18.00	0.12	0.12
5	56.30	8.50	6.50	0.70	9.70	18.00	0.12	0.12

5.2. Цел на изследването:

1. Да се провери ефективността на възбуждане на $ZnO - SrCO_3 - ZnF_2 - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ материали;
2. Да се провери влияе ли количеството на $SrCO_3$ в пробите върху изходните флуоресцентни емисионни спектри.

5.3. Резултати и анализ

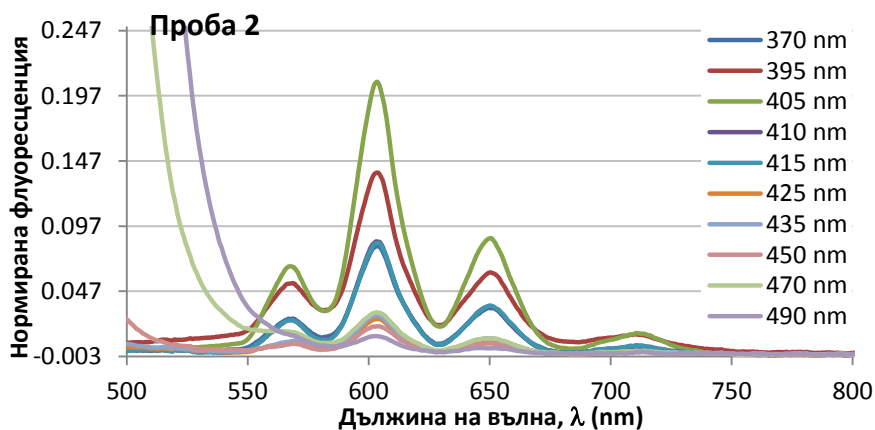
5.3.1. Подготовка на изследваните материали

Изследваните $ZnO - SrCO_3 - ZnF_2 - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ материали са прозрачни и хомогенни, като са били получени под формата на кръгла плочка с диаметър под 1cm. За провеждане на оптични измервания пробите са стрити до ситен хомогенен прах. За тази цел се използва хаванче с пестик. Изследването на прахови проби е следствие от помътняването на един от образците.

5.3.2. Флуоресцентен анализ

Резултантните флуоресцентни емисионни спектри са снети при облъчване на всяка от пробите в серия от 21 светодиода в оптична област от 370 до 670 nm. Получените спектри са представени в три подобласти.

Експерименталните данни са изобразени графично както е показано на фиг. 5.4. за спектрална подобласт 370 – 490 nm. От графиката се вижда силно изразена флуоресценция типична за Sm йони от трета валентност. Наблюдават се четири пика с дължини на вълните, съответно 564, 600, 645 и 704 nm. [106, 107, 112]



Фиг. 5.4. Нормирани флуоресцентни спектри на $ZnO-SrCO_3-ZnF_2-SrF_2-P_2O_5-B_2O_3-Sm_2O_3-SmF_3$ стъкла при дължини на възбуждане в диапазона (370 nm – 490 nm)

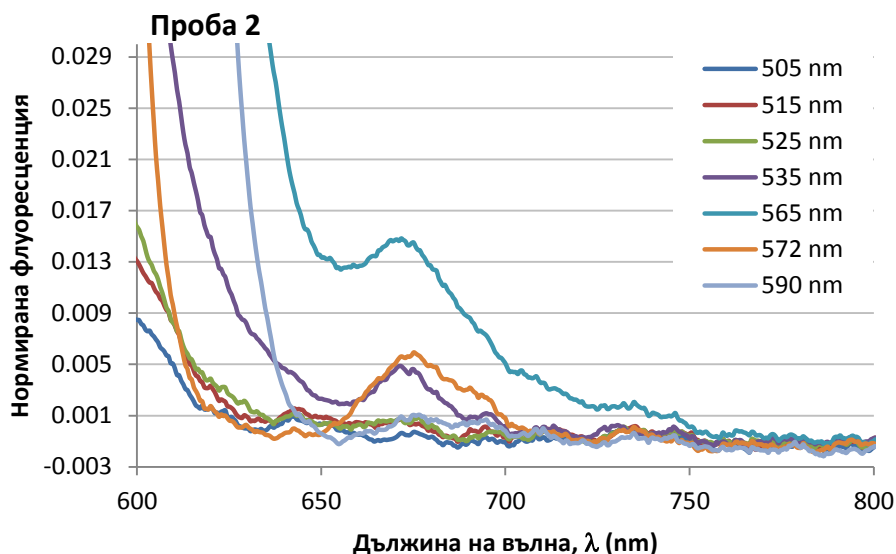
Най-интензивен е флуоресцентния спектър при възбуждане с дължина на вълната на светодиода 405 nm. От графиката се вижда, че има тенденция с увеличаване дължината на възбуждане интензитета на пиковете да намалява. Отклоненията са следствие несъвършенства в експерименталната постановка и различната оптична мощност вкарвана в изследваните проби.

На фиг.5.5. са представени флуоресцентните емисионни спектри в диапазона от 500 до 590 nm. От графиката се вижда, че при възбуждане на 505 nm се наблюдава пик на 640 nm, макар и много слабо изразен.

