

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Liāna Širmane

**NANOSTRUKTURĒTU KOMPLEKSO OKSĪDU
LUMINOFORU VAKUUMA
ULTRAVIOLETAS IEROSMES
SPEKTROSKOPIJA**

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2017

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā laika posmā no 2010. gada līdz 2016. gadam.

Darba kopsavilkums sastāv no ievada, 4 nodaļām un literatūras saraksta.

Darba forma: publikāciju kopa fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs:

Dr. phys. **Vladimirs Pankratovs**, vadošais pētnieks,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts.

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. phys.* **Anatolijs Šarakovskis**, vadošais pētnieks,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija;
- 2) *D.Sc.* **Svetlana Zazubovich**, asociēta vadošā pētniece,
Senior Research Associate, *University of Tartu, Faculty of Science and Technology, Institute of Physics*, Igaunija;
- 3) *Ph.D. (Chemistry)* **Mika Lastusaari**, asociētais profesors,
University of Turku, Department of Chemistry, Somija.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2017. gada 7. aprīlī pulksten 14.00 Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

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

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas
specializētās promocijas
padomes priekšsēdētājs

Dr. habil. phys. Linards Skuja

promocijas padomes sekretāre

Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2017

© Liāna Širmane, 2017

ISBN 978-9934-18-223-5

ANOTĀCIJA

Perspektīvākais luminiscences nanomateriālu pielietojums ir saistīts ar medicīnu un molekulāro bioloģiju. Medicīniskajā diagnostikā un terapijā luminiscences nanomateriāli ir daudzsoļi marķieri optiskajā attēlveidošanā un luminiscējošā iezīmēšanā, kas ļauj izmantot jaunas neinvazīvas diagnostikas metodes un kompleksas vitālās funkcijas *in vivo* novērošanu. Šajā darbā ir izveidots aktuālo nanoizmēru luminiscences komplekso oksīdu ($\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$; $\text{YVO}_4\text{:Eu}$; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ (YAG:Ce); ZnWO_4 ; NiWO_4) sistematiska spektroskopiska pētījuma kopsavilkums ar mērķi, izmantojot luminiscences spektroskopiju ar enerģijas un laika izšķiršanu, izanalizēt elektronu relaksācijas procesus. Eksperimenti ir veikti, izmantojot Eiropas sinhrotronu centrus: 1) *Superlumi* galastaciju uz eksperimentālās līnijas I pie DORIS III uzglabāšanas gredzena DESY sinhrotronā (Hamburgā, Vācijā); 2) *FinEst* ondulatoru luminiscences galastaciju pie MAX III uzglabāšanas gredzena MAX IV sinhrotronā (Lundā, Zviedrijā). Pētījumi ir fokusēti uz enerģijas pārnesei procesiem retzemju jonu optiskajās pārejās. Lai sniegtu papildu informāciju par elektronu struktūru un elektronu ierosmi nanofosforos, tiek aplūkoti dažādu parametru, piemēram, temperatūras, piemaisījuma jonu koncentrācijas un sākotnējā ierosinātā stāvokļa ietekme. Darbā ir konstatēta ievērojama atšķirība luminiscences īpašībās starp nano un makroskopiskiem analogiem. Iegūtie rezultāti parāda, ka mazs nanodaļiņu izmērs un nanodaļiņu virsma ir atbildīgi par izmaiņām nanoizmēru komplekso oksīdu luminiscences īpašībās.

SATURA RĀDĪTĀJS

1. Ievads	6
1.1. Motivācija	6
1.2. Galvenie mērķi un uzdevumi	7
1.3. Darba zinātniskā novitāte	7
1.4. Autores ieguldījums	8
2. Eksperiments	9
2.1. SUPERLUMI galastacija uz eksperimentālās līnijas I	9
2.2. Luminiscences galastacija uz I3 eksperimentālās līnijas FINEST zarā	12
2.3. Eksperimentālās metodes	14
2.3.1. Datu reģistrācija	14
2.3.2. Datu apstrāde	14
2.4. Paraugi	15
2.4.1. $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$	15
2.4.2. $\text{YVO}_4\text{:Eu}$	15
2.4.3. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$	15
2.4.4. AWO_4 (A=Zn, Ni)	16
3. Teorētiskais apskats	17
3.1. Luminiscences pamati	17
3.2. Retzemju jonu luminiscences īpašības	18
4. Literatūras apskats	21
4.1. Ar cēriju un terbiju leģēts lantāna fosfāts	21
4.1.1. Lantāna fosfāta monokristāls	21
4.1.2. $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ kristālu luminiscences īpašības	22
4.2. Ar eiropiju leģēts itrija vanadāts	24
4.2.1. Itrijs vanadāta monokristāls	24
4.2.2. $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ kristālu luminiscences īpašības	26
4.3. Ar cēriju leģēts itrija – alumīnija granāts	27
4.3.1. Itrijs – alumīnija granāta monokristāls	27
4.3.2. YAG:Ce kristālu luminiscences īpašības	29
4.4. Volframīta tipa volframātu kristāli	30
4.4.1. AWO_4 (A=Zn, Ni) monokristāls	30
4.4.2. AWO_4 (A=Zn, Ni) luminescences īpašības	32

5. Eksperimentu rezultāti un diskusija	35
5.1. $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ luminiscence	35
5.2. $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ luminiscence	38
5.2.1. $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ luminiscence sinhrotrona starojuma iedarbībā	38
5.2.2. $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ luminiscence lāzerstarojuma iedarbībā	44
5.3. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ luminiscence	46
5.4. AWO_4 (A=Zn, Ni) luminiscence	51
6. Aizstājamās tēzes	55
7. Literatūras saraksts	56
8. Autores publikāciju saraksts	65
9. Dalība konferencēs	66
Pateicības	67

1. IEVADS

1.1. Motivācija

Neorganiskie luminiscences materiāli pieder pie svarīgām luminiscentu materiālu klasēm ar plašu pielietojumu daudzās gaismas un displeju sistēmās, drošības nolūkos un augstas enerģijas fizikā. Nanoizmēru luminiscences materiāli (nanoluminofori) ir interesanti izmantošanai līdzīgi kā klasiskie monokristāliskie luminiscences materiāli (luminiscences lampās, gaismas diodēs [1–3], izstarojošos displejos [1], tomogrāfos, fotostimulētos fosforu (PSP) plašu detektoros). Pateicoties nanoskopiskiem izmēriem, luminiscences nanodaļiņas var viegli ievadīt dažādās vidēs un izmantot kā mērķu marķējumu (piemēram, reklāmas vai avārijas apgaismojumā), vai arī banknošu vai identifikācijas dokumentu aizsargāšanai pret viltojumiem, kā arī iestrādāt dažādos substrātos, piemēram, stiklā [4], plastmasā vai papīrā [5]. Tomēr perspektīvākais luminiscences nanokristālu pielietojums ir marķieri molekulārajā bioloģijā, medicīniskajā diagnostikā un terapijā [6, 7], ievadot daļiņas bioloģiskās šūnās.

Galvenā interese par nanokristāliem ir saistīta ar īpašībām, kas atšķiras no monokristālu īpašībām; pretējā gadījumā nanoizmēra materiālu vērtīgums aprobežotos ar materiāla un izmaksu ietaupījumiem un ar miniaturizāciju, kas, protams, ir ļoti svarīgi nanokristālu komerciālā izmantošanā. Tomēr, samazinot daļiņu lielumu līdz nanoizmēram, var izmainīt vairākas īpašības, lai izstrādātu daļiņas ar virkni maināmu funkciju mērķtiecīgam pielietojumam, un tā ir galvenā nanodaļiņu priekšrocība salīdzinājumā ar makrokristāliskiem analogiem.

Nanomateriālu īpašības atšķiras no monokristāliem galvenokārt ar fizisko īpašību izmaiņām (izmēru, formu un specifisku virsmu) un kvantu ierobežojumiem. Virsmas–tilpuma attiecība nanodaļiņās, salīdzinot ar monokristālu, ir dominanta. Nanomateriālu virsmas un robežvirsmas stāvokļi ietekmē optiskās, elektroniskās, magnētiskās un citas īpašības. Nanomateriālu luminiscences kvantu iznākums ir mazāks nekā monokristāliskiem analogiem, jo, pārejot no makroskopiskām struktūrām uz mikroskopiskām struktūrām, paraugu morfoloģija spēlē svarīgu lomu elektronu īpašību izmaiņā. Visbiežāk nanodaļiņu luminiscences kvantu iznākums ir manāmi zemāks nekā to makroskopiskajiem analogiem sakarā ar virsmas zudumiem. Tāpēc ir aktuāli izpētīt nanokristālu virsmas ietekmi uz to optiskajām īpašībām. Īpaša nozīme ir fundamentālo procesu, kas ietekmē luminiscences efektivitāti nanokristālos, izpratnei. Viena no aktuālākajām mūsdienu problēmām ir atrast iespējas uzlabot nanokristālu luminiscences efektivitāti. Tas var tikt sasniegts, paaugstinot nanokristālu kvalitāti: augstas kvalitātes kristāliska struktūra, sfēriska morfoloģija, luminiscences piemaisījumu

sadalījums nanokristālā un to optimāla koncentrācija. Tāpat viena no inovatīvajām metodēm ir *core-shell* struktūras izmantošana [3, 8], kas ļauj paaugstināt luminiscences efektivitāti nanokristālos, samazinot virsmas zudumus nanodaļiņās.

Cietvielas, kas iegētas ar retzemju metāliem vai pārejas metāliem, ir labi zināmas kā efektīvi nanofosfori. Izstarojuma cēlonis šajos materiāliem ir saistīts ar atsevišķu elementāro vai molekulāro jonu luminiscenci [9]. Šajā darbā ir izpētīti augstas kvalitātes nanofosfori, kuru izstarotās krāsas pārklāj visu redzamās gaismas spektru: $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ (zaļš), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ (dzeltens), $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ (sarkans), ZnWO_4 (zils) un NiWO_4 (zili-zaļš). Luminiscences kodola pārklāšana ar neluminiscējošu slāni, veidojot *core-shell* struktūru, arī ir izpētīta $\text{YVO}_4\text{:Eu@YF}_3$ paraugiem. Ņemot vērā to, ka visi izvēlētie materiāli ir platzonu materiāli, tad ultravioletā un vakuuma ultravioletā ierosinājuma izmantošana šim pētījumam ir nepieciešama. Tāpēc, sinhrotrona starojums ir izmantots luminiscences spektroskopijas mērījumiem plašā spektrālajā diapazonā, ieskaitot vakuuma ultravioleto, kas ir īpaši svarīgs, pētot platzonu materiālus.

1.2. Galvenie mērķi un uzdevumi

Darba galvenais izaicinājums ir atrast iespējas, kā uzlabot nanokristālu luminiscences efektivitāti. Tāpēc ir ļoti svarīgi saprast luminiscences centru veidošanās fundamentālos procesus, kā arī enerģijas pārnese procesus nanofosforos. Darba mērķis ir nanokristālisko un makrokristālisko komplekso oksīdu, kas izgatavoti ar dažādām metodēm, luminiscences īpašību salīdzināšana.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi darba uzdevumi:

- izpētīt luminiscences īpašības nanoizmēru $\text{YVO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$, ZnWO_4 , NiWO_4 un to makroskopiskajiem analogiem plaša spektra diapazonā, izmantojot sinhrotrona starojumu;
- noteikt samazināta daļiņas izmēra ietekmi uz elektronu struktūru nanokristālos;
- izpētīt piemaisījumu ierosināšanu, eksitonu un elektronu-caurumu luminiscences īpašības un to relaksācijas procesus, eksitonu veidošanos un pašaķeršanās procesus, kā arī izstarošanas/bezzistarošanas relaksācijas procesus.

1.3. Darba zinātniskā novitāte

Šajā darbā veiktie pētījumi ļauj:

- sistemātiski izpētīt luminiscences īpašības nanokristāliskiem materiāliem (fosforiem $\text{YVO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$, ZnWO_4 , NiWO_4) vakuuma ultravioletā ierosinājumā, izmantojot sinhrotrona starojumu;
- identificēt nanodaļiņu samazināto izmēru ietekmi uz iekšējo un ārējo elektronu ierosinājumu, enerģijas pārnese procesus un elektronu ierosināšanas daudzķēršību.

1.4. Autores ieguldījums

Pētījums tika veikts Latvijas universitātes Cietvielu fizikas institūtā. Luminiscences mērījumi vakuuma ultravioletā spektra apgabalā ir veikti, izmantojot sinhrotrona starojumu no DORIS III gredzena DESY sinhrotronā un no MAX III gredzena MAX IV sinhrotronā. Darba autore ir veikusi eksperimentus DESY, MAX IV un luminiscences mērījumos, izmantojot lāzera ierosmi (Optiskās spektroskopijas laboratorija, LU CFI). Autore ir veikusi visu datu apstrādi, iegūtie rezultāti tika izanalizēti un apspriesti ar darba vadītāju un institūta kolēģiem.

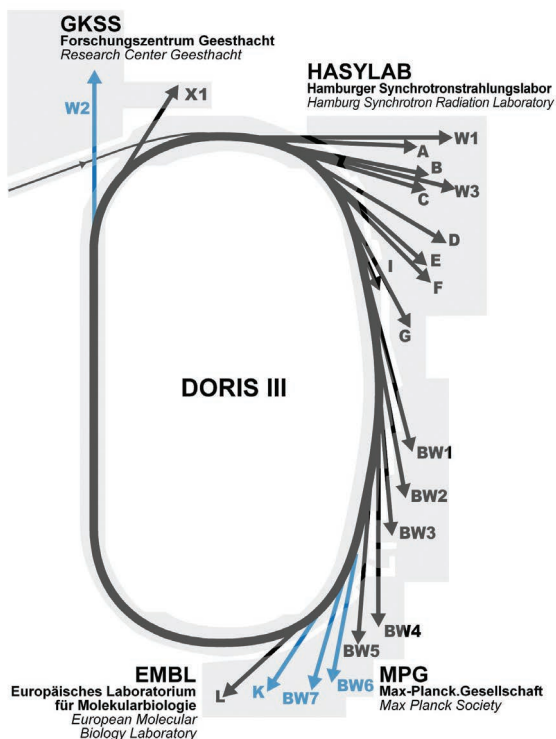
Darba rezultāti ir prezentēti starptautiskās konferencēs un starptautiskās skolās laika posmā no 2010. līdz 2016. gadam. Galvenie rezultāti ir publicēti 5 SCI regulāros rakstos.

2. EKSPERIMENTS

Ekspierimenti vakuuma ultravioletajā spektra daļā šajā pētījumā tika veikti SUPERLUMI eksperimentālajā stacijā, kas atrodas laboratorijā Hasylab (*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor*), pie sinhrotrona DESY (*Deutsches Elektronen-Synchrotron*), un izmantojot luminiscences galastaciju, kas uzstādīta pie FINEST atzara MAX III uzglabāšanas gredzena MAX IV laboratorijā (Lunda, Zviedrija). Abu iekārtu īss apraksts tiek sniegts šajā nodaļā. Ierosināšanai tika izmantoti fotoni ar enerģiju no 3,7 līdz 40 eV. Luminiscences analīzei pieejami trīs dažādi sekundārie monohromatori ar dažādiem detektoriem. Luminiscences fotonus var uztvert 1,8–25 eV enerģijas diapazonā. SUPERLUMI iekārta un luminiscences galastacija ļauj strādāt plašā temperatūru diapazonā no 4 K līdz 300 K.

2.1. SUPERLUMI galastacija uz eksperimentālās līnijas I

SUPERLUMI iekārta [10] ir ierīkota uz I eksperimentālās līnijas pie DORIS III uzglabāšanas gredzena (attēls 2.1). Gredzena garums ir ap 289,2 metriem. Ņemot vērā uzglabāšanas gredzena relatīvi lielo garumu, DORIS III ir speciāla laika-struktūra, kura īpaši piemērota spektroskopijai ar laika izšķiršanu. DORIS nodrošina gaismas pulsus ar pilno platumu uz pusaugstumu 130 ps un periodu 946 ns viena kūļa režīmā. Parasti DORIS darbojas 5 kūļu režīmā ar tādu pašu pilno platumu uz pusaugstumu (130 ps). Intervāls starp pirmo un pēdējo (piekto) kūli ir 196 ns un starp pārējiem 192 ns.