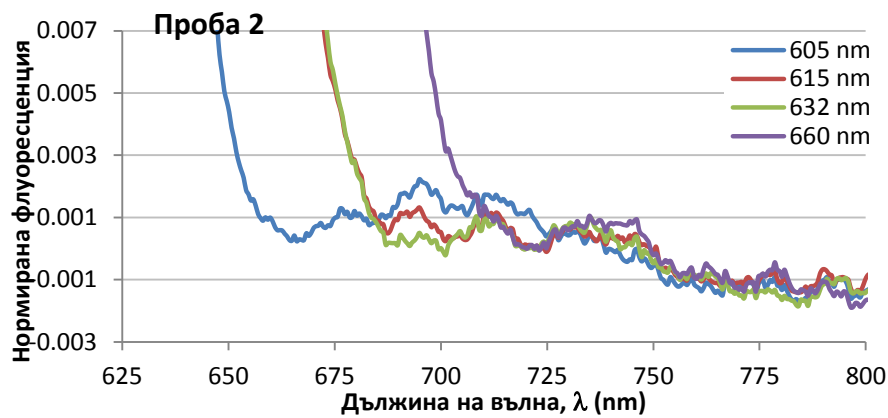
Освен това се забелязва тенденция с повишаване дължината на възбуждане се появява нов пик около 670 nm, който е нехарактерен за спектъра на три валентния Sm йон.

От литературата е известно, че тази дължина на вълната се намира в област, характеризираща флуоресценцията на Sm йони от втора валентност.[114, 115]

Новонаблюдаваният пик е най-интензивен при възбуждане на 565 nm, но най-добре оформен при 572 nm.

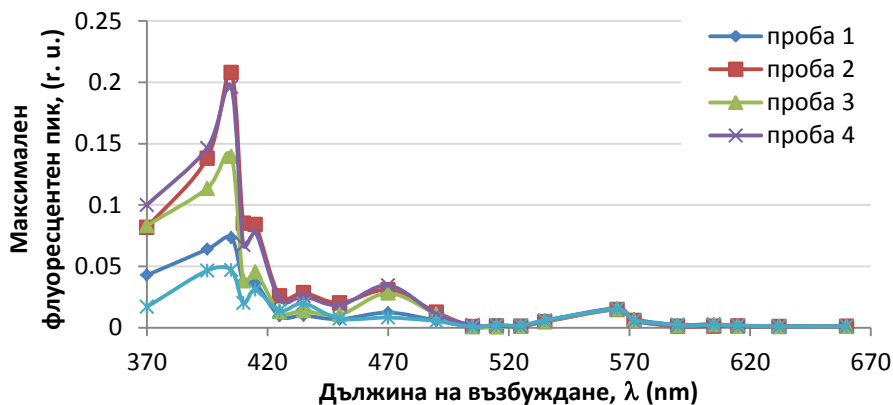


Фиг. 5.5. Нормирани флуоресцентни спектри на $\text{ZnO-SrCO}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-SmF}_3$ стъкла при дължини на възбуждане в диапазона (500 nm – 590 nm)



Фиг. 5.6. Нормирани флуоресцентни спектри на $\text{ZnO-SrCO}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-SmF}_3$ стъкла при дължини на възбждане в диапазона (600 nm – 670 nm)

От графиката се вижда, че в диапазона от 600 до 670 nm интензивността на флуоресцентните спектри е много ниска. Пиковите са трудно различими поради нивото на шум.



Фиг.5.7. Максималният флуоресцентен пик спрямо възбуждащия източник

От фиг.5.7. се вижда, че най-интересна и динамична област за изследване е в диапазона 370-500 nm, а над 500 nm на практика няма разлика в поведението на пробите. При възбуждане в интервала от 400 nm до 460 nm максимална емисия се получава за проба със съдържание 5,5 mol% SrCO_3 (проба 2). За останалата част от изследваната област максималната флуоресценция е при проба 4. Следователно няма явна зависимост между съдържанието на стронциев карбонат и ефективността на възбуждане. От графиката е видно, че най-ефективни източници за напмпване на изследваните проби са с дължини на вълните, съответно 405, 415, 435, 470 и 565 nm, над които намалява ефективността на възбуждане. Оптималното съдържание на стронциев карбонат за добри оптични свойства в цялата изследвана област е получено за проба 4, т.е. 7.5 mol%.

6. ОПТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ZnO – ZnSe – SrF₂ – P₂O₅ – B₂O₃ – Sm₂O₃ – SmF₃ (ZSPB) СЪКЛЕНИ МАТЕРИАЛИ

През последните години особено внимание се отделя на стъклата и стъклокерамичните материали легирани с редкоземни елементи поради потенциалните или вече реализирани приложения като чувствителни елементи за рентгенови лъчения, фосфори, детектори, вълноводи, лазери и др. [116]. Както бе представено в предните глави, изследваните материали са на основата на ZnO, включително Zn-фосфатни стъкла и стъклокерамики легирани с редкоземни елементи [110, 111, 117]. В последните изследвания са разгледани Zn-борофосфатни материали с включени помощни елементи като флуор и допълнителни метали като стронций [118], които ще използваме и за настоящата глава.

При различни приложения, желателно е използването на стабилни материални системи легирани с редкоземни йони, проявяващи фото- и рентгенова луминисценция. В настоящата глава ще се провери възможността за индуциране на конверсия на вложения редкоземен йон, т.е. преминаването му от едно валентно състояние в друго. Тази инверсия ще бъде индуцирана в следствие облъчване с рентгеново лъчение, т.е. ще се провери дали има наличие на сензорния ефект. Ако тази конверсия е възможна, от тук следва и приложение на изследвания материал като сензорен елемент за регистрация на рентгенови лъчения. Освен това може да има и редица други приложения като оптични филтри и др.

Настоящата глава разглежда поведението на ZnO базирани оксифлуоридни стъклени и стъклокерамични материали с включвания на селен. Ciceo-Lucasel et al. вече са разгледали и са докладвали нелегирани селен съдържащи борофосфатни стъкла с възможна биоактивност [119].

6.1. Експериментални детайли

Изследвани са ZnO – ZnSe – SrF₂ – P₂O₅ – B₂O₃ – Sm₂O₃ – SmF₃ (ZSPB) материали като постепенно се изменя количественото съдържание на цинковия

селенид (ZnSe) в тях, от 6.5 до 66.5 mol%. Пълно описание на състава е даден в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Състав на ZSPB материали

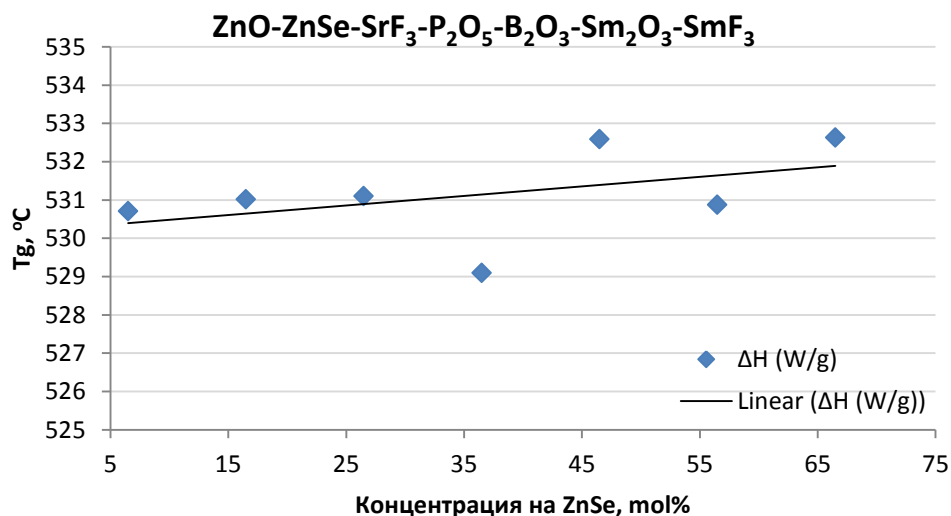
Компонент, mol % проба №	ZnO	ZnSe	SrF ₃	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	SmF ₃
1	64.9	6.5	0.72	9.69	18.00	0.12	0.12
2	54.9	16.5	0.72	9.69	18.00	0.12	0.12
3	44.9	26.5	0.72	9.69	18.00	0.12	0.12
4	34.9	36.5	0.72	9.69	18.00	0.12	0.12
5	24.9	46.5	0.72	9.69	18.00	0.12	0.12
6	14.9	56.5	0.72	9.69	18.00	0.12	0.12
7	4.9	66.5	0.72	9.69	18.00	0.12	0.12

Разгледаните материали са прозрачни за видимата част на спектъра, хомогенни и без наличие на газови мехури в тях.



фиг. 6.1. Снимка на изследваните композиции

Определена е температурата на прехода на изследваните ZnSe - оксифлуоридни материали, посредством ДСК анализ, като данните са представени на фигура 6.2. От графиката се вижда, че с увеличаване съдържанието на ZnSe в стъклената матрица не променя значително температурата на стъклообразуването.



Фиг. 6.2. Зависимост на T_g от съдържанието на ZnSe в композициите

Това вероятно означава, че кислорода и селена в оксиселенидната стъклена структура са заменими. Веднъж селенът включен в оксидната стъклена матрица, я прави по стабилна, т.е. по-високо T_g .

6.2. Цел на изследването:

1. Да се провери ефективността на възбуждане на $ZnO - ZnSe - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ материали;
2. Да се провери дали и как влияе количеството на ZnSe в пробите върху изходните флуоресцентни емисионни спектри;
3. Да се провери влиянието от рентгеновото въздействие върху изходните флуоресцентни спектри.