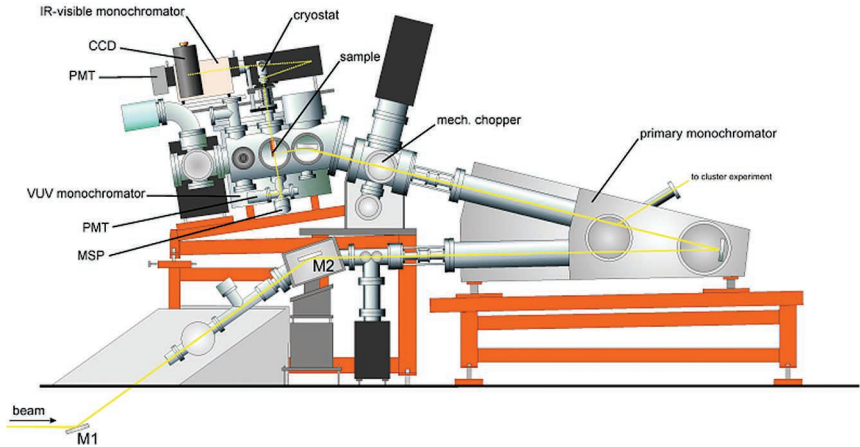


Att. 2.1. DORIS III uzglabāšanas gredzens, eksperimentālās linijas (zilās un pelēkas krāsas bultiņas) un eksperimentālo telpu ēkas (gaiši pelēka krāsa).

Lai apgaismotu primārā monohromatora ieejas spraugu, izmantoti divi spoģuļi. Pirmais – cilindrisks ūdenī atdzesēts spoģulis (M1, izvietots orbītas plaknē un nav parādīts attēlā 2.2), pieņem 50 mrad horizontālu un 2,2 mrad vertikālu avota novirzīšanos. Spoģulis M1 horizontāli fokusē gaismu uz 10 mm platu attēlu uz galvenā monohromatora ieejas spraugas. Otrais – plakans eliptisks spoģulis (M2, izvietots 3,7 m virs riņķa plaknes, vienā līmenī ar ieejas spraugu), vertikāli fokusē gaismu uz 0,1 mm galvenā monohromatora ieejas spraugu. Galvenā monohromatora ieejas spraugā spoģuļi M1 un M2 pārveido $6 \times 2 \text{ mm}^2$ gaismas avotu par $10 \times 0,1 \text{ mm}^2$ gaismas plankumu. Galvenais monohromators izkļied gaismu vertikālā virzienā. Trešais – rotējošs eliptisks spoģulis (M3, izvietots paraugu kamerā), fokusē gaismu tieši uz paraugu. Rezultātā, $6 \times 2 \text{ mm}^2$ gaismas avots pārvēršas $5 \times 0,15 \text{ mm}^2$ gaismas plankumā uz paraugu.

SUPERLUMI iekārta ir aprīkota ar 4 monohromatoriem: primārais, kurš izkļiedē sinhrotrona starojumu, un vēl trīs luminiscences analīzei. Tāda spektrometru kombinācija ir īpaši piemērota platzonu materiāliem.

The SUPERLUMI setup



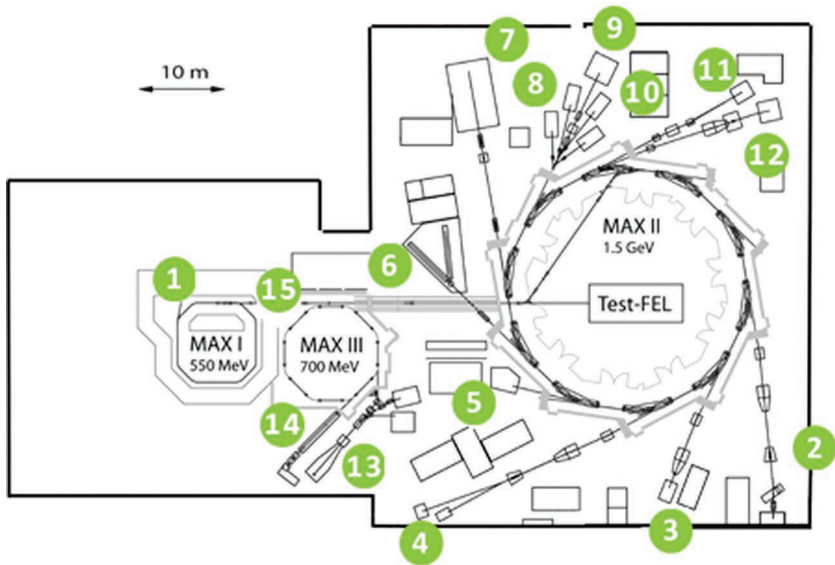
Att. 2.2. SUPERLUMI iekārta uz eksperimentālās līnijas I DORIS III uzglabāšanas gredzenā DESY sinhrotronā.

Primārajam monohromatoram fokusa attālums ir 2 m, kas pārklāj spektra apgabalu no 3,7 līdz 40 eV, mūsu eksperimentos izmantota 1500 μm plaša ieejas sprauga. Sekundārie monohromatori ir Pouey monohromators, VUV monohromators un 0,3 m Czerny-Turner tipa monohromators (ar trim režģiem 300/600/1200 sv/mm). Monohromatoram ir divi izejas porti, viens no tiem ir ar šķidro slāpekli atdzesētai divdimensionālai CCD kamerai; otrs – ātram fotoelektronu pavairotājam (eksperimentiem ar laika izšķiršanu). Iespējamais darba viļņu diapazons ir no 185 nm līdz 1150 nm un ir atkarīgs no pieejamajiem režģiem un detektoriem. Labākā iespējamā izšķirtspēja (izmantojot 1200 sv/mm režģi) ir 0,16 nm.

SUPERLUMI darba temperatūras diapazons ir no istabas temperatūras līdz 8–9 K, pateicoties šķidrā hēlija kriostatam. Primārā monohromatora darba diapazonu (3,7–40 eV) nodrošina divi režģi: Al režģis (tiek lietots 3,7–20 eV apgabalā) un Pt režģis (15–40 eV apgabalā). Alumīnija režģim tiek lietoti divi filtri, lai izslēgtu ierosinājumu, ko rada otrās kārtas: kvarca filtrs enerģijām, kas zemākas par 7 eV un MgF_2 filtrs 7–9 eV enerģijām. Absorbcijas dēļ MgF_2 filtrs ievērojami samazina ierosinājuma intensitāti, kas būtiski samazina signāla–trokšņa attiecību. Signāls samazinās arī 17–20 eV diapazonā režģa neefektivitātes dēļ, kas dažreiz neļauj reģistrēt neko, izņemot troksni. Līdzīgas grūtības vērojamas 36–40 V apgabalā, lietojot Pt režģi. Laika gaitā pakāpeniski samazinās arī sinhrotrona strāva un līdz ar to arī vispārējā sinhrotrona starojuma intensitāte starp inžekcijām.

2.2. Luminiscences galastacija uz I3 eksperimentālās līnijas FINEST zarā

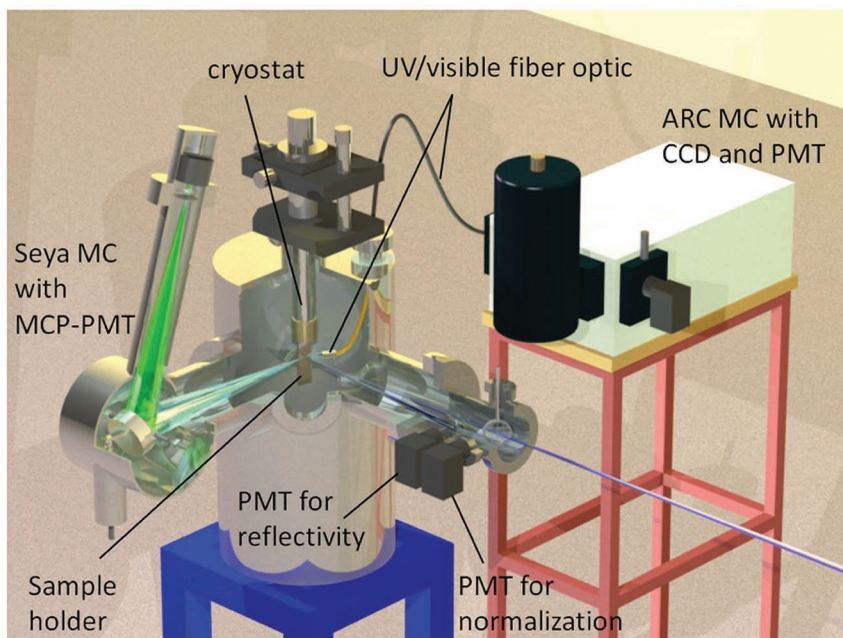
Mobilā luminiscences galastacija tika uzstādīta uz I3 eksperimentālās līnijas FINEST atzara pie MAX III uzglabāšanas gredzena [11] (attēls 2.3). MAX III gredzens MAX IV laboratorijā sāka darboties 2007 gadā (darbojās līdz 2015. gada beigām), tā garums ir 36 metri un starojamība 13 nmrad. Elektronu tiek ievadīti ar 400 MeV enerģiju un tad paātrināti līdz 700 MeV. Elektronu šajā enerģijas diapazonā rada sinhrotrona gaismu ultravioletajā un infrasarkanajā apgabalā.



Att. 2.3. Uzglabāšanas gredzeni un staru trajektorijas,
I3 līnija atzīmēta ar numuru 13.

Izmantotās galastācijas optiskie komponenti un detektori ir parādīti attēlā 2.5. Ierosināšanas enerģiju var mainīt no 4,6 eV līdz 50 eV, un var izvēlēties vertikālu, horizontālu vai eliptisku ienākošā starojuma polarizāciju. Darbā praktītajos mērījumos tika izmantota vertikālā polarizācija. Ierosināšanas enerģija tiek variēta, izmantojot *Eagle* primāro monohromatoru ar maināmiem režģiem: ar MgF_2/Al pārklātu režģi fotonu enerģijām no 5 līdz 11 eV; 4300 līnijas/mm ar SiC pārklātu režģi – 11–26 eV enerģijām, 4300 līnijas/mm

ar Pt pārklātu režģi enerģijām virs 26 eV un Au pārklātu režģi enerģijām no 5–50 eV (tika lietots darbā aprakstītajos eksperimentos). Starojums var tikt fokusēts uz monohromatora izejas spraugu, izmantojot refokussējošu spoguļi (stara izmērs $0,3 \times 0,5$ mm). Iekārtai var tikt pievienoti kvarca un LiF filtri, lai izvairītos no augstāku kārtu ierosinājumiem. Ienākošais starojums tiek fokusēts uz paraugu turētāju, kas pievienots luminiscences galastacijai. Ir uzstādīta ultraaugstā vakuuma sistēma (spiediens $5 \cdot 10^{-9}$ mbar) un hēlija plūsmas kriostats, kas ļauj veikt zemo temperatūru mērījumus līdz 7 K. Luminiscences signāli tiek uzverti ar optisko šķiedru un novadīti uz spektrometru. Visi šajā galastacijā lietotie spektrometri ir tieši tādi paši, kā iepriekš aprakstītajā SUPERLUMI stacijā – ARC SpectraPro 300i Czerny-Turner tipa spektrometrs UV/redzamajai luminiscencei un ARC spektrometrs ar diviem detektoriem. Lai uztvertu signālus emisijas spektra mērījumu laikā, tika izmantota *Princeton instruments* ar šķidro slāpekli dzesētā CCD kamera (Spec-10), bet ierosināšanas mērījumiem kā detektors tika lietots fotonu skaitītājs (Hamamatsu H8259-01).



Att. 2.4. Iekārtas optiskie komponenti un detektori.

2.3. Eksperimentālās metodes

Elektronisko relaksāciju selektīvi ierosinātu nanomateriālu pētīšanai tika izmantotas dažādas eksperimentālās metodes:

- Emisijas jeb luminiscences spektri atspoguļo luminiscences intensitāti kā funkciju no izstarotās fotonu enerģijas. Šajos mērījumos ierosināšanas enerģija bija konstanta un netika mainīta. Tāda veida iegūtie spektri dod informāciju par kristāla relaksācijas izstarošanas kanāliem. Vēl ir iespējams mērīt izstarošanas spektrus ar laika izšķiršanu.
- Uzņemot ierosināšanas spektrus, tika fiksēta izstarošanas enerģija un atbilstošie grafiki atspoguļo luminiscences intensitāti kā funkciju no ierosināšanas fotonu enerģijas. Principiālas atšķirības starp luminiscences un ierosināšanas spektru uzņemšanu nav, ir tikai jāizmanto dažādus monohromatorus. Ierosināšanas spektri parāda dažādu populāciju kanālus dotajai luminiscences joslai. Lai atdalītu izstarošanu ar dažādu dzīves laiku, var izmantot tehniku ar laika izšķiršanu.
- Dzišanas kinētikas atspoguļo noteiktas pārējas izstarošanas relaksācijas atkarību no laika.

2.3.1. Datu reģistrācija

Datu reģistrēšana abām lietotajām stacijām bija identiska. Luminiscences spektri ar laika izšķiršanu izmērīti, izmantojot VUV monohromatoru ar fotoelektronu daudzkārtotāju un ARC monohromatoru kombinācijā ar fotoelektronu daudzkārtotāju Hamamatsu R6358P. Nav principiālas atšķirības luminiscences un ierosināšanas spektru mērījumos, tikai jāskenē atšķirīgus monohromatorus. Luminiscences mērījumiem ir izvēlēta ierosmes fotonu enerģija, un luminiscences intensitāte ir izmērīta kā funkcija no izstaroto fotonu enerģijas. Pretēji, luminiscences fotonu enerģija ir fiksēta ierosināšanas spektru mērījumiem. Attiecīgās luminiscences intensitāte tiek mērīta kā funkcija no ierosināšanas fotonu enerģijas.

2.3.2. Datu apstrāde

Jēldatus ietekmē dažādas eksperimentālās iekārtas īpašības, piemēram: spektrālā izšķirtspēja, laika izšķirtspēja, reģistrācijas sistēmas spektrālā jutība, ierosmes gaismas spektrālais sadalījums, ierosmes gaismas intensitātes atkarība no laika, tumšo pulsu intensitāte uz detektora.

Sakarā ar enerģijas atkarību no ierosmes intensitātes (ko izraisa gaismas avots un stara pārraide iekārtā, un primārais monohromators), ir nepieciešams koriģēt ierosināšanas spektrus uz krītošo fotonu plūsmu. Tādēļ ir nepieciešams izmērīt nātrija salicilāta ierosināšanas spektru.

Monohromators parasti ir graduēts viļņa garuma mērvienībās. Vienādību $E=hc/\lambda$ izmanto viļņu garumu (λ) pārveidošanai enerģijas skalā (E).

Tāpēc visi luminiscences spektri, kas attēloti enerģijas skalā, ir deformēti, jo $\Delta\lambda \approx -(hc/E^2)\Delta E$ nav lineāra enerģija skalā.

2.4. Paraugi

2.4.1. LaPO₄:Ce,Tb

Luminiscences LaPO₄:Ce,Tb nanokristāli ar daļiņu izmēru 8–10 nm sintezēti Neorganiskās ķīmijas institūtā, Karlsruhe Tehnoloģiju institūtā (KIT) (sadarbībā ar Prof. Claus Feldmann), izmantojot mikroviļņu inducētu sintēzi jonu šķīdumos [12]. Izgatavotā, neapstrādātā LaPO₄:Ce,Tb kristālikums tika apstiprināts, izmantojot pulvera rentgenstaru difrakcijas (PXR) attēlu [12], kā arī augstas izšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskopiju (HRTEM). Abas izmantotās metodes uzrādīja, ka nanodaļiņām piemīt monazīta tipa kristāliskā struktūra. Izmantojot Šerrera vienādojumu, tika aprēķināts, ka daļiņu diametrs ir 8–10 nm. Piemaisījumu koncentrācija ir 45 mol. % Ce³⁺ joniem un 15 mol. % Tb³⁺ joniem. Komerציāls makroskopisks LaPO₄:Ce, Tb pulveris ar tādu pašu piemaisījuma koncentrāciju tika izmantots kā references materiāls luminiscences mērījumiem. LaPO₄ fosforiem 45 mol% Ce³⁺ un 15 mol% Tb³⁺ dopantu koncentrācija ir samērā bieži sastopama [13, 14]. Sakarā ar to, ka trīsvērtīgo retzemju jonu rādiusi ir līdzīgi, fāzu atdalīšanās nenotiek [15, 16].