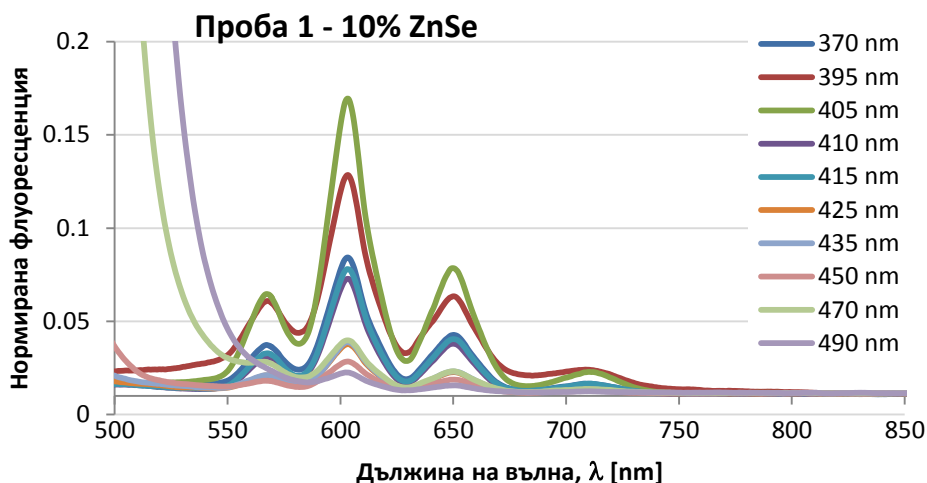
6.3. Резултати и анализ

Изследваните $ZnO - ZnSe - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ материали са обработени, като са стрити до ситен хомогенен прах.

6.3.1. Флуоресцентен анализ

Резултантните флуоресцентни емисионни спектри са снети при облъчване на всяка от пробите в серия от 16 светодиода в оптична област от 370 до 610 nm, излъчващи съответно на 370, 395, 405, 410, 415, 425, 435, 450, 470, 490, 505, 515, 565, 572, 590 и 605 nm. Получените спектри са представени в две подобласти.

Експерименталните данни са изобразени графично както е показано на фиг. 6.3. за спектрална подобласт 370 – 490 nm. Представените резултати са за проба 1, съдържаща минимално количество ZnSe – 10 %. От графиката се вижда силно изразена флуоресценция типична за Sm йони от трета валентност. Наблюдават се четири пика във видимата област с дължини на вълните, съответно 564, 600, 645 и 704 nm при всички изследвани проби. [106, 107, 112]

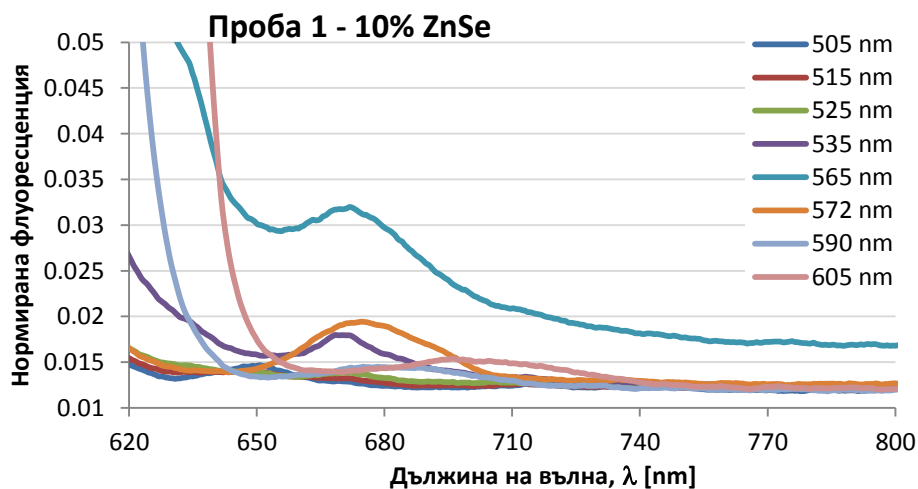


Фиг. 6.3. Нормирани флуоресцентни спектри на ZnO – ZnSe– SrF₂ – P₂O₅ – B₂O₃ – Sm₂O₃ – SmF₃ стъкла при дължини на възбуждане в диапазона (370 nm – 490 nm)

Най-интензивен е флуоресцентния спектър при възбуждане с дължина на вълната на светодиода 405 nm. От графиката се вижда, че има тенденция с увеличаване дължината на възбуждане интензитетът на пиковете да намалява, като разбира се има наличие и на флукутации. Те са следствие несъвършенства в експерименталната постановка и различната оптична мощност вкарвана в изследваните проби.

На фиг.6.4. са представени флуоресцентните емисионни спектри в диапазона от 500 до 640 nm. От графиката се вижда, че при възбуждане на 505 nm се наблюдава пик на 650 nm, макар и много слабо изразен.

Има и тенденция с повишаване дължината на възбуждане при всички проби се появява пик около 670 nm, който е нехарактерен за спектъра на три валентния Sm йон.

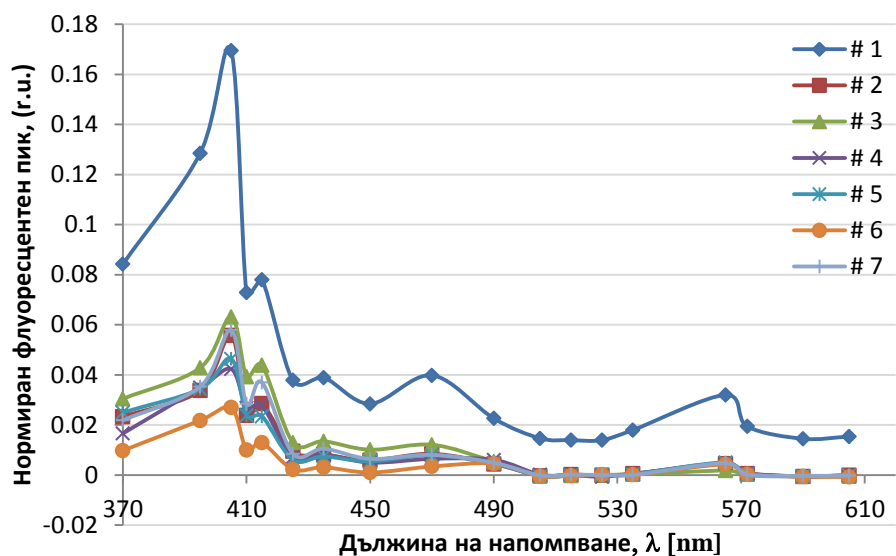


Фиг. 6.4. Нормирани флуоресцентни спектри на $ZnO-ZnSe-SrF_2-P_2O_5-B_2O_3-Sm_2O_3-SmF_3$ стъкла при дължини на възбуждане в диапазона (500 nm – 610 nm)

От литературата е известно, че дължината на вълната съответстваща на този пик се намира в област, характеризираща флуоресценцията на Sm йони от втора валентност. [114, 115]

Наблюдаваният пик е най-интензивен при възбуждане на 565 nm, но най-добре оформен при 572 nm.

От фигура 6.4. още се забелязва, че при възбуждане на пробите в диапазона от 600 до 640 nm интензивността на флуоресцентните спектри е много ниска. Пиковите са трудно различими поради нивото на шум. На практика $ZnO - ZnSe - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ композитите са нечувствителни в областта на възбуждане над 600 nm.



Фиг.6.5. Максималният флуоресцентен пик спрямо възбуждащия източник

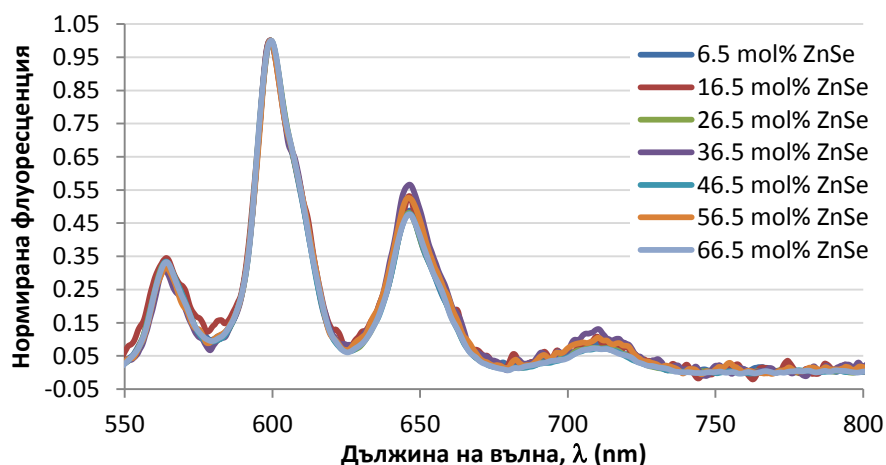
От фиг.6.5. се вижда, че най-динамична област за изследване е в диапазона 370-500 nm, а от 500 nm нагоре на практика няма разлика в поведението на пробите. При възбуждане в цялата изследвана област максимална емисия се получава за проба със съдържание 6,5 mol% ZnSe (проба 1). Както се вижда от графиката няма явна зависимост между съдържанието на цинковия селенид и ефективността на възбуждане. Най-ефективни за напмпване на изследваните проби са източниците с дължини на вълните, съответно 405, 415, 435, 470 и 565 nm. Наблюдава се очакваната тенденция, че с увеличаване дължината на напмпване намалява ефективността на възбуждане. Най-оптимални резултати, в смисъл на добри оптични свойства, се получават при минимално съдържание на цинков селенид 6.5 mol% от изследваните състави.

6.3.2. Рентгеново третиране на проби

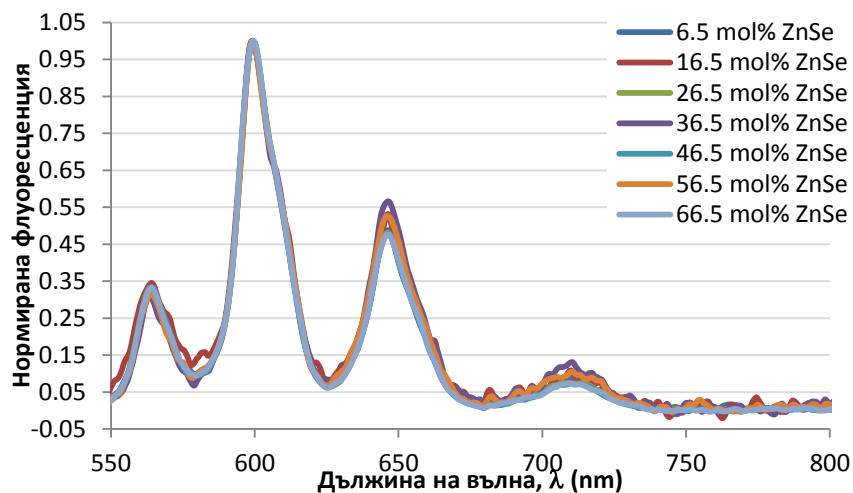
След охарактеризиране на флуоресцентните спектри, всички изследвани проби бяха облъчени с рентгеново лъчение за 60 мин. Лъчението е от рентгенова тръба (43855D, Faxitron) с характеристики 110 kVp и аноден ток 3 mA. Целта на изследването е да се провери дали под въздействие на високоенергитично лъчение

се създават условия за конверсия на легираните в пробите редкоземен йон, т.е. дали настъпва промяна във валентното състояние на самариевите йони ($\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$). Разликата във валентните състояния се регистрира, чрез промяна във флуоресцентния спектър на представените проби.