2.4.2. YVO₄:Eu

YVO₄:Eu nanopulveri ar daļiņu izmēru 12–15 nm arī sintezēti, izmantojot mikroviļņu inducētu sintēzi jonu šķīdumos līdzīgi augstāk aprakstītajiem LaPO₄ nanokristāliem [8]. YVO₄:Eu nanopulveru sintēzes procesa detalizēts apraksts, kā arī paraugu raksturlielumu noteikšana ar elektronu mikroskopijas, enerģijas zudumu spektroskopijas, infrasarkanās spektroskopijas, dinamiskās gaismas izkliedes (DLS) un rentgenstaru difrakcijas metodēm atrodami [8] avotā. Saskaņā ar elektronu mikroskopijas, dinamiskās gaismas izkliedes un rentgenstaru difrakcijas izpētes rezultātiem, paraugos atrodamas vienāda veida augsti kristāliskas daļiņas ar diametru 12–15 nm. Salīdzināšanai ir pētīts komerciāls makrokristālisks YVO₄:Eu pulveris (ar dažu mikronu izmēru daļiņu) no Phillips rūpnīcas. Piemaisījumu koncentrācija nanoizmēra YVO₄:Eu bija 15 mol. %, bet makroskopisks YVO₄:Eu tika tipiski leģēts ar 5 mol. % Eu³⁺. Lai samazinātu iespējamās ar virsmu saistītas zudumus, dažas YVO₄:Eu nanodaļiņas tika parklātas ar neluminiscējošu 1–2 mm YF₃ slāni, kas ir aprakstīts [8].

2.4.3. Y₃Al₅O₁₂:Ce

Dotajā darbā ir pētīti ar cēriju aktivēti YAG nanopulveri, kuru graudu vidējais izmērs ir ap 20 nm un kas tika iegūti ar modificētu sol-gel metodi [17]. YAG:Ce nanokristāli ir sintezēti Polijā, Polijas Zinātņu Akadēmijas Zemo

temperatūru un Struktūras pētījumu institūtā (sadarbībā ar Prof. W. Strek). Daļiņu izmērs tika noteikts ar Šerrera metodi, Viljamsona–Holla metodi, pulvera rentgenstaru difrakcijas un BET metodi [18]. Vidējais nanopulveru graudu izmērs bija ap 20 nm. Cērija jonu koncentrācija YAG:Ce nanopulveros mainījās no 0,5 % līdz 5,0 %. Salīdzināšanai luminiscences īpašības tika izmērītas komerciālam YAG:Ce³⁺ monokristālam.

2.4.4. AWO₄ (A=Zn, Ni)

AWO₄ paraugi iegūti Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā (sadarbībā ar Dr. A. Kuzminu). NiWO₄ un ZnWO₄ pulveri tika sintezēti, izmantojot konogulsnēšanas tehniku [19, 20], savienojot divus šķīdumus – Na₂WO₄·2H₂O un Ni(NO₃)₂·6H₂O vai ZnSO₄·7H₂O sāļu šķīdumu bidestilētā ūdenī istabas temperatūrā (20 °C). Paraugu kristāliskums un fāzu sastāvs (cieta šķīduma veidošanās) tika kontrolēts ar pulvera rentgenstaru difrakcijas metodi (XRD) [20, 21]. Nanodaļiņu izmērs – līdz 2 nm [20, 21]; pēc termiskas apstrādes nanokristāli veido aglomerācijas, formējot mikrokristāliskas struktūras (100–200 nm). Tāda tipa mikrokristāliskie ZnWO₄ un NiWO₄ paraugi arī tika izpētīti salīdzināšanai.

3. TEORĒTISKAIS APSKATS

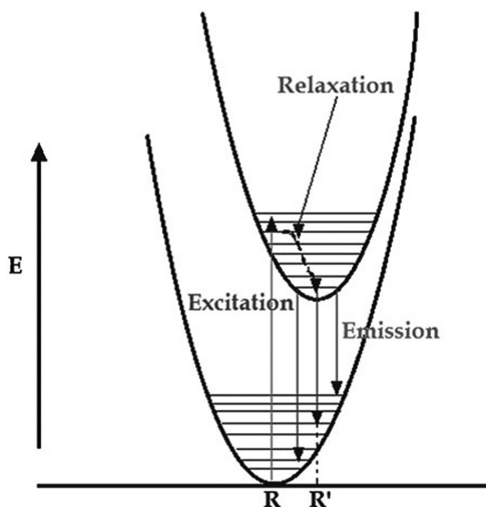
3.1. Luminiscences pamati

Lielākā daļa fosforu sastāv no caurspīdīga mikrokristāliska pamatmateriāla (vai pamatmatricas) un aktivatora, t.i., neliela daudzuma ar nolūku pievienotu piemaisījuma atomu, kas izvietoti pamatkristāla iekšienē. Tādēļ luminiscences procesus fosforos var iedalīt divās daļās: procesi, kas saistīti ar pamatmateriālu, un procesi, kas notiek aktivatoros un to apkārtnē. Pamatreizģi ar aktivatoru, aktivatoru tieši ierosina pievadītā enerģija; elektros tajā absorbē enerģiju un nonāk ierosinātā stāvoklī. No ierosinātā stāvokļa tas atgriežas pamatstāvoklī, emitējot starojumu. Kad aktivatoru joni uzrāda pārāk vāju absorbciju, var tikt pievienoti otrā veida piemaisījumi (sensibilizatori), kas absorbē enerģiju un pēc tam to nodod aktivatoriem. Šis process ietver enerģijas pārnesei lumminiscentajos materiālos. Parasti izšķir divus aktivatoru jonu tipus. Pirmā tipa joni spēcīgi mijiedarbojas ar pamatreizģi. Šajā gadījumā ir iesaistīti 'd' elektroni, piemēram, Mn^{2+} , Eu^{2+} un Ce^{3+} , kā arī, kad tādi S^2 joni kā Pb^{2+} vai Sb^{3+} mijiedarbojas ar tādiem kompleksiem anjoniem kā $[MoO_4]^{2-}$ vai $[WO_4]^{2-}$. Emisijas procesā iesaistīto otrā tipa aktivatora jonu enerģijas līmeņi uzrāda tikai vāju/stipru mijiedarbību ar pamatreizģi. Atkarībā no aktivatoru tipa, neorganiskos fosforus iedala divos galvenajos tipos:

- a) pašaktivēti ($ZnWO_4$, $CaWO_4$, $CaMoO_4$, utt.),
- b) ar piemaisījumiem leģēti ($LaPO_4:Ce,Tb$, $Y_2O_3S:Eu^{3+}$, $YVO_4:Eu^{3+}$, utt.).

Aktivatora joni pamatkompozītam tiek pievienoti nelielā koncentrācijā, parasti daži molu procenti. Aktivators ir atbildīgs par pamatmateriāla luminiscences darbību un līdz ar to arī par krāsas rašanos. Aktivatora tips un daudzums var tikt precīzi kontrolēti; taču dažreiz papildus aktivatorus pamatreizģim pievienot nav nepieciešams. Reizģis pats var kļūt luminiscent, kad to pakļauj starojumam. Šādus materiālus uzskata par pašaktivētiem.

Novērotā emisija no luminiscences centra ir atgriešanās pamatstāvoklī ar izstarošanu. Procesī, kas konkurē ar luminiscenci, ir pārnese ar izstarošanu uz citu jonu un bezizstarojuma pārnese, kā, piemēram, daudzfonu relaksācija un krosrelaksācija. Attēlā 3.1 parādīts platjoslas emisijas konfigurācijas koordinātu modelis. Elektrons tiek ierosināts platā optiskajā joslā un nonāk ierosinātā stāvokļa augstā vibrāciju līmenī. Pēc tam centrs relaksējas uz ierosinātā stāvokļa zemāko vibrāciju līmeni un atdod enerģiju apkārtējai videi. Parasti šī relaksācija notiek bez izstarojuma. No ierosinātā stāvokļa zemākā vibrāciju līmeņa elektrons atgriežas pamatstāvoklī (līdzsvara attālums R' ar $R' > R$), emitējot fotonu.



Att. 3.1. Konfigurācijas koordinātu modelis luminiscences centrā [22].

3.2. Retzemju jonu luminiscences īpašības

Kristālos retzemju trīsvērtīgajiem joniem piemīt ļoti līdzīgi optiskie spektroskopiskie parametri. Tomēr tie uzrāda arī dažas principiālas atšķirības, kas saistītas ar apkārtni, kurā jons atrodas. Kā vairumā pamatmateriālu, RE^{3+} jona $4f$ enerģijas līmeņu stāvoklis krasi nemainās atkarībā no pamatmateriāla. Apkārtne šos līmeņus neietekmē tādēļ, ka $4f$ elektronus no ārējiem elektriskajiem laukiem ekranē $5s^2$ un $5p^6$ elektroni [16]. Luminiscence, kas rodas no elektronu pārejām starp $4f$ līmeņiem, pārsvarā notiek elektrisko vai magnētisko dipolu mijiedarbības dēļ. Elektrisko dipolu $f-f$ pārejas brīvos $4f$ jonus ir aizliegta paritātes dēļ, bet kļūst daļēji atļautas, kad sajaucas ar citas paritātes orbitālēm kristāla lauka nepāra komponenta dēļ.

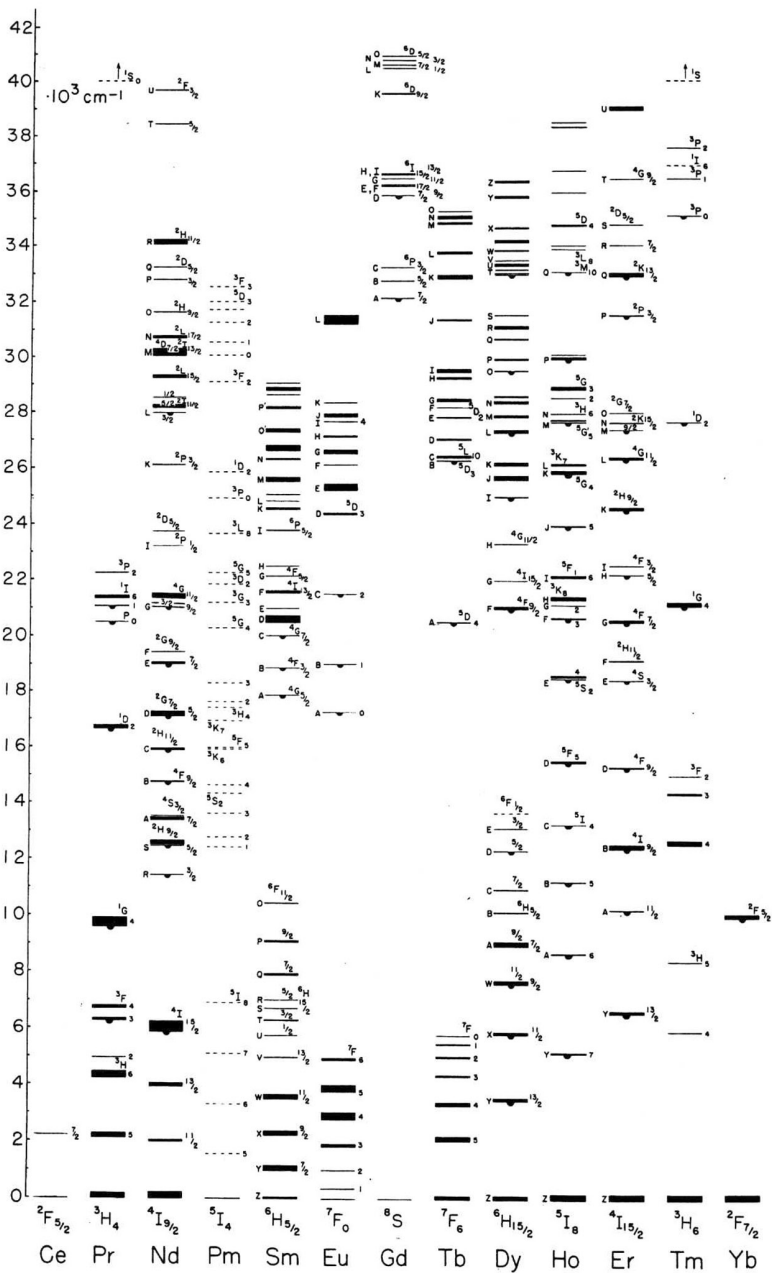
Blakus diskrētajiem $4f$ līmeņiem pastāv arī citi līmeņi. Platās joslas var tikt sadalītas divās grupās. Pirmajā grupā viens no $4f$ elektroniem tiek pacelts uz augstākajiem $5d$ līmeņiem. Ir atļautas pārejas no $4f^n$ uz $4f^{n-1}$ konfigurāciju. Otrā joslu grupa, lādiņa pārnese procesa joslas, atbilst elektrona pārvietošanai no kāda no apkārtējiem joniem uz centrālā jona $4f$ orbitāli [22].

Enerģijas diapazonā, ko aizņem $4f$ līmeņi, atrodami divi papildus elektronu stāvokļu veidi, kas atšķiras no pārējiem līmeņiem. Tie ir $4f^{n-1}5d^1$ stāvokļi un lādiņa pārnese stāvokļi (*charge-transfer states (CTS)*) [16]. Pirmajā gadījumā viens no $4f$ elektroniem pāriet uz $5d$ orbitāli, bet otrajā gadījumā elektroni kaimiņu anjonos pāriet uz $4f$ orbitāli. Šie abi procesi ir atļauti un rezultātā notiek stipra optiskā absorbcija. $4f^{n-1}5d^1$ un CTS enerģijas ir vairāk atkarīgas no

apkārtnes nekā $4f$ stāvokļu enerģijas, bet relatīvā šo enerģiju stāvokļu kārtība ir tāda pati visai retzemju jonu sērijai jebkādos pamatmateriālos. Tie var mijiedarboties ar $4f$ līmeņiem, kas noved pie $f \rightarrow f$ emisijām. Ja šo stāvokļu enerģijas līmeņi ir zemāki nekā $4f$ līmeņiem, novērojamas tiešas luminiscences pārejas, tādas kā $5d \rightarrow 4f$ pārejas Ce^{3+} , Pr^{3+} un Eu^{2+} . Šīs luminiscences spektru variācijas rodas kristāla lauka sašķelšanās dēļ pamatkristālos.

Izņemot $f \rightarrow d$ atļautās pārejas un CTS joslas, spēcīga ierosināšana bieži var tikt sasniegta ar enerģijas pārnese. Ierosinājums no viena jona var pāriet uz citu tā paša veida jonu, kas atrodas pamatstāvoklī, ja joni atrodas tuvu viens otram un notiek rezonanta enerģijas pārnese. Jonu atdalīšana, kur luminiscences un enerģijas pārnese varbūtības kļūst salīdzināmas, ir dažu angstrēmu apgabalā. Enerģijas migrācijas procesi palielina varbūtību, ka optiskais ierosinājums tiks sagūstīts defektos vai piemaisījumos, veicinot bezizstarojuma relaksāciju. Tas rada koncentrācijas dzišanu, jo aktivatoru koncentrācijas palielināšana ierosina tādas bezizstarojuma procesus. Rezultātā šī ierosināšanas enerģija izkliedējas no jona uz jonu, pirms tā tiek satverta un noved pie izstarošanas. No otras puses, aktivatoru koncentrācijas samazināšana noved pie jonu uzkrātās enerģijas samazināšanās.

Lantanīdu jonu $4f$ elektronu raksturīgie enerģijas līmeņus sīki izpētījis Dike un viņa līdzstrādnieki [23]. Kamēr f līmeņu enerģija ir daudz maz neatkarīga no pamatmateriāla režģa, retzemju jonu luminiscenci var izskaidrot, balstoties uz pārejām starp atomu īpašstāvokļiem (*eigenstates*), kas parādīti Dikes diagrammā (att. 3.2). Līmeņi tika noteikti eksperimentāli, aplūkojot atsevišķu jonu, kas iekļauti $LaCl_3$ kristālos, optiskos spektrus; šī diagramma ir pielietojuma joniem gandrīz jebkurā vidē, jo enerģijas līmeņu maksimālās variācijas ir, lielākais, dažu simtu cm^{-1} robežās. Kā sekas tam, noteiktas $f \rightarrow f$ pārejas vienmēr uzrāda raksturīgu luminiscenci, kā, piemēram, sarkano Eu^{3+} emisiju $LaPO_4:Eu$, $YVO_4:Eu$, $Y_2O_3:Eu$ vai $YBO_4:Eu$.



Att. 3.2. Dikes (Dieke) diagramma, kurā parādīti trīsvērtīgu retzemju jonu enerģijas līmeņi [23].