Преди и след излагане на рентгеново лъчение пробите са облъчени със светодиод, излъчващ на 460 nm, за да се провери дали е настъпила промяна във флуоресцентния им спектър.



Фиг. 6.7. Флуоресцентни спектри на всички изследвани проби при дължина на възбуждане 460 nm, преди излагане на 60 мин. рентгеново лъчение.



Фиг.6.8. Флуоресцентни спектри на всички изследвани проби при дължина на възбуждане 460 nm, след излагане на 60 мин. рентгеново лъчение.

От проведеното измерване и както се вижда от фигури 6.7. и 6.8., не се наблюдава промяна в спектъра на излъчване. Това ни позволява да заключим, че Zn-Se-оксифлуоридни материали, съдържащи ZnSe от 6,5 до 66,5 mol%, са нечувствителни при излагане на рентгеново лъчение и не се наблюдава сензорен ефект.

Единственият ефект, който се наблюдава след излагане на лъчението е леко потъмняване на пробите, като се запазва прозрачността.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От направените измервания и проведеният анализ позволяват да формулираме следните основни заключения:

1. Изследвани са оптичните свойства на стъклени материали от Sm_2O_3 : $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, с над 70 mol% ZnO. От експериментите се установи, че:

- Флуоресцентната природа на изследваните материали се дължи на Sm^{3+} йони в съставът им. По-високото съдържание на B_2O_3 води до по-добър флуоресцентен отклик при оптично възбуждане. Максимален флуоресцентен сигнал се наблюдава при оптично възбуждане на $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$

- Изследвани са материали с вариране съдържанието на Sm_2O_3 от 0.25 mol% до 1.00 mol% в състава на $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, при 18 mol% B_2O_3 . Значителен флуоресцентен сигнал се получава при съдържание на Sm_2O_3 до 0.75 mol%. Наблюдава се частична промяна във валентността на самария, т.е. $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, при оптично възбуждане на $\lambda_{ex} = 535 \text{ nm}$

2. Изследвани са оксифлуоридни материали от $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$: $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{SmF}_3$. От проведените експерименти се установи, че:

- В отклика на оксифлуоридни материали $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$: $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{SmF}_3$, при промяна съдържанието на ZnF_2 и 0,125 mol% Sm_2O_3 и SmF_3 интензивен флуоресцентен отклик се наблюдава при оптично възбуждане под 500 nm.

Максимален флуоресцентен сигнал е получен при 30% съдържание на ZnF_2 . Самарият в материалите изпитва частична конверсия във валентното си състояние при излагане на високоенергетично рентгеново лъчение, като наблюдаваният процес е обратим.

- Наблюдаван е амплитуден спад във флуоресцентния сигнал на $ZnO-ZnF_2-P_2O_5-B_2O_3-Sm_2O_3-SmF_3$ материали при въздействие с рентгеново лъчение, подчиняващ се на степенен закон $I(\lambda) = [t/\tau(\lambda)]^{-\alpha(\lambda)}$, при който времеви параметър $\tau(\lambda)$ и степенния показател $\alpha(\lambda)$ зависят от дължината на вълната на флуоресценция.

3. Изследвани са Zn-Sr-борфосфатни материали, съдържащи стронциев карбонат ($SrCO_3$). От проведените измервания и анализи се установи, че:

- Отсъства зависимост между $SrCO_3$ в съставът на $ZnO - SrCO_3 - ZnF_2 - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ материали и интензитетът на флуоресцентния сигнал. Като оптимално съдържание на $SrCO_3$ е определено 7.5 mol%. Максимална интензивност на флуоресцентния сигнал се получава при оптично възбуждане на $\lambda_{ex} = 405 \text{ nm}$.

4. Изследвани са ZnSe-оксифлуоридни стъклени материали с различно съдържание на ZnSe. От направените анализи се установи, че:

- Стъклата на основата на ZnSe показват силен флуоресцентен сигнал, характерен за Sm^{3+} йони, съдържащи се в стъклената матрица. Не е установена линейна зависимост между флуоресцентният интензитет и съдържанието на цинков селенид в $ZnO - ZnSe - SrF_2 - P_2O_5 - B_2O_3 - Sm_2O_3 - SmF_3$ (ZSPB) материали. Като максимум в интензитета се получава при минимално количество ZnSe.

- След 60 мин. излагане на рентгеново лъчение, флуоресцентните спектри показват наличие само на Sm^{3+} със слабо потъмняване на пробите и не показват преобразуване до Sm^{2+} .