4. LITERATŪRAS APSKATS

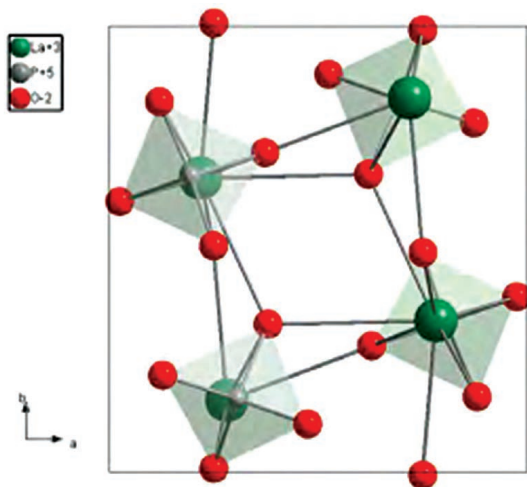
4.1. Ar cēriju un terbiju leģēts lantāna fosfāts

LaPO₄ fizikāli ķīmiskās pamatīpašības tiek aprakstītas 4.1.1. nodaļā. LaPO₄:Ce,Tb luminiscences īpašības ir apkopotas 4.1.2. nodaļā.

4.1.1. Lantāna fosfāta monokristāls

Lantāna fosfāts (LaPO₄), kas pazīstams arī kā monazīts, tiek uzskatīts par materiālu ar tehnoloģisku potenciālu korozijas un termālajām barjerām tā termiskās stabilitātes, augstās termiskās izplešanās un zemās siltumvadītspējas dēļ. LaPO₄ ir radis plašu pielietojumu gan kā luminofors un protonu vadītājs, gan arī sensoros, lāzeros, keramikajos materiālos, katalizatoros un karstumizturīgajos materiālos. Tas iespējams šīs vielas interesanto īpašību dēļ – tai piemīt ļoti zema šķīdība ūdenī, augsta termiskā stabilitāte, liels laušanas koeficients, ļoti augsta kušanas temperatūra (2000 K) un augsta ķīmiskā stabilitāte [9, 24–27]. LaPO₄ ir zināms kā materiāls ar labu izturību pret koroziju vidēs, kas satur sēra un vanādija sāļus, un nereaģē ar daudziem kausētiem metāliem [28, 29, 30]. Tas tiek lietots arī termiskajai izolācijai, izmantots kā katalizators un arī sensoros [31]. Tā izturība pret radiācijas bojājumiem un relatīvā stabilitāte kā minerālam miljardiem gadu garumā, ļāvusi monazītu atzīt par kandidātu radioaktīvo atkritumu elementu izolēšanai, iestrādājot tos monazīta kristālrežģī [32]. Lantāna fosfāts kā pamatmatrica (*host matrix*) uzrāda diezgan labu jonizāciju un daļiņu izstarošanu, kā arī fotoķīmisko stabilitāti. LaPO₄ pieder platas aizliegtās zonas materiālu klasei un tā eksperimentāli konstatētais aizliegtās zonas platums ir aptuveni 8.0 eV [33, 34].

Makroskopiska LaPO₄ struktūra ir parādīta attēlā 4.1. Tas ir monoklīns ortofosfāts (telpiskā grupa $P2_1/n$, $Z = 4$), ko veido LaO₉ poliedri un PO₄ tetraedri. Lantāna joniem apkārt izvietoti deviņi skābekļa atomi. Katrs skābekļa atoms atrodas atšķirīgā attālumā (starp 2,484 Å un 2,813 Å). Tomēr nesen ir izpētīts, ka ar Ln joniem (Ln=Pr³⁺, Eu³⁺) leģēta nanoizmēra LaPO₄ struktūra mainās atkarībā no daļiņu izmēra [35]. Daļiņām ar vidējo izmēru ap 8 nm tika konstatēta heksagonālā fāze ar CePO₄ tipa struktūru (telpiskā grupa $P6_222$), bet LaPO₄:Ln paraugiem ar 35–90 nm lielu graudu izmēru novērota monoklīnā fāze ar CePO₄ tipa struktūru (telpiskā grupa $P2_1/c$).



Att. 4.1. Makroskopiska LaPO₄ struktūra [36].

Dažas LaPO₄ monokristāla fizikālās pamatīpašības apkopotas tabulā 4.1.

Tabula 4.1. LaPO₄ fizikālās pamatīpašības.

Režģa tips	Monoklīns monazīts (telpiskā grupa P2 ₁ /n, Z = 4)	[37]
Blīvums	5,13 g/cm ³	[38]
Dielektriskā konstante, ε	14	[39]
Kušanas temperatūra	1 797 °C / 2070 K	[40]
Termiskās izplešanās koeficients	10,5·10 ⁻⁶ K ⁻¹ (1273K)	[41]
Cietība (Mosa skala)	5	[42]
Siltumvadītspēja (973 K)	1,8 W/mK	[41]
Laušanas koeficients	1,85	[43]
Aizliegtā zona, Eg	8,5 eV	[33]

4.1.2. LaPO₄:Ce,Tb kristālu luminiscences īpašības

LaPO₄ ir ticis veiksmīgi izmantots kā pamatreizģis lantanīdu joniem, lai radītu luminoforus, kas emitē plašu krāsu spektru [9, 24, 44–46]. Jau 1963. gadā bija zināms, ka LaPO₄:0,01Ce³⁺ ir “luminofors ar īsu luminiscences pēcspīdēšanas laiku” un izstaro ultravioleto gaismu ar spektrālo maksimumu pie aptuveni

340 nm, kad tiek ierosināti ar katodstarojumu, un tā luminiscences pēcspīdēšanas laiks ir apmēram 24 nsec [47].

Kā makroizmēra, tā arī nanoizmēra LaPO_4 leģēšana ar dažādiem retzemju elementu joniem (Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) ir tikusi bieži atspoguļota zinātniskajā literatūrā. Starp šiem visiem fosfātu tipa luminoforiem kā efektīvākais ir zināms ar trīsvērtīgo cēriju (Ce^{3+}) un terbiju (Tb^{3+}) koaktivēts LaPO_4 ($\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$) makroizmēra materiāla pulveris, jo tajā notiek augsti efektīva enerģijas pārnese starp Ce^{3+} un Tb^{3+} [9, 24, 44–46]. Tādējādi makroskopisks $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ tiek intensīvi izmantots pat kā lielisks zaļu krāsu izstarojošs fosfors fluorescentajām lampām/spuldzēm [9, 15, 16]. Mūsdienās nanokristāliskais $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ ir zināms kā viens no daudzsološākajiem spēcīgi luminiscējošiem zaļajiem fosforiem, kas ir viens no labākajiem kandidātiem biomedicīniskam pielietojumam, piemēram, fluorescences rezonanses enerģijas pārnesei (*fluorescence resonance energy transfer (FRET)*) kvantitatīvajai analīzei, biomarkēšanai, optiskajai attēlveidošanai vai fototerapijai [48–50], kur zaļā starojuma emisija no Tb^{3+} ir ārkārtīgi nozīmīga.

UV starojuma iedarbībā (piemēram, dzīvsudraba izlādes lampas 254 nm starojuma iedarbībā) LaPO_4 var tikt ierosinātas tikai aizliegtās Tb^{3+} $f-f$ pārejas LaPO_4 , tādējādi Tb^{3+} emisija nav efektīva. No otras puses, atļautā $f-d$ pāreja Tb^{3+} jonā attiecināma uz daudz augstākām enerģijām, t.i., VUV spektrālo apgabalu. Tādēļ, lai efektīvi absorbētu relatīvi zemas enerģijas UV gaismu, ir jālieto sensibilizators. LaPO_4 fosforā Ce^{3+} joni ar efektīvu $4f-5d$ kalpo kā sensibilizators, turpretī Tb^{3+} joni darbojas kā luminiscences centrs. Tiešām, ierosinot Ce^{3+} jonus ar UV starojumu, notiek $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$ pāreja. Pēc enerģijas pārnesei no Ce^{3+} uz Tb^{3+} , $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ relaksācijas rezultātā notiek Tb^{3+} zaļā emisija. Kopumā, enerģijas pārnesei ir svarīga loma vairākumā luminiscences un lāzeru procesos un atbilstošie mehānismi dažiem dubultlēģētiem kristāliskiem materiāliem ir precīzi noteikti [9, 15, 16]. Eksperimentāli tika piedāvāts, ka notiek rezonanses enerģijas pārnese no Ce^{3+} uz Tb^{3+} . No otras puses, daudzos gadījumos veiksmīgai rezonanses enerģijas pārnesei ir nepieciešams, lai Tb^{3+} ierosināšanas spektrs lielā mērā pārklātos ar Ce^{3+} dzišanas likni. Saskaņā ar literatūrā atrodamajiem datiem [44], Ce^{3+} emisijas josla nepārklājas ar $4f^8 \rightarrow 4f^8$ Tb^{3+} absorbciju LaPO_4 , tādēļ rezonanses enerģijas pārnese process nešķiet ticams. Tipisks makroskopiska LaPO_4 parauga emisijas spektrs, ierosinot Ce^{3+} jonus, sastāv no divām galvenajām labi izšķiramām daļām: plata $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$ Ce^{3+} emisijas josla ar pīķi pie ~350 nm un asas Tb^{3+} līnijas (kas atbilst $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ un $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ pārejai) no zaļā līdz sarkanajam spektra diapazonam [12, 44, 51, 52]. Neskatoties uz to, ka makroskopiska $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ luminiscences īpašības, tāpat kā enerģijas pārnesei starp Ce^{3+} un Tb^{3+} joniem, ir tikuši intensīvi pētīti [13, 15, 51–53], nesnen piedāvāts alternatīvs enerģijas pārnesei mehānisms nanoizmēra $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ [54].

$\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ absorbcijas spektrs sastāv no intensīvas un platas $4f^05d^1-4f^1$ Ce^{3+} joslas (240–320 nm) ar maksimumu pie 256 nm un 276 nm [55].

Ierosināšana Ce^{3+} joslā pie 276 nm rada emisiju gan no cērija, gan terbija (300–360 nm) sakarā ar enerģijas pārnesei no cērija uz terbiju. Tb^{3+} emisijas ierosināšanas spektrs makroskopiskā $LaPO_4:Ce,Tb$, kas aprakstīts [31], sastāv no divām daļām – 4,0–5,6 eV un 5,6–7,7 eV. Daļa no Tb^{3+} emisijas ierosināšanas spektra 4,0–5,6 eV apgalbā ir ļoti tuva Ce^{3+} emisijas ierosināšanas spektram. Ņemot vērā, ka Tb^{3+} $f-f$ pārejas parādās šajā spektra apgalbā un tās nav efektīvas, intensīvā Tb^{3+} ierosināšanas josla (4,0–5,6 eV) rodas, pateicoties enerģijas pārnesei no Ce^{3+} uz Tb^{3+} . Tb^{3+} emisijas ierosināšanas spektrs pie enerģijām, kas augstākas par 5,6 eV, reprezentē Tb^{3+} jonu $f-d$ pārejas. Šīs Tb^{3+} ierosināšanas spektra daļas bagātīgā struktūra tiek izskaidrota ar spina atļautajām un aizliegtajām $f-d$ pārejām no pamatstāvokļa ${}^7F(4f^8)$ uz zemāko ${}^7D(4f^75d)$ un zemāko ${}^9D(4f^75d)$ stāvokļiem. Kopumā Tb^{3+} emisijas ierosināšanas spektrā $LaPO_4Ce,Tb$ paraugā 5,6–7,7 eV apgalbā ir izšķiramas desmit joslas, kas detalizēti aprakstītas [33] ar terbiju legētam $LaPO_4$. Platā emisijas josla ar pīķi pie 7,9 eV tiek saistīta ar tuvā aktivatora ierosināšanu, analogiski tuvā aktivatora ierosināšanas joslām Ce^{3+} ierosināšanas spektrā [31].

Ce^{3+} emisijas dzišanas likne $LaPO_4:Ce,Tb$ monokristālā ir eksponenciāla ar raksturīgu laiku ap 16–18 ns [56]. Tb^{3+} luminiscences dzišana ir milisekunžu apgalbā sakarā ar spina un paritātes aizliegto $f-f$ pāreju, un ir apmēram 3,2 ms makroskopiskos paraugos [13]. Ce^{3+} un Tb^{3+} luminiscences dzišanas kinētikas nanokristāliskam $LaPO_4:Ce,Tb$ nepakļaujas vienas eksponentes likumam, to var tuvināt divu eksponentu – “lēnās” un “ātrās” – summai. Ce^{3+} emisijai raksturīgie laiki ir ~4–5 ns un 15–20 ns, Tb^{3+} emisijai – ~1 ns un 4 ns. Līdzīga neeksponenciāla dzišana jau tikusi novērota Tb^{3+} emisijai nanoizmēra $LaPO_4$, $CePO_4:Tb^{3+}$ un nanoizmēra $LaPO_4:Tb^{3+}$. Šāda Ce^{3+} emisijas dzišanai līdzīga novirze no eksponenciālā likuma nesen novērota arī dažos citos nanokristāliskos materiālos.

4.2. Ar eiropiju legēts itrija vanadāts

YVO_4 monokristāla fizikāli ķīmiskās īpašības aprakstītas nodaļā 4.2.1. Ar eiropiju legēta YVO_4 luminiscences īpašības ir apkopotas nodaļā 4.2.2.

4.2.1. Itrijs vanadāta monokristāls

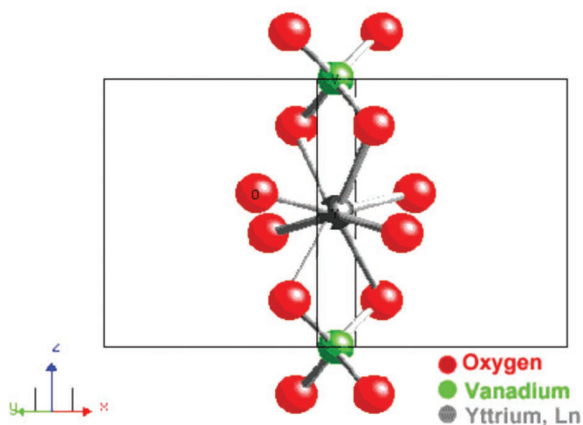
YVO_4 ir viens no daudzsološākajiem neorganiskajiem luminiscentajiem materiāliem, kam piemīt cirkona tipa tetragonālā struktūra un plašs praktiskā pielietojuma spektrs dažādās attēlošanas iekārtās. YVO_4 savienojums ir izraisījis lielu interesi cietvielu ķīmijas, materiālzinātnes un tehnoloģiju jomās. Itrijs vanadāta kristāliem ir laba termiskā stabilitāte, liela dubultlaušana un ļoti plaša caurspīdības josla. Šādu fizikālo īpašību dēļ tie ir interesanta sintētiska alternatīva konvencionālajiem kristāliem dažādu optisko iekārtu izgatavošanai.

Dažas YVO_4 monokristāla fizikālās īpašības apkopotas tabulā 4.2.

Tabula 4.2. YVO_4 fizikālās pamatīpašības.

Režģa tips	Cirkona tetragonālais režģis, telpiskā grupa D4h	[57]
Blīvums	4,22 g/cm ³	[58]
Dielektriskā konstante, ϵ	9,3	[59]
Kušanas temperatūra	1810–1940 °C	[58]
Termiskās izplešanās koeficients	$a_{\text{axis}} = 4,43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $c_{\text{axis}} = 11,37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[59]
Cietība (Mosa skala)	5	[57]
Siltumvadītspēja (300 K)	$a_{\text{axis}} - 8,9 \text{ W/mK}$, $c_{\text{axis}} - 12,1 \text{ W/mK}$	[60]
Laušanas koeficients	1,9504 pie $\lambda = 1550 \text{ nm}$	[61]
Aizliegtā zona, Eg	3,5 eV	[62]
Caurspīdības diapazons	400–5000 nm	[59]

Ir vispārzināms, ka YVO_4 savienojuma kristāliskā forma ir tetragonāla ar telpisko grupu $D_{19}^{4h}I_{41}/amd$, kas ir radniecīga tetragonālajam cirkonam. YVO_4 savienojuma kristāla struktūra parādīta attēlā 4.2. YVO_4 sastāv no divu veidu poliedriem: VO_4 tetraedra un YO_8 trīsstūra dodekaedra. Katram V^{5+} apkārt atrodas četri skābekļa atomi, attālums starp O un V – 1,71 Å, bet katram Y atomam ir piesaistīti astoņi O atomi, kur attālums Y–O ir vai nu 2,29 Å (četrām no astoņām Y–O saitēm), vai 2,44 Å (atlikušajām četrām Y–O saitēm); Y^{3+} punkta simetrija ir $D2d$ bez inversijas centra. Īsākie V–V, Y–Y, O–O, un V–Y attālumi ir, attiecīgi, 3,9, 3,9, 2,6, un 3,1 Å. Telpu starp atsevišķām VO_4 tetraedru vienībām aizņem Y^{3+} joni. Z ass virzienā tetraedriem un dodekaedriem, kas seko pārmaiņus, ir kopīgas šķautnes [63].



Att. 4.2. YVO_4 struktūra [64].

YVO₄ ir viens no labākajiem kandidātiem augstas luminiscences efektivitātei retzemju jonu leģēšanai. Tam piemīt plata aizliegtā zona un piemērota Y³⁺ apkārtnē, kur trīsvērtīgi retzemju joni var vienkārši tikt aizvietoti bez papildus lādiņa kompensācijas. Pateicoties unikālajai elektronu struktūrai un skaidri definētajiem pārejas veidiem, YVO₄ matricā ietvertie retzemju joni viedo būtisku domēnu lantanīdu bāzes nanostrukūru saimē. YVO₄ ir izrādījis noderīgs nesējrežģis retzemju joniem; ar eiropiju leģēts itrija vanadāts tiek plaši pielietots kā efektīvs sarkanu gaismu emitējošs fosfors displejos un luminiscentajās lampās, rentgenstaru detektoros un katodstaru lampās [9, 15, 16, 65]. Turklāt leģētam YVO₄ kristālam ir zems ģenerācijas sliekšnis, labas mehāniskās un ķīmiskās īpašības [66]. Nesenie pētījumi rāda, ka nanoizmēra ar eiropiju leģēts YVO₄ ir perspektīvs materiāls plazmas displeju paneļiem [67], un papildus interese par to ir saistīta ar marķēšanu, signalizāciju un biomedicīniskiem mērķiem [49].

Kopš Levins un Palilla [68] 1964. gadā izstrādāja ar Eu³⁺ leģētu YVO₄ kā sarkano fosforu komerciālam pielietojumam krāsu televizora katodstaru lampas displejiem un augsta spiediena dzīvsudraba lampām, šis materiāls ticis plaši pētīts, leģējot to ar dažādiem lantanīdu joniem, piemēram, Er³⁺, Sm³⁺ un Dy³⁺.

4.2.2. YVO₄:Eu kristālu luminiscences īpašības

YVO₄:Eu kristālu luminiscences īpašības ir tikušas pētītas vairāk kā 40 gadus [65, 68–76]. YVO₄ ierosināšanas spektrā platas joslas no 220 līdz 350 nm atbilst vanadāta absorbcijas joslām, kas ir rezultāts lādiņa pārnesei no ierosinātajiem ligandiem uz centrālo vanādija atomu VO₄³⁻ jonos [77]. Iesaistītā absorbcijas pāreja ir lādiņa pārnese no skābekļa 2p uz vanādija 3d stāvokli. Tīrs YVO₄ istabas temperatūrā neluminiscē, bet pie temperatūrām, kas zemākas par 200 K, ierosinot ar ultravioletu starojumu, tam parādās zilas krāsas emisija ar centru pie 420 nm [16]. Emisija un ierosināšana notiek, pateicoties ³T₁ ↔ ¹A₁ pārejai; luminiscence notiek no ierosināto stāvokļa kopuma zemākā līmeņa pēc bezizstarojuma relaksācijas no augstākiem ierosinātajiem stāvokļiem un režģa relaksācijas zemākajā līmenī [78]. Tas noved pie nozīmīgas Stoksa nobīdes. Tiklīdz vanadāta centrs ir ierosināts, tas var vai nu izstarot absorbēto enerģiju luminiscences veidā, vai arī pārnest enerģiju dopanta atomam, kas sekojoši izstaro sev raksturīgu starojumu. VO₄³⁻ molekulārā kompleksa, kas ierosināts ar 265–310 nm starojumu, dzišanas dinamika ir sarežģīta un sastāv no sākotnējā kāpuma un tam sekojošas samazināšanās [65, 79]. UV starojuma iedarbībā YVO₄:Eu³⁺ emitē spēcīgu sarkano starojumu, jo notiek efektīva enerģijas pārnese no ierosinātajiem VO₄³⁻ kompleksa anjoniem uz Eu³⁺ aktivatora joniem; tiek ziņots pat par 70% lielu kvantu iznākumu makroskopiskam materiālam, kas padara YVO₄:Eu³⁺ par vienu no svarīgākajiem luminoforu savienojumiem [80].

YVO₄:Eu³⁺ emisijas spektrs sastāv no emisijas joslām diapazonā no 550 nm līdz 700 nm, kas atbilst eiropija jonu elektronu pārejām (⁵D₀–⁷F_{J=1,2,3,4}). Emisijas

spektrā dominē $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ (pie 619 nm) pāreja, kas ir hiperjūtīga pret ķīmiskajām saitēm Eu^{3+} jonu tuvumā tādēļ, ka Eu^{3+} atrodas zemas simetrijas lokālā apgabalā (D_{2d} , bez inversijas centra) YVO_4 pamatrežģos [81]. Savukārt, josla pie 595 nm ($\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_1$) attiecas uz magnētisko dipolu un gandrīz nemaz nemainās līdz ar kristāla lauka intensitāti ap Eu^{3+} jonu [82]. Emisijas līnijas no Eu^{3+} ($\ ^5D_1$, $\ ^5D_2$, $\ ^5D_3$) augstākajiem ierosinātajiem līmeņiem ir attiecināmas uz VO_4^{3-} grupu zemo vibrāciju enerģiju (823 cm^{-1}). Kā aprakstījuši Blasse un Grabmaier [15], VO_4^{3-} multifotonu relaksācija nespēj pilnībā pārvarēt starpību starp augstākajiem enerģētiskajiem līmeņiem un Eu^{3+} pamatlīmeni, tādēļ no $\ ^5D_1$, $\ ^5D_2$, $\ ^5D_3$ līmeņiem emisija ir vāja.

Eu^{3+} luminiscences dzišanas dinamika YVO_4 kristālā ir būtiski atkarīga no ierosinājuma. $\ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ emisijai (618 nm), ar 395 nm starojumu ierosinot Eu^{3+} f - f pāreju, dzišanas likne var tikt aprakstīta ar vienu eksponenciālu funkciju. Konstatētais dzīves laiks makroskopiskam Eu^{3+} ir 0,525 ms [68] un nanokristāliskam $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ – 0,740 ms [65].

4.3. Ar cēriju leģēts itrija – alumīnija granāts

YAG:Ce monokristāla fizikāli ķīmiskās pamatīpašības tiek aprakstītas 4.3.1. nodaļā. Ar cēriju leģēta YAG luminiscences īpašības ir apkopotas 4.3.2. nodaļā.

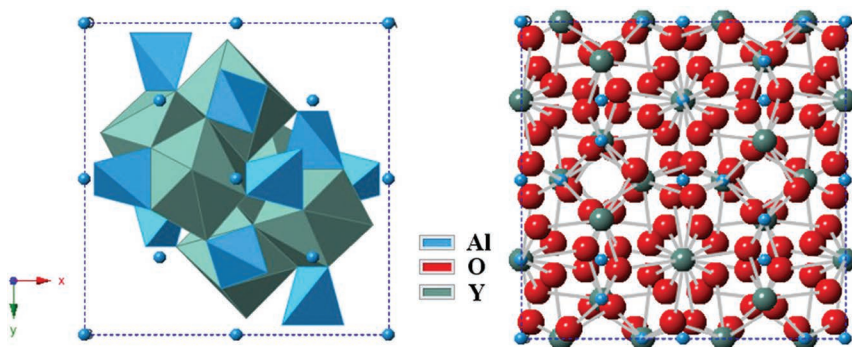
4.3.1. Itrija – alumīnija granāta monokristāls

Itrija – alumīnija granāts (YAG) ir sintētisks kistālisks materiāls no granātu grupas. Tīrs YAG ir bezkrāsains, nehigroskopisks, ķīmiski inerts kristāls ar tilpumā centrētu kubisku režģi. YAG ir viens no visplašāk izmantotajiem pamatmateriāliem lāzeru izgatavošanā un nesēn ir kļuvis populārs arī kā daudzsološs materiāls optiskam, elektroniskam un strukturālam pielietojumam [83, 84]. YAG ir stabils savienojums, mehāniski robusts, fizikāli ciets, optiski izotrops un caurspīdīgs spektra diapazonā no mazāk nekā 300 nm līdz vairāk par 4 mikroniem. Optiski YAG kristāli ir pielietojami gan UV, gan infrasarkanajā optikā. YAG produkti var tikt izmantoti kā optiskie elementi plašā spektra apgabalā no 250 nm līdz 5000 nm. YAG mehāniskās un ķīmiskās īpašības ir līdzīgas safīram, taču YAG nepiemīt dubultlaušana, kā tas ir safīra gadījumā, un to ir daudz vieglāk nopulēt nekā safīru. Salīdzinot ar stiklu, YAG absorbcija ir ļoti zema 2–3 mikronu diapazonā, kur stikliem parasti ir augsta absorbcija, pateicoties ūdens molekulu stiprajām saitēm. YAG ir arī kandidāts pielietojumam augstu temperatūru struktūrmateriāliem, jo tam ir maza plūstamība, augsta termiskā stabilitāte un laba ķīmiskā pretestība [85, 86]. Dažas YAG fizikālās īpašības apkopotas tabulā 4.3.

Tabula 4.3. YAG fizikālās pamatīpašības.

Režģa tips	Tilpumā centrēts kubs (telpiskā grupa Ia3d)	[87]
Blīvums	4,56 g/cm ³	[87]
Dielektriskā konstante, ϵ	11,7	[87]
Kušanas temperatūra	1970 °C / 2273 K	[88]
Termiskās izplešanās koeficients	8,9·10 ⁻⁶ K ⁻¹	[87]
Cietība (Mosa skala)	8,5	[89]
Siltumvadītspēja (300 K)	10,1 W/mK	[60]
Laušanas koeficients	1,81 pie $\lambda = 1050\text{nm}$	[90]
Aizliegtā zona, Eg	7,9 eV	[91]
Caurspīdības diapazons	0,21 līdz 5,5 μm	[87]

Itrija alumīnija granātam ir tilpumā centrēta kuba struktūra (Ia3d vai O_h^{10} telpiskā grupa) ar 160 (80) atomiem kubiskā elementāršūnā. Itrija atoms (A atoms) aizņem pozīciju 24(c), un tā tuvākā apkārtnē atrodas skābekļa dodekaedrs. O atoms aizņem pozīciju 96(h), kuras precīza atrašanās vieta ir atkarīga no trim struktūras parametriem x, y, z un ir atšķirīga dažādiem granāta oksīdiem. YAG kristālā eksistē divi alumīnija atomi: Al_{oct} (B' atoms), kas atrodas pozīcijā 16(a) ar oktaedrisku punkta simetriju (C_{3i}) un Al_{tetr} (B''), kas aizņem pozīciju 24(d) ar tetragonālu punkta simetriju (S_4). Granāta kristālisko struktūru var attēlot kā savstarpēji saistītu oktaedru, tetraederu un dodekaedru ar O atomiem virsotnēs [92]. YAG struktūra ir parādīta attēlā 4.3.



Att. 4.3. YAG struktūra.

Pateicoties interesantām īpašībām, YAG bieži tiek leģēts ar retzemju elementiem, kur parasti retzemju jons aizvieto Y jonu, jo tiem ir līdzīgi jonu rādiusi. Populārākie YAG leģēšanas joni ir Yb³⁺, Ce³⁺, Eu³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺, kā arī citi

retzemju joni. Daudzos gadījumos retzemju jonu spektri sastāv no linijām, kas rodas dēļ aizliegtām pārejām $4f$ čaulā.

4.3.2. YAG:Ce kristālu luminiscences īpašības

Ar cēriju aktivēts YAG (YAG:Ce) ir svarīgs un labi zināms luminiscences materiāls, kas ir pētīts vairāk nekā 40 gadus. YAG:Ce ir viens no populārākajiem materiāliem, pateicoties to efektīvajai dzelteni-zaļajai luminiscencei, ja to ierosina ar zilo vai ultravioletu gaismu, vai ar rentgenstariem [93]. To izmanto baltās gaismas diodēs un fosfora lampās; YAG:Ce ir piemērots lietošanai fotoelektronu daudzķāšotājās. Turklāt YAG:Ce ir viens no perspektīvākajiem scintilatoru materiāliem, ar pielietojumiem pozitronu emisijas tomogrāfijas (PET) skeneros, augstas enerģijas gamma starojumā un uzlādētu daļiņu detektoros, un augstas izšķirtspējas attēlveidošanas ekrānos gamma, rentgena stariem, beta un ultravioletajam starojumam [94, 95].

Cērija jons ir vienkāršākais retzemju aktivators, jo nenoslēgtā čaula satur vienu $4f$ elektronu. Starp citiem lantanīda joniem Ce^{3+} ir viszemākā $4f-5d$ ierosināšanas enerģija. Atšķirībā no citiem retzemju joniem, Ce^{3+} jonu luminiscences spektri sastāv no joslām, kuras skaidrojamas ar atļautām pārejām, kas atbilst dažām $4f-5d$ konfigurācijām. Pateicoties tam, ka par luminiscenci ir atbildīgas atļautās pārejas Ce^{3+} jonus, elektronu dzīves laiks ierosinātajā stāvoklī ir mazs; tādējādi ar cēriju aktivētiem luminoforiem luminiscences dzišanas laiks ir no 10–7 līdz 10–8 s [16]. Luminiscences joslu novietojums spektrā ir atkarīgs no materiāla kristāliskās struktūras.

Pieaugot režģa kristāliskajam laukam, pieaug arī $5d-$ stāvokļa sašķelšanās un luminiscences joslas maksimums nobīdās un gari viļņu pusi un pieaug joslu platums, kas atbilst elektronu pārejai no $5d$ stāvokļa uz diviem $4f-$ čaulas līmeņiem. $4f-$ līmeņa sašķelšanās divos stāvokļos ${}^2F_{5/2}$ un ${}^2F_{7/2}$ ļauj novērot Ce^{3+} jonu divas luminiscences joslas gandrīz visos ar cēriju aktivētos luminoforos.

YAG:Ce³⁺ luminiscences, ierosinājuma un absorbcijas spektri monokristālos ir aprakstīti daudzos rakstos [96–102]. Vairākos rakstos [98–100, 103] ir aprakstītas $4f-5d$ pārejām atbilstošās absorbcijas joslas, ar maksimumiem ap 460, 340 un 220 nm, bet pastāv nelielas atšķirības vēl divu joslu aprakstos. Josla ar maksimumu 372 nm, kura ir aprakstīta [96], nav novērota absorbcijas spektros, kas aprakstīti citos darbos. 261 nm josla [102] nav atrasta dažos citos luminiscences un absorbcijas spektros, un režģa defektu josla ap 270 nm YAG absorbcijas spektrā nav novērota YAG:Ce³⁺ keramikas paraugos [98].

YAG:Ce monokristālu luminiscences spektrs sastāv no divām daļām: cērija luminescence un pašvielu luminescence. Cērija luminescence rodas sakarā ar pāreju no zemākā $5d$ ierosinātā stāvokļa uz $4f$ pamatstāvokli. $4f-$ līmeņa sašķelšanās divos stāvokļos ${}^2F_{5/2}$ un ${}^2F_{7/2}$ noved pie Ce^{3+} jonu divu luminiscences joslu novērošanas YAG:Ce pie zemām temperatūrām [104]. Par YAG monokristālu pašvielu luminiscenci ir atbildīgi divu tipu centri: autolokalizēti

eksitoni (*self-trapped excitons* jeb *STE*) un Y^{3+}_{Al} defektu centri (*antisite defects*) [91, 105–108]. Ierosinot YAG kristālu eksitonu absorbcijas apgabālā (ap 7,0 eV), spektra apgabālā 3,0 eV–6,0 eV parādās divas luminiscences joslas, kuras stipri pārkļājas [107, 109, 110]. Augstākās enerģijas josla (4,68–4,9 eV) ir skaidrota kā autolokalizētu eksitonu luminiscence, bet joslu 3,95–4,2 eV apgabālā saista ar lokalizētiem eksitoniem vai arī ar Y^{3+}_{Al} defektu luminiscenci. Augstākās enerģijas josla dominē pie zemām temperatūrām, kas saistīts ar to, ka pie zemākām temperatūrām ir mazāka varbūtība bezizstarojuma pārejām un ierosināto stāvokļu dzīves laiks ir garāks.

YAG monokristālā Ce^{3+} luminiscences dzišanas kinētikas ir monoeksponenciālas ar laika konstanti no 63 ns līdz 80 ns [91, 111]. Cērija luminiscences dzišanas kinētikas nanokristāliskā YAG:Ce ir aprakstāmas ar divam eksponentēm ar dzīves laikiem 9 ns un 47 ns, un ātrās komponentes ieguldījums luminiscences dzišanā ir ap 33% [91].

4.4. Volframīta tipa volframātu kristāli

Šajā nodaļā apkopotas dažas volframīta tipa volframātu kristālu fizikāli ķīmiskās īpašības un aprakstītas to luminiscences īpašības.

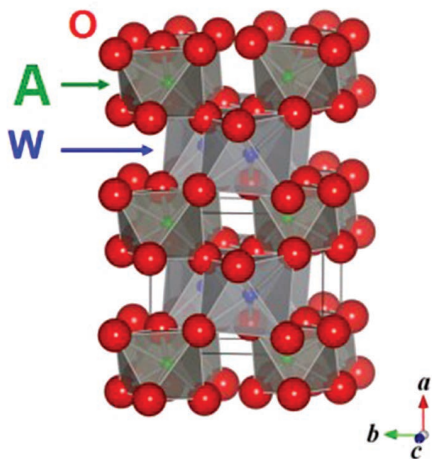
4.4.1. AWO_4 (A=Zn, Ni) monokristāls

AWO_4 savienojumi, saukti par volframātiem, ir interesanti materiāli, kas rod pielietojumu scintilāciju detektoros, lāzeraktīvajos pamatmateriālos (*host materials*), optiskajās šķiedrās, sensoros, fāzu maiņas optiskā ieraksta vidēs [92, 112, 113]. Pašaktivētam cinka volframātam ($ZnWO_4$) un niķeļa volframātam ($NiWO_4$) piemīt tādas īpašības kā augsta ķīmiskā stabilitāte, augsts vidējais laušanas koeficients un rentgenstaru absorbcijas koeficients, augsts gaismas iznākums, īss dzišanas laiks un zema pēcspīdēšana; šie abi volframāti ir ļoti daudzsoļi pamatmateriāli, jo nav higroskopiski un toksiski, un tiem piemīt būtiskas fotoluminiscences īpašības. $ZnWO_4$ tiek pielietots scintilatoros [114], Ramana lāzera pārveidotājos [115], augstu temperatūru cietajos lubrikantos [116], magnētiskajos un luminiscentajos materiālos [117], lāzeru pamatmateriālos [118], optiskajās šķiedrās [119] un gāzu sensoru sistēmās [120]. Šis savienojums pēdējā laikā ir piesaistījis lielu uzmanību sakarā ar tā daudzsoļošo lomu masīvas daļiņas ar vāju mijiedarbību meklējumos. $ZnWO_4$ turklāt uzrāda arī vērā ņemamas fotokatalītiskas un fotoelektrokatalītiskas īpašības organisku savienojumu mineralizācijā [121]. Izpētīts, ka $ZnWO_4$ īpašības ir cieši saistītas ar tā kristāliskumu, daļiņu izmēru sadalījumu un morfoloģiju, tādējādi tās ir atkarīgas no pielietotās sintēzes metodes [122]. $NiWO_4$ rod pielietojumu katalizē [123], kā mitruma un gāzu sensors [124, 125], kā fotoanods fotovoltiskajā

elektrokīmiskajā šūnā [126], kā pigments [127] un mikroviļņu [128] un elektrohromiskajās iekārtās [129].

Volframāta struktūra var būt šēlīta tipa vai volframīta tipa, un izšķirošais faktors ir A^{2+} katjona joniskais rādiuss [130]: maziem A^{2+} katjoniem ($A = \text{Co}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) veidojas volframīta struktūra, bet lielāku A^{2+} katjonu gadījumā ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Pb}, \text{Sr}$) – šēlīta struktūra.

Šajā darbā tiek pētīti ZnWO_4 un NiWO_4 , kam ir monoklīnā volframīta tipa struktūra ar telpisko grupu $P2/c$ vai C_{2h}^4 . Elementāršūna satur divas formulas vienības, t.i., tā satur 12 atomus vienības šūnā. Volframīta AWO_4 struktūrā gan A , gan W katjoniem piemīt skābekļa oktaedra koordinācija un katrs oktaedrs daļa divus kaktus ar saviem kaimiņiem [131]. Struktūra parādīta attēlā 4.4. Divu neekvivalentu skābekļa atomu klātbūtne ir atbildīga par trīs pāru nevienāda garuma $A-O$ un $W-O$ saišu veidošanos. EXAFS datu analīze ZnWO_4 un NiWO_4 [132] pierāda, ka WO_6 oktaedri šajos volframātos ir deformēti, ar četriem īsiem ($1,84 \text{ \AA}$) un diviem gariem ($2,13 \text{ \AA}$) $W-O$ atstatumiem. Tādējādi, gan A , gan W atomus ietver seši skābekļa atomi, veidojot deformētu oktaedra koordināciju.



Att. 4.4. Monoklīnā ($P2/c$) AWO_4 kristāla struktūra [133].

ZnWO_4 , ar minerāla nosaukumu sanmartinīts, režģa parametri ir $a = 4,7 \text{ \AA}$, $b = 5,7 \text{ \AA}$, $c = 4,9 \text{ \AA}$ un $\beta = 90^{\circ}6'$ [130], bet NiWO_4 režģa parametri ir $a = 4,6 \text{ \AA}$, $b = 5,7 \text{ \AA}$, $c = 4,9 \text{ \AA}$, un $\beta = 90,03^{\circ}$ [134].

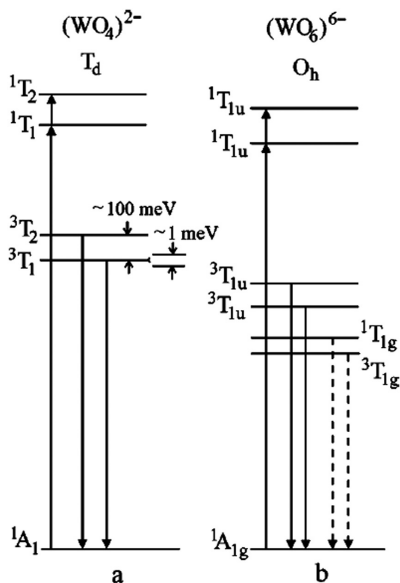
ZnWO_4 īpašības apkopotas tabulā 4.4. Diemžēl literatūrā netika atrasti dati par NiWO_4 , bet var pieņemt, ka tās ir visai līdzīgas ZnWO_4 .

Tabula 4.4. ZnWO_4 fizikālās pamatīpašības.

Režģa tips	Monoclinic structure, space group $P 2/c$	[131]
Blīvums	$7,8 \text{ g/cm}^3$	[135]
Dielektriskā konstante, ϵ	20,7	[136]
Kušanas temperatūra	$1200 \text{ }^\circ\text{C} / 2098 \text{ K}$	[137]
Termiskās izplešanās koeficients	$7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[138]
Cietība (Mosa skala)	4–4,5	[119]
Siltumvadītspēja (973)	$4,54 \text{ W/mK}$	[139]
Laušanas koeficients	$2,32$ at $\lambda = 490 \text{ nm}$	[140]
Aizliegtā zona, E_g	$4,6 \text{ eV}$	[114]

4.4.2. AWO_4 ($A=\text{Zn, Ni}$) luminescences īpašības

Volframīta tipa ZnWO_4 un NiWO_4 kristālu optiskās un luminescences īpašības ir pētītas vairākkārt [20, 114, 141–148].



Att. 4.5. Shematiskā enerģētisko līmeņu diagramma (mērogs nav saglabāts) luminescences procesiem $(\text{WO}_4)^{2-}$ kompleksā šēlīta struktūrā (a) un $(\text{WO}_6)^{6-}$ kompleksā volframīta struktūrā (b). Bultas ar nepārtrauktu līniju attēlo atļautās absorbcijas un emisijas pārejas. Bultas ar raustīto līniju attēlo aizliegtās pārejas [141].

Schematisks par izstarojuma pārejām volframītos atbildīgo enerģijas līmeņu attēlojums apskatāms attēlā 4.5. Lai iegūtu šo diagrammu, veikti molekulāro orbitāļu aprēķini $(\text{WO}_6)^{6-}$ kompleksam O_h punkta simetrijā [149]. Iepriekš ir aprakstīts [141, 143, 150] ka par pašluminiscences komponenti AWO_4 kristālos ir atbildīga elektronu pāreja ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^1A_1$ starp O^{2-} un W^{6+} joniem oktaedra $(\text{WO}_6)^{6-}$ molekulu kompleksos. Par $(\text{WO}_6)^{6-}$ kompleksa absorbciju atbildīgas ${}^1A_{g1} \rightarrow {}^1T_{1u}$ pārejas.

NiWO_4 absorbcijas spektrs sastāv no 4–5 joslām UV un redzamajā apgabalā no 1 eV līdz 3.5 eV [127, 142, 151]. Daži autori [146] pēc analogijas ar NiO [152, 153] šīs joslas piedēvē pārejai no neierosinātā stāvokļa 3A_2 uz ierosinātiem stāvokļiem 3T_2 , 1E , 3T_1 , 1T_2 un 3T_1 . Avotos [127] un [151] novērotajām absorbcijas joslām tiek sniegts līdzīgs izskaidrojums. Josla pie 2,97 eV attiecināmas uz lādiņa pārnesei pāreju WO_6 matricā. Joslas pie 1,67 un 2,74 eV attiecināmas uz aizliegto elektronu pāreju no ${}^2A_{2g}$ uz, attiecīgi, 1E_g un ${}^1T_{2g}$ stāvokļi. Josla pie 1,48 eV attiecināma uz Ni^{2+}O_4 klātbūtni, un norāda, ka NiWO_4 struktūrā ir Frenkeļa defekti ar Ni^{2+} dislokāciju no oktaedriem uz tetraedriem. Absorbcijas josla pie 3,7 eV, kas novērota [127], var būt saistīta ar lādiņa pārnesei pārejām.

Dažu anizotropu volframa kristālu ar šēlīta un volframīta struktūru ierosināšanas spektrus aprakstījis Kolobanovs un citi [114]. ZnWO_4 monokristāla pašemisijas ierosināšanas spektrs sastāv no sliekšņa pie 3,8 eV, kas atbilst fundamentālajai absorbcijas malai (Urbaha aste) un joslas ar maksimumu pie aptuveni 4 eV, kas rodas tiešas eksitonu veidošanās rezultātā [114, 143]. Nozīmīgs luminiscences intensitātes samazinājums diapazonā no 4,2 līdz 10 eV ir raksturīgs eksitonu tipa enerģijas pārnesei uz emisijas centriem [144]. Pie enerģijām virs 11 eV ir novērojams ierosinājuma spektra intensitātes kāpums, ko izraisa elektronu ierosināšanas procesu daudzkaršošanās. Tālākais intensitātes kāpums apstājas pie ierosināšanas enerģijas, kas atbilst valences zonas apakšas elektronu iesaistei elektronu ierosināšanas daudzkaršošanās procesā [114, 143]. Zinātniskajā literatūrā nav atrodamā informācija par NiWO_4 ierosināšanas spektriem, bet, ņemot vērā, ka tam ir tāda pati struktūra kā ZnWO_4 un visi procesi norisinās $[\text{WO}_6]^{6-}$ molekulārajā kompleksā, pie tam Kolobanovs un citi ir aprakstījuši, ka dažādu volframātu ierosināšana notiek līdzīgi, mēs pieņemam, ka NiWO_4 ierosināšanas spektrs var tikt analizēts analogiski ZnWO_4 .

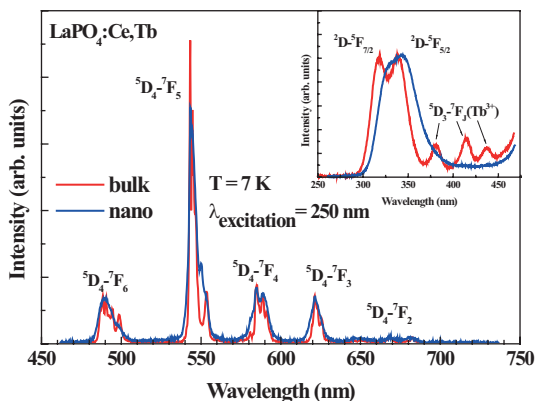
G. Blasse [154] ziņojis, ka metāla volframātiem novērojams zils luminiscences spektrs, kas rodas izstarojuma pāreju rezultātā tetraedrā. Konkrēti, tiek novērotas zilās pašluminiscences joslas istabas temperatūrā pie apmēram 2,5 eV – ZnWO_4 [114, 141, 143, 147, 148] un 2,06 eV – NiWO_4 [151]. ZnWO_4 emisijas josla nobīdās uz zemo enerģiju apgabalu un kļūst šaurāka, paraugiem atdzīstot, kas notiek STE mijiedarbības ar fononiem rezultātā [141]. Lai gan iepriekšējie emisijas un ierosināšanas spektru pētījumi ir apstiprinājuši, ka tiros ZnWO_4 un citu volframātu kristālos ir tikai viena plata zilās emisijas josla, kas attiecināma uz izstarojuma elektronu pāreju $[\text{WO}_6]^{6-}$ molekulārajā kompleksā [114, 143],

literatūrā ir atrodamas ziņas par emisijas joslām, kas radušās kādu piemaisījumu vai dažādu struktūras defektu dēļ. ZnWO_4 kārtiņas emisijas spektrs tika dekonvolucionēts trīs šaurākās emisijas joslās: spēcīga pašemisija ar maksimumu pie 2,51 eV (495 nm) un divas vājākas emisijas joslas – augstāku enerģiju diapazonā 2,80 eV (444 nm) un zemāku enerģiju diapazonā 2,30 eV (540 nm) [117]. Analogiski CdWO_4 , kam piemīt tāda pati volframīta struktūra kā ZnWO_4 un NiWO_4 , augstākas enerģijas emisija un pašemisija tiek izskaidrotas ar iekšējo WO_6^{6-} kompleksu ar dubulto emisiju no viena un tā paša centra (${}^3T_{1u} - {}^1A_{1g}$), kamēr zemākās enerģijas emisija notiek, rekombinējoties elektrona – cauruma (e-h) pāriem, kas atrodas pie volframāta joniem ar skābekļa atomu deficītu [155, 156]. Taču Ovečkins [150] saistīja augstākas enerģijas joslu ar autolokalizētu eksitonu volframīta kristālos ar spēcīgu elektronu – fononu sapārošanu, bet galveno pašemisijas un zemākās enerģijas joslas ar $T_{2u} - T_{2g}$ un $T_{1g} - T_{2g}$ pārejām WO_6^{6-} kompleksā.

5. EKSPERIMENTU REZULTĀTI UN DISKUSIJA

5.1. LaPO₄:Ce,Tb luminiscence

Tb³⁺ luminiscences emisijas spektrā gan makroskopiskiem, gan nanoizmēra paraugiem $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ pārejas rezultātā parādās Tb³⁺ raksturīgās linijas (attēls 5.1). Tb³⁺ liniju sīkstruktūra nanopulvera gadījumā ir ievērojami izlīdzināta, salīdzinot ar komerciālo makroizmēra materiālu (ielīme attēlā 5.1). Raksturīgā Ce³⁺ emisijas joslas dupletu struktūra 300–360 nm diapazonā, ko rada 4f pamatlīmeņa šķelšanās, makroizmēra paraugā ir ļoti izšķirama, kamēr nanopulvera spektrā dupletu struktūra praktiski nav novērojama. Ce³⁺ emisijas joslas maksimums nanoizmēra paraugā ir nedaudz nobīdīts uz zemāko enerģiju pusi.

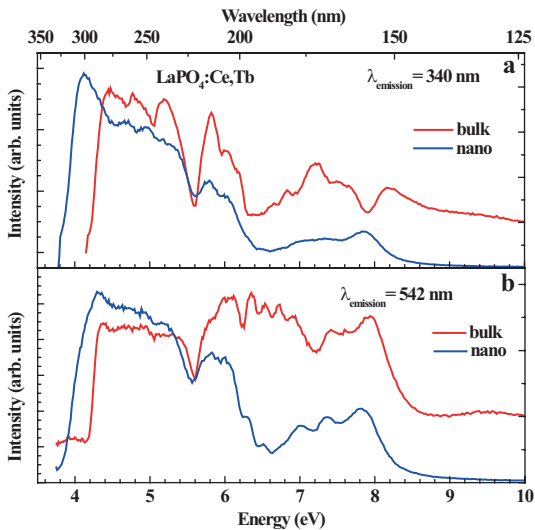


Att. 5.1. Tb³⁺ un Ce³⁺ jonu emisijas spektri (ielīme) makroskopiskā un nanoizmēra LaPO₄:Ce,Tb; ierosināšana Ce³⁺ absorbcijas joslā (250 nm) pie 10K.

Ce³⁺ un Tb³⁺ emisijas ierosināšanas spektru salīdzinājums makro un nanoizmēra LaPO₄:Ce,Tb salīdzinājums parādīts attēlā 4.2. Ce³⁺ emisijas ierosināšanas spektrs (attēls 5.2(a)) 4,0–6,5 eV diapazonā makroskopiskam paraugam parāda Ce³⁺ jona 4f–5d pāreju LaPO₄ matricā. Šis spektrs sastāv no piecām joslām ar maksimumiem pie 4,46, 4,76, 5,2, 5,8 un 6,05 eV, jo no pamatstāvokļa $^2F_{5/2}$ ($4f^1$) notiek pārejas uz pieciem kristāla laukā sašķeltajiem ierosinātā stāvokļa $^2D(5d^1)$ līmeņiem LaPO₄ režģī. Ce³⁺ emisijas ierosināšanas spektram nanoizmēra paraugā ir intensīvas joslas 3,5–6,5 eV spektra diapazonā, kas kvalitatīvi līdzinās atbilstošajām ierosināšanas joslām, kas iegūtas, pētot makroskopisku

paraugu. Tomēr kristāla lauka radītā sīkstruktūra nanomateriālam ir vāji izšķirama. Intensīva ierosināšanas josla ar maksimumu pie 4,0 eV (300 nm) ir novērojama nanomateriāla paraugam, bet netiek novērota makroizmēra $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ ierosināšanas spektrā. Tiek pieņemts, ka ierosināšanas spektra sarkanā nobīde nanoizmēra $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ materiālā notiek Ce^{3+} jonu $5d$ līmeņu perturbācijas dēļ. Šādas perturbācijas rezultātā $5d$ ierosinātais stāvoklis nedaudz nobīdās zemo enerģiju virzienā, salīdzinot ar atbilstošo makroizmēra parauga spektru.

Tb^{3+} ierosināšanas spektra zemāko enerģiju daļa makroskopiskajam paraugam, kurā Tb^{3+} jonus notiek $f-f$ pāreja, ir ļoti tuva Ce^{3+} emisijas ierosināšanas spektram. Šī intensīvā ierosināšana parādās enerģijas pārnese no Ce^{3+} uz Tb^{3+} rezultātā, jo Tb^{3+} emisijas $f-f$ pārejas nav efektīvas ar terbiju leģētā LaPO_4 [33]. Pie enerģijām, kas augstākas par 5,6 eV, Tb^{3+} emisijas ierosināšanas spektrs reprezentē Tb^{3+} jona $f-d$ pārejas. Šīs Tb^{3+} ierosināšanas spektra daļas bagātīgā struktūra var tikt izskaidrota ar spina atļauto un spina aizliegto $f-d$ pāreju no pamatstāvokļa uz zemāko ${}^7D(4f^75d)$ un zemāko ${}^9D(4f^75d)$ termu.

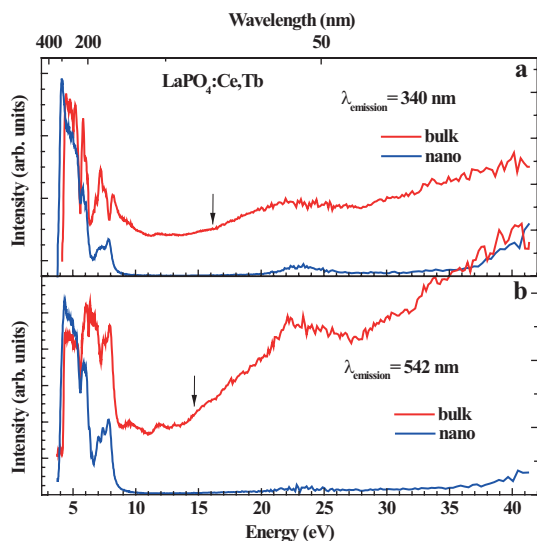


Att. 5.2. Ce^{3+} (340 nm) (a) un Tb^{3+} (542 nm) (b) emisijas ierosināšanas spektru salīdzinājums makro un nanoizmēra $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ pie 10K, 3,5–10 eV spektra diapazonā.

Tb^{3+} emisijas ierosināšanas spektram $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ nanopulverī 3,5–5,6 eV diapazonā ir makroizmēra materiālam līdzīgi intensīvi maksimumi, kas rodas, pateicoties enerģijas pārnesei no Ce^{3+} joniem uz Tb^{3+} joniem. Taču daļa no ierosināšanas spektra, kas atbilst $f-d$ pārejām Tb^{3+} jonus (5,6 eV un augstāk), nanomateriālā ir ievērojami nomākta. Tas nozīmē, ka Tb^{3+} praktiski nevar tikt

ierosināts nanoizmēra $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ un var tikt ierosināts vienīgi pēc enerģijas pārnese no Ce^{3+} . Uzskatām, ka nanodaļiņu nelielā izmēra un lielās piemaisījumu koncentrācijas dēļ Tb^{3+} un Ce^{3+} joni atrodas tuvu viens otram. Tā kā cērija koncentrācija ir trīsreiz lielāka nekā terbija koncentrācija, Ce^{3+} joni “aizsargā” Tb^{3+} jonus, un Ce^{3+} joni var tikt ierosināti ar daudz lielāku varbūtību.

Spektrālais apgabals no 6,5 līdz 8,5 eV gan makroizmēra, gan nanoizmēra $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ varētu piederēt eksitonu ierosināšanas joslām (ieskaitot autolokalizētus un/vai saistītus eksitonus), jo LaPO_4 aizliegtās zonas enerģija ir 8 eV. Saisītā eksitona ierosināšanas joslas Ce^{3+} tuvumā 6,5–8,0 eV diapazonā ir labi izšķiramas makroskopiskā $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$, kamēr nanopulverī, acimredzot virsmas ietekmes dēļ, tās ir ievērojami izlīdzinātas un nomāktas (attēls 5.2(a)), jo eksitonu optiskās īpašības spēcīgi ietekmē nanodaļiņu izmērs, kur virsmas efektiem ir pastiprināta loma.



Att. 5.3. Ce^{3+} (340 nm) (a) un Tb^{3+} (542 nm) (b) emisijas ierosināšanas spektru salīdzinājums makro un nanoizmēra $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ pie 10K plašā spektra diapazonā (3.45-40eV). Melnās bultas norāda elektronu ierosināšanas daudzkārtīšanās procesu sākuma posmu.

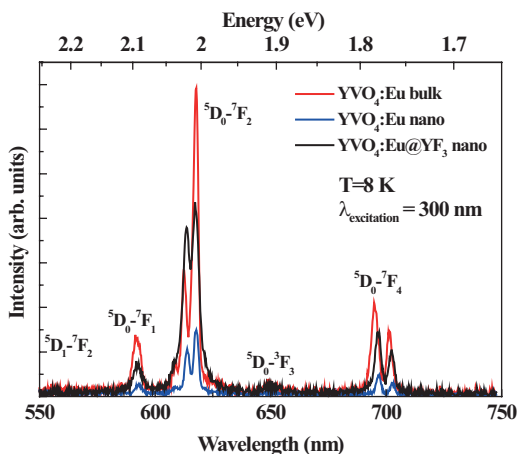
Salīdzinot ierosināšanas spektrus pie enerģijām, kas augstākas par 8 eV, ir skaidri redzams, ka ne Ce^{3+} , ne Tb^{3+} emisija nanopulveros praktiski nevar tikt ierosināta, ja ierosināšanas enerģija pārsniedz LaPO_4 aizliegtās zonas enerģiju (attēls 5.3). Šis fakts skaidri norāda, ka no LaPO_4 matricas nenotiek nekāda enerģijas pārnese uz Ce^{3+} un Tb^{3+} joniem nanodaļiņās. Makroskopiskā paraugā pēc dažām relaksācijām elektronus un caurumus satver dopanti, veidojot

ierosinātus Ce^{3+} un Tb^{3+} jonus, kuru izstarojuma relaksācija noved pie Ce^{3+} un Tb^{3+} emisijas. No otras puses, elektronus un caurumus nanodaļiņās var satvert virsmas defekti, kur notiek to bezizstarojuma relaksācija. Šādi ar virsmu saistīti zudumu procesi ir galvenais iemesls luminiscences izzušanai nanoizmēra $LaPO_4:Ce,Tb$ pie ierosināšanas ar augstākām enerģijām.

Ir jāpiemin arī elektronu ierosināšanas daudzkārhošanās (*multiplication of electronic excitations* (MEE)), kas notiek pie augstākām enerģijām. Šie procesi nozīmē, ka ar katru absorbēto fotonu rodas divi vai vairāki luminiscences centri. Attēlā 5.3 skaidri redzams, ka makroskopiskam $LaPO_4:Ce,Tb$ gan Ce^{3+} , gan Tb^{3+} emisijas ierosināšanas intensitātes pieaugums sākas pie aptuveni 15–17 eV. Šī vērtība ir ļoti tuva $2E_g$ vērtībai, jo, kā zināms, aizliegtās zonas platumu $LaPO_4$ ir 8 eV.

5.2. $YVO_4:Eu$ luminiscence

5.2.1. $YVO_4:Eu$ luminiscence sinhrotrona starojuma iedarbībā

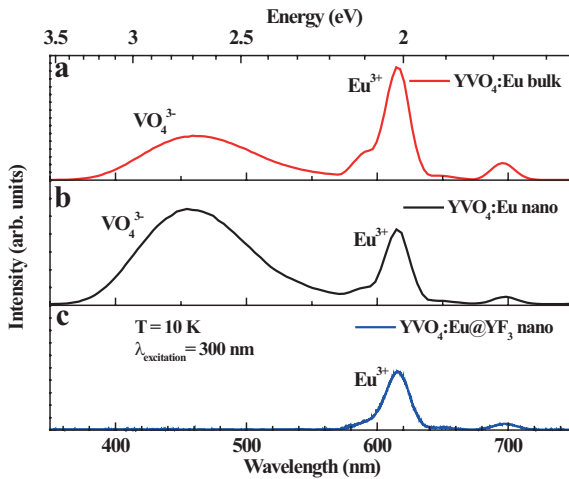


Att. 5.4. Eu^{3+} emisijas sikstruktūras salīdzinājums $YVO_4:Eu$, ierosinot ar 300 nm viļņa garuma starojumu.

Emisijas spektri $YVO_4:Eu$ makroizmēra paraugam un diviem nanoizmēra paraugiem (neapstrādāts un pārklāts ar YF_3) $YVO_4:Eu$ atklāj Eu^{3+} raksturīgās emisijas līnijas (attēlā 5.4), kas plaši apskatītas literatūrā [8, 65, 76]. Šie spektri nav atkarīgi no ierosinošās enerģijas viļņa garuma un ir identiski pie jebkura ierosinājuma 3,7–40 eV enerģijas diapazonā, kā tika novērots abās sinhrotrona galastacijās. Salīdzinot ar makroskopisku materiālu, nanokristāliska Eu^{3+} parauga luminiscences intensitāte samazinās. Taču pēc virsmas pasivācijas ar YF_3 core-shell slāni luminiscences intensitāte manāmi atjaunojas. YVO_4 aizliegtā

zona ir salīdzinoši maza ($E_g \approx 3,4$ eV), tas nozīmē, ka pat pie salīdzinoši zema 300 nm ierosinājuma eiropija luminiscence var tikt ierosināta tikai pēc enerģijas pārnese no YVO_4 matricas uz Eu^{3+} joniem ar sekojošu $f-f$ izstarojuma relaksāciju (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ pārejas). Tādēļ Eu^{3+} emisijai jābūt ļoti jutīgai pret ar virsmu saistītiem zudumiem YVO_4 nanodaļiņās. Ar virsmu saistīti zudumi nozīmē, ka elektronu ierosinājumi tiek satverti virsmas defektos un/vai nepilnībās ar tam sekojošu bezizstarojuma sabrukšanu.

Pie ierosinājuma josla-josla izveidojas iekšējais ierosinātais molekulārais komplekss $(VO_4)^{3-}$. Enerģijas pārnese no $(VO_4)^{3-}$ kompleksa uz aktivatora jonu rada raksturīgo Eu^{3+} emisiju. Taču elektronus un caurumus to termalizācijas laikā var efektīvi satvert virsmas zudumu centri, kas neļauj izveidoties $(VO_4)^{3-}$ kompleksam ar sekojošu enerģijas pārnesei Eu^{3+} joniem. Tādēļ bezizstarojuma relaksācija nanodaļiņas virsmā var tikt uzskatīta par vienu no konkurējošiem relaksācijas kanāliem nanodaļiņās. Acīmredzams, ka YVO_4 nanodaļiņu virsmas pasivācija ar itrija florīda slāni nomāc dažus virsmas zudumu centrus un paaugstina Eu^{3+} emisijas efektivitāti.

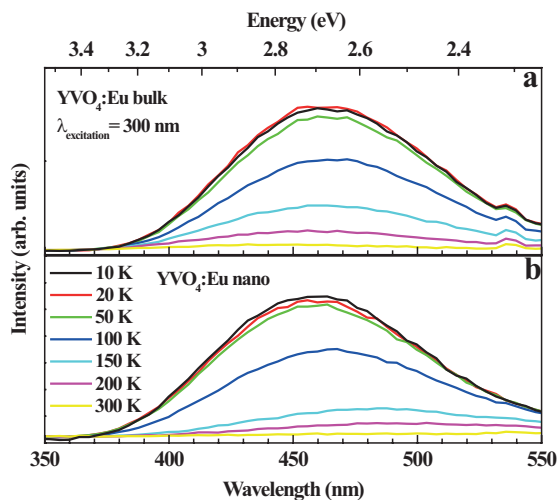


Att. 5.5. Pašvielu emisijas luminiscences spektri makroskopiskam, nanoizmēra un ar *core-shell* pārklātam $YVO_4:Eu$ pie UV ierosinājuma 10 K temperatūrā. Eu^{3+} emisijas līnijas mērītas ar zemu spektrālo izšķirtspēju.

Vēl viens konkurējošs relaksācijas process ir ierosināta $(VO_4)^{3-}$ kompleksa izstarošanas relaksācija, kas pats ir efektīvs pašvielu luminiscences centrs YVO_4 un kura iekšējā emisija rodas no ${}^3T_1 - {}^1A_1$ emisijas [16]. Papildus emisijas līnijām, kas ar augstu izšķirtspēju parādītas attēlā 5.4, plata pašvielu luminiscences josla novērojama arī makroskopiska un nanoizmēra $YVO_4:Eu$ paraugu zilajā spektra apgabalā (attēls 5.5). Šī relatīvi platā emisijas josla pie aptuveni 450 nm

tikusi novērota makroskopiskos un nanokristālos paraugos, kamēr iekšējā emisija ir niecīga vai vispār nav novērojama $YVO_4:Eu@YF_3$ emisijas spektrā.

Ar UV starojumu ierosinātu makroskopisku un nanokristālistisku $YVO_4:Eu$ paraugu pašvielu emisijas joslu atkarība no temperatūras parādīta attēlā 5.6. Pašvielu emisijas joslu novietojums un forma pie zemām temperatūrām ir tādi paši gan makroskopiskam, gan nanokristālistiskam paraugam, taču, pieaugot temperatūrai, tie mainās. Nanokristālu gadījumā pašvielu emisijas joslas nobīdās zemākas enerģijas virzienā, ja temperatūra paaugstinās, bet attiecīgās joslas novietojums makroskopiskam paraugam paliek nemainīgs pie jebkuras temperatūras. Līdzīga emisijas joslas sarkanā nobīde ir novērota arī citos kompleksos oksīdu savienojumos, kas ieņem ABO_4 formu, kur A ir vienvērtīgs sārms, divvērtīgs sārmzemju vai trīsvērtīgs lantanīdu metāla jons, un B ir W, Mo, V vai P. Saskaņā ar literatūras datiem [157–159], emisijas josla ar sarkano nobīdi ABO_4 materiālos attiecināma uz perturbētu vai defektīvu metāla – oksīda molekulāro kompleksu. Tas nozīmē, ka platā emisijas josla ar sarkano nobīdi nanokristālistiskajos paraugos rodas no $(VO_4)^{3-}$ molekulārajiem kompleksiem, kas atrodas nanodaļiņas virsmas tuvumā.

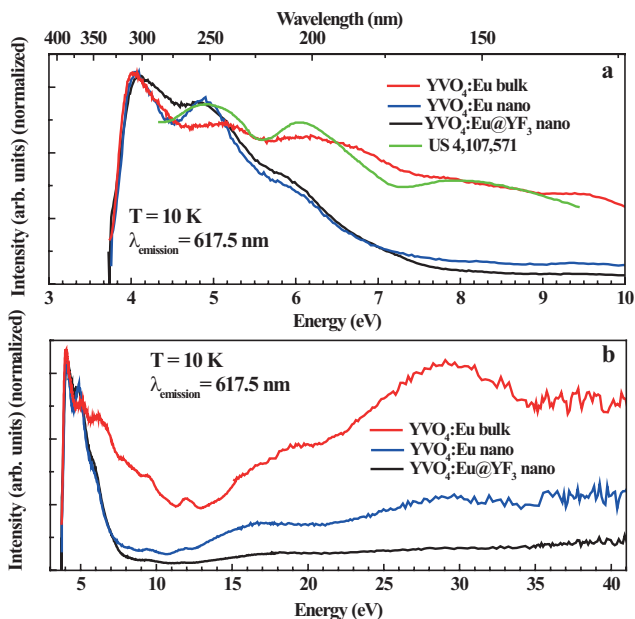


Att. 5.6. Ar UV starojumu ierosinātu makroskopisku un nanokristālistisku $YVO_4:Eu$ paraugu iekšējās emisijas joslu atkarība no temperatūras.

Mēs pielietojām Mota un Zeica (*Mott and Seitz*) vienādojumu temperatūras atkarībai un novērtējām makroskopiska nanokristālistiska $YVO_4:Eu$ iekšējās emisijas termiskās dzišanas aktivācijas enerģijas, analogiski aprakstam literatūras avotā [160]. Aktivācijas enerģijas aprēķinātās vērtības makroskopiskam un

nanoizmēra paraugam vienādas attiecīgi ar 59 meV un 35 meV. Šāda aktivācijas enerģiju atšķirība arī apstiprina, ka emisijas centri, kas atbildīgi par zilo pašvielu emisiju, makroskopiskos un nanokristāliskos paraugos ir dažādi: parastais un ar virsmu saistītais komplekss, attiecīgi, makroskopiskā un nanokristāliskā paraugā.

Platās zilās emisijas joslas intensitāte attiecībā pret Eu^{3+} līniju intensitāti visaugstākā ir nepārklātos nanokristālos, bet nav novērojama $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{YF}_3$ nanokristālos. Tas nozīmē, ka YF_3 aizsargslānis ap $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanodaļiņu paaugstina Eu^{3+} emisijas intensitāti ne tikai, pateicoties virsmas zudumu centru pasivācijai, bet arī viena no konkurējošo relaksācijas kanālu – $(\text{VO}_4)^{3-}$ luminiscences – izslēgšanas dēļ. Nanoizmēra $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ un $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{YF}_3$ paraugu pašvielu emisijas īpatnībām tiek piedāvāts sekojošs izskaidrojums. Ierosinātais $(\text{VO}_4)^{3-}$ molekulārais komplekss tiecas ātri pārnest enerģiju blakus esošajiem aktivatora joniem. Ņemot vērā to, ka $(\text{VO}_4)^{3-}$ komplekss ir pamatreizģa daļa, pašsaprotami, ka tā koncentrācija jebkurā gadījumā ir lielāka nekā Eu^{3+} koncentrācija. Turklāt tādēļ, ka izstarojuma $f-f$ pāreja Eu^{3+} ir aizliegta, tā ir relatīvi lēna (sk. dzīšanas kinētikas zemāk), un katrs Eu^{3+} jons nevar atkal uzņemt enerģiju, pirms tas nav relaksējies. Ir noteikts atlikušais $(\text{VO}_4)^{3-}$ kompleksu skaits, kuros makroskopiskā paraugā notiek izstarojuma relaksācija, radot zilo iekšējās emisijas joslu (attēls 5.5). No otras puses, enerģijas pārnese no $(\text{VO}_4)^{3-}$ kompleksiem uz Eu^{3+} joniem ierobežo nanopulvera daļiņu izmērs. Noteikts daudzums ierosināto $(\text{VO}_4)^{3-}$ centru spēj pārnest enerģiju tikai uz tuvākajiem Eu^{3+} joniem, turpretī garākas distances enerģijas pārnese ierobežo nanodaļiņu izmērs. Enerģijas pārnese notiek ar līdzīgu $(\text{VO}_4)^{3-}$ kompleksu starpniecību, taču ar virsmu saistītos kompleksus perturbē virsma, tādēļ tie ir atšķirti no atbilstošajiem tilpuma kompleksiem. Tādēļ virsmas $(\text{VO}_4)^{3-}$ kompleksi ir pēdējais enerģijas pārnese posms, t.i., sasniedzot virsmas $(\text{VO}_4)^{3-}$ kompleksu, notiek izstarojuma sabrukšana, izveidojot plašo zilo emisijas joslu (attēls 5.5). Enerģijas pārnese caur VO_4 centriem notiek ātri, bet nanodaļiņu izmērs ir mazs, un tas nozīmē, ka enerģijas pārnese varbūtība uz Eu^{3+} vai nanodaļiņas virsmu ir līdzīga. Tāpēc Eu^{3+} un zilās emisijas intensitātes, kas parādītas attēlā 5.5, ir salīdzināmas. Pašvielu emisijas joslas trūkums $\text{YVO}:\text{Eu}@\text{YF}_3$ paraugu spektrā var tikt izskaidrots ar virsmas un tilpuma $(\text{VO}_4)^{3-}$ centru līdzvērtību *core-shell* pārklātās $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{YF}_3$ nanodaļiņās. Tas nozīmē, ka ierosināts centrs daļiņas kodola virsmas tuvumā vairs nav pēdējais enerģijas pārnese posms, un tas var pārnest enerģiju atpakaļ nākamajiem vanadāta – skābekļa kompleksiem nanodaļiņas tilpumā, kamēr atrodas neierosināts Eu^{3+} jons. Tā kā nanodaļiņu izmērs ir mazs, enerģijas pārnese varbūtība uz Eu^{3+} joniem šajos apstākļos ir ļoti liela. Mūsu piedāvātais modelis veiksmīgi izskaidro zilās iekšējās emisijas trūkumu ar vienlaicīgu Eu^{3+} intensitātes palielināšanos *core-shell* pārklātā $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{YF}_3$ spektrā, kas parādīts attēlā 5.5.



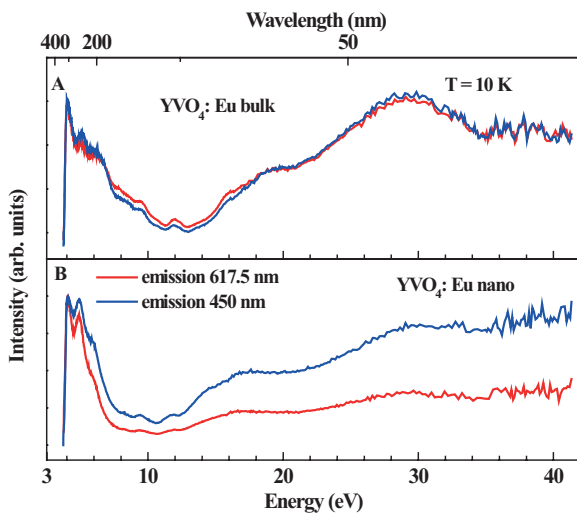
Att. 5.7. Eu^{3+} emisijas ierosināšanas spektri makro un nanoizmēra, un ar YF_3 pārklāta nanoizmēra $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ paraugā pie 10K; 3,5–10 eV (a) un 3,5–40 eV (b) spektra diapazonā.

Trīs pētīto paraugu Eu^{3+} emisijas ierosināšanas spektri parādīti attēlā 5.7; ērtākam salīdzinājumam spektri ir normēti. Visu pētīto paraugu spektrā var izšķirt vismaz trīs maksimumus: pie 4 eV, 5 eV un 6 eV. Ņemot vērā, ka līdzīgi ierosināšanas spektri ir novēroti $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ paraugiem, kas izgatavoti ar dažādām metodēm, var secināt, ka ierosināšanas spektriem 3,5–7,0 eV diapazonā ir iekšēja daba. Piemēram, uzskatām, ka stāvokļu blīvums vanadāta joslās ir atbilstīgs par ierosināšanas spektra struktūru.

Nozīmīgākā atšķirība starp makro un nanoizmēra $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ierosināšanas spektrā ir novērojama augstāko enerģiju diapazonā. Makroskopiska $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ parauga ierosināšanas spektram ir spēcīgs kāpums pie enerģijām, kas lielākas par 10 eV ar maksimumu pie 30 eV. Jāatzīmē, ka maksimuma intensitāte pie 30 eV ir ļoti tuva visintensīvākajam pīķim pie 4 eV. Šādai spēcīgai, intensīvai Eu^{3+} emisijas ierosināšanai ar fotoniem, kuru enerģija tuva 25 eV, rodams praktisks pielietojums. Piemēram, to var izmantot hēlija izlādes lampās, ņemot vērā hēlija gāzes pirmo jonizācijas potenciālu – 24,581 eV.

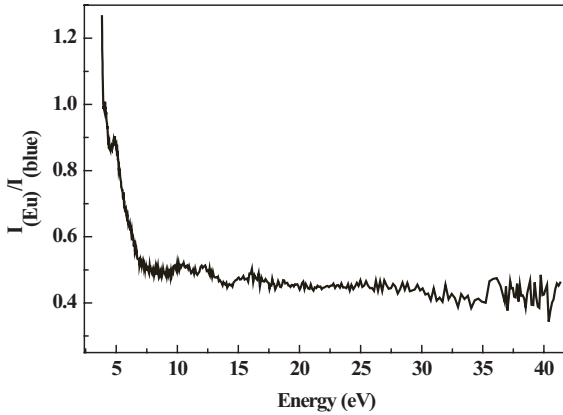
Izpētot nanoizmēra $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ un *core-shell* pārklāta nanoizmēra $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ierosināšanas spektrus, var secināt, ka elektronu ierosināšanas daudzkārsīšanās tajā ir ievērojami apspiesta. Patiešām, ierosinājuma pīķa intensitāte nanoizmēra

YVO₄:Eu pie 30 eV ir apmēram 30 %, bet nanoizmēra YVO₄:Eu@YF – aptuveni 10% no atbilstošajām no makroskopiskā izmēra parauga iegūtajām vērtībām. Ierosināšanas spektra degradācija nano YVO₄:Eu var tikt izskaidrota ar virsmas defektiem kas satver karstus elektronus (*hot electrons*), ierosinātus no itrija un vanādija kodola orbitālēm uz vadītspējas zonu. YVO₄:Eu@YF paraugā virsmas pasivācija ar nanodaļiņu pārklāšanu nepalielina ierosināšanas pīķa intensitāti 12–45 eV diapazonā. Ņemot vērā, ka YF₃ aizliegtās zonas enerģija ir aptuveni 11 eV [161], tiek pieņemts, ka YF₃ slānis ap YVO₄:Eu nanodaļiņām darbojas kā “vairogš”, daļēji absorbējot YVO₄:Eu kodolam domāto ierosināšanas enerģiju.



Att. 5.8. Eu³⁺ un pašvielu emisijas ierosināšanas spektru salīdzinājums makroskopiskā un nanokristāliskā YVO₄:Eu³⁺.

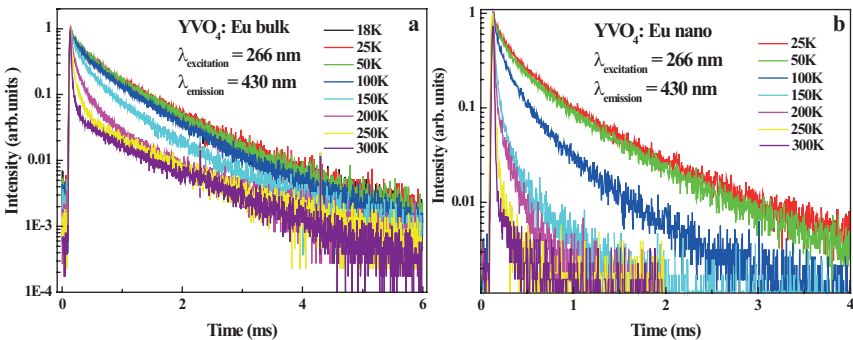
Salīdzinot ierosināšanas spektrus piemaisījuma (Eu³⁺) un pašvielu (zilajai) emisijai makroskopiskam un nanokristāliskam YVO₄:Eu³⁺ (attēls 5.8), ir skaidri redzams, ka abu emisiju ierosināšanas spektri makroskopiskā paraugā ir identiski, turpretī Eu³⁺ emisijas efektivitāte nanokristāliskā paraugā ir ievērojami mazāka nekā iekšējai emisijai. Visievērojamākā atšķirība starp Eu³⁺ un iekšējo emisiju vērojama spektra apgabalā 10–40 eV. Attēlā 5.9 parādīts Eu³⁺ un pašvielu emisijas intensitāšu attiecības spektrs. Attiecība $I_{(Eu)}/I_{(iekšējā)}$ ir zem 0,5 spektra apgabalā 10–40 eV. Šis ir papildus arguments, kas parāda, ka elektroniem un caurumiem nanodaļiņās ir tendence tikt satvertiem pie virsmas, ar tam sekojošu relaksāciju caur izstarojuma rekombināciju (VO₄)³⁻ kompleksā. Tāds process ir konkurējošs relaksācijas kanāls, salīdzinot ar Eu³⁺ jonu izstarojuma relaksāciju, un tādēļ tas noved pie emisijas degradācijas pie augstas enerģijas ierosinājumiem.



Att. 5.9. Eu^{3+} ierosināšanas spektra un pašvielu emisijas spektru attiecība nanokristāliska $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

5.2.2. $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ luminiscence lāzerstarojuma iedarbībā

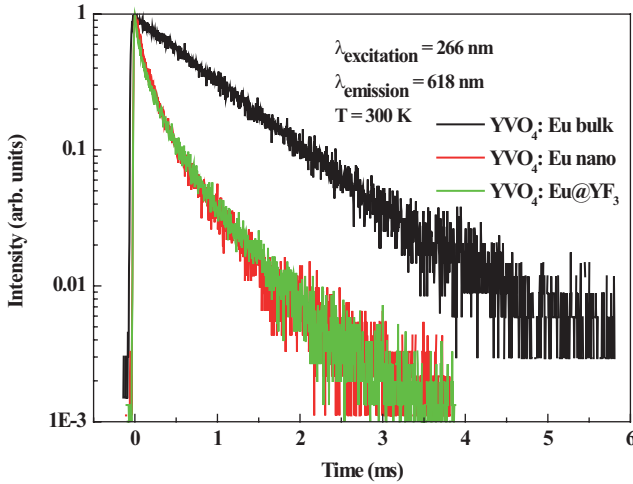
Lai iegūtu vairāk informācijas par luminiscences īpašībām makrokristāliskos un nanokristāliskos $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ pulveros, tika izmērītas luminiscences dzišanas kinētikas gan pašemisijai gan Eu^{3+} emisijai 266 nm lāzerstarojuma iedarbībā. Luminiscences īpašību izpēte ar laika izšķiršanu tika īstenota, ierosinot paraugus ar maināma viļņa garuma impulsu cietvielu lāzeru PG401/SH, kas “uzpumpēts” ar PL2143/Pre-T lāzeru (impulsa garums ~30 ps) no Ekspla, un izmantojot SPEC 250IS/SM monohromatoru/spektrometru, kas savienots ar Streak Scope C4334 (laika izšķirtspēja labāka par 30 ps) no Hamamatsu.



Att. 5.10. Pašvielu emisijas dzišanas kinētiku atkarība no temperatūras monokristāliskā un nanokristāliskā $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, ierosinot ar 266 nm viļņa garuma starojumu.

Normētas pašemisijas dzišanas kinētikas makroskopiskam un nanokristāliskam $YVO_4:Eu$ parādītas attiecīgi 5.10(a) un 5.10(b) attēlos. Šis dzišanas kinētikas ir neeksponeciālas jebkurā temperatūrā. Šāds rezultāts nesaskan ar YVO_4 monokristālu datiem, kur pašluminiscencei ir vienas eksponentes dzišana plašā temperatūras diapazonā [162]. Novirze no vienas eksponentes dzišanas likuma nozīmē, ka gan makro, gan nanoizmēra paraugos ir bezizstarojuma relaksācijas centri. Palielinoties temperatūrai, bezizstarojuma pāreju varbūtība palielinās, un pašluminiscences dzišanas kinētikas kļūst straujākas. Tomēr attēlos 5.10(a) un 5.10(b) ir skaidri redzams, ka temperatūras luminiscences dzēšana ir daudz vairāk izteikta nanokristāliskajā paraugā, kur dzišanas kinētiku saīsināšanās sākas jau pie temperatūrām, kas