Бъдещи насоки за работа по темата включват:

- По-задълбочено изследване възможността за конверсия в анализирани Zn-B-Фосфатни материали легирани със самарий, както и възможностите при легиране с други рядкоземни елементи;
- По-подробно разучаване поведението на изследваните проби под въздействие на рентгеново лъчение, с цел разработване на сензорни елементи.
- Систематично изследване на времевата зависимост на намаляването на флуоресценцията на различните спектрални съставни под въздействието на рентгеново лъчение.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Изследвани са оптичните свойства на стъклени материали $\text{Sm}_2\text{O}_3: \text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$. Разгледано е влиянието на B_2O_3 и Sm_2O_3 върху флуоресцентната активност.
2. Детайлно са изучени оптичните свойства на оксифлуорисни материали от системите $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3: \text{Sm}_2\text{O}_3/\text{SmF}_3$ и $\text{ZnO - SrCO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{SmF}_3$, които за първи път са получени по метода на високотемпературен синтез.
3. Изследвани са оптичните свойства на нови, функционални материали на основата на ZnSe добавен към оксифлуоридна матрица $\text{ZnO - ZnSe - SrF}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{SmF}_3$ (ZSPB).
4. Наблюдавана е конверсия на $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ в стъклени материали $\text{Sm}_2\text{O}_3: \text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, при възбуждане с лазерно лъчение с дължина на вълната 535 nm, като ефектът е наблюдаван след въздействие с високоенергетично рентгеново лъчение.
5. Наблюдаван е обратим сензорен ефект, при частична конверсия на $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ в оксифлуоридни материали от системата $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3: \text{Sm}_2\text{O}_3/\text{SmF}_3$ под въздействие на високоенергетично рентгеново лъчение. При това е установен

степенен закон $I(\lambda) = [t/\tau(\lambda)]^{-\alpha(\lambda)}$ в амплитудния спад на флуоресценцията като времеви параметър $\tau(\lambda)$ и степенния показател $\alpha(\lambda)$ зависят от дължината на вълната.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. **T. Pashova**, I. Kostova, T. Eftimov, D. Tonchev, G. Patronov, „Structure and Optical Properties of ZnO-P₂O₅-B₂O₃ Glasses Doped with Sm“, Journal of the Technical University 18 (2012) 137-142.
2. **Т. Пашова**, И. Костова, Т. Ефтимов, Г. Патронов, Д. Тончев, „Спектри на Поглъщане и Флуоресценция на Sm:ZnO-P₂O₅-B₂O₃ Стъкла“, Научни трудове на Пловдивски Университет „П. Хилендарски“ 37 (4) (2012) 11-18.
3. И. Костова, **Т. Пашова**, Г. Патронов, Д. Тончев, Т. Ефтимов, „Синтез и фотолуминесценция на Zn-B-фосфатни композиции дотирани със Sm и Mn“, Научни трудове на Съюза на учените – Пловдив, 2012, 72-75
4. I. Kostova, G. Okada, **T. Pashova**, D. Tonchev, S. Kasap, „*Synthesis, thermal and photoluminescent properties of ZnSe-based oxyfluoride glasses doped with Sm*“, Journal of Physics: Conference Series 558 (2014), doi:10.1088/1742-6596/558/1/012030
5. **T. Pashova**, T. Eftimov, I. Kostova, D. Tonchev, “Investigation of the influence of strontium carbonate on fluorescence spectra of oxyfluoride glasses doped with samarium oxide and samarium fluoride”, Proc. of SPIE Vol. 9447, 94470B, (2015), doi:10.1117/12.2177866
6. **T. Pashova**, I. Kostova, T. Eftimov, D. Tonchev, „Analysis of fluorescence spectra of oxyfluoride compositions doped with samarium oxide and samarium fluoride“, Bulgarian Chemical Communications, Vol. 47, Special Issue B, (2015), 9-14 (IF=0,349)

АПРОБАЦИЯ НА РЕЗУЛТАТИТЕ ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. СУБ - Пловдив „Дни на науката 2012“ 25-26 октомври 2012г.
2. II Национална студентска научна сесия по „Физика и инженерни технологии“ 16-18 ноември 2012г., Пловдив

3. 18^{-та} Международна конференция по физика на кондензираната материя, 1-6 септември 2014 г., гр. Варна;
4. 18th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, 29 септември – 3 октомври 2014 г., Созопол
5. Национална конференция по физика, 10-12 октомври 2014 г., Пловдив ;

ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. N. Slatkin, P. Spanne, F. A. Dilmanian, and M. Sandborg, *Med. Phys.* **19**, 1395 (1992)
- [2] H. Blattmann, J. O. Gebbers, E. Вгднер-Krisch, A. Bravin, G. Le Duc, W. Burkard, M. Di Michiel, V. Djonov, D. N. Slatkin, J. Stepanek, and J. A. Laissue, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **548**, 17 (2005)
- [3] Sonoda M, Takano M, Miyahara J, Kato H. Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence. *Radiology*. 1983;148:833–8.
- [4] Busch HP. Image quality and dose management for digital radiography—final report. In: DIMOND. 3rd ed. European Commission. Available at <http://www.dimond3.org/European> (2004).
- [5] Koerner M, Weber CH, Wirth S, Pfeifer KJ, Reiser MF, Treitl M. Advances in digital radiography: physical principles and system overview. *Radiographics*. 2007;27:675–86.
- [6] Samei E, Seibert JA, Andriole K, Badano A, Crawford J, Reiner B, Flynn MJ, Chang P. AAPM/RSNA tutorial on equipment selection: PACS equipment overview. *Radiographics*. 2004;24:313–34.
- [7] Schaetzing R. Computed radiography technology. In: Samei E, Flynn MJ, editors. *Advances in digital radiography: RSNA categorical course in diagnostic radiology physics*. Oak Brook, IL: Radiological Society of North America; 2003. p. 7–21.
- [12] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu and E. Y.-B. Pun, *J. Lumin.* 113, 121 (2005)
- [13] E. D. Jeong, J. S. Bae, M. G. Ha, H. G. Kim, H. K. Pak, B. K. Ryu and T. Komatsu, *J. Korean Phys. Soc.* 51, 32 (2007)

- [14] B. M. Walsh, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, edited by B. D. Bartolo and O. Forte (Springer, Netherlands, 2006), p. 403
- [15] C. G. Ahn, T. S. Jang, K. H. Kim, Y. K. Kwon and B. K. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 2382 (2003)
- [16] S. M. Lee, J. T. Jin, D. S. Jang, B. H. Cha, S.O. Kwon, C. J. Kim and H. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 51, 372 (2007)
- [37] Doris Ehrt, *Photoluminescence in glasses and glass ceramics*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 2 (2009) 012001
- [42] **M. Wilson**, *J. Phys. B, atom. Molec. Phys.* 5, 218 (1972).
- [43] **Y. Jung**, *Phys. Rev. A* 50, 3895 (1994).
- [106] S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Journal of Alloys and Compounds* 565 (2013) 104-114;
- [107] P. Kaur, S. Kaur, G. P. Singh, D. P. Singh, *Solid State Communications* 171 (2013) 22-25;
- [108] L. Koudelka, P. Mosner, *Borophosphate glasses of the ZnO–B₂O₃–P₂O₅ system*, *Materials Letters*, 42, 2000. 194–199
- [109] A. Mohan Babu, B.C. Jamalaiah, T. Sasikala, S.A. Saleem, L. Rama Moorthy, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2011, 4743–4747;
- [110] T. Pashova, I. Kostova, T. Eftimov, D. Tonchev, G. Patronov, *Scientific works of University of Plovdiv Paisii Hilendarski*, 37(4), 2012, 11-18;
- [111] T. Pashova, I. Kostova, T. Eftimov, D. Tonchev, G. Patronov, *Journal of the Technical University*, 18, 2012, 137-142.
- [112] M. Jayasimhadri, L.R. Moorthy, S.A. Saleem, R.V.S.S.N. Ravikumar, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 2006, 939–944
- [113] Y. Deng, Sh. Yi, Y. Wang, J. Xian, *Optical materials* 36 (2014) 1378-1383;
- [114] Y. Huang, K. Jang, W. Zhao, E. Cho, H. S. Lee, X. Wang, D. Qin, Y. Zhang, Ch. Jiang, H. J. Seo, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 3325-3332;
- [115] L. C. Dixie, A. Edgar, M. C. Bartle, *Journal of Luminescence* 149 (2014) 91-98

- [116] Edgar A 2006 *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* eds S.O.Kasap, P.Capper (New York, NY, USA: Springer Science) chapter 40 pp 983
- [117] Kostova I, Pashova T, Patronov G, Tonchev D and Eftimov T, *Scientific research of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv: series C. Natural Sciences and Humanities* ed S.Vasilev vol XVI (Plovdiv, BG: House of Scientist), (2013), pp 231;
- [118] D. Tonchev, I.Kostova, G.Okada, T.Pashova, G. Belev, G.Patronov, C.Koughia, T.Eftimov, T. Wysokinski, D. Chapman and S.O. Kasap, „*Samarium doped borophosphates glasses and glass-ceramics for X-ray radiation sensing*“, NATO Science for peace and security series A: Chemistry and Biology, (2015) 347-358
- [119] Ciceo-Lucacel R, Radu T, Ponta O, Simon V 2014 *Materials Science and Engineering C* **39** 61

БЛАГОДАРНОСТИ

Изказвам искрена благодарност на научния ми ръководител **проф. д-р Тинко А. Ефтимов** за съветите, подкрепата и вярата по време на работата по дисертационния труд.

Изказвам благодарност на **проф. д-р Теменужка Йовчева** – ръководител катедра „Експериментална физика“ към ПУ „Паисий Хилендарски“, за оказаната помощ по всички научни и административни въпроси.

Изказвам благодарност на колегите от Химическия факултет, катедра „Химична технология“ към ПУ „Паисий Хилендарски“, по специално на **докторант Ирена Костова** и научните и ръководители, за предоставените материали и ползотворната научна работа по дисертационния труд.

Изказвам благодарност на всички колеги от Физическия факултет към ПУ „Паисий Хилендарски“ за оказаната подкрепа и съвети.

Благодарности изказвам и към моето семейство и приятели за безграничната им подкрепа, вяра и търпение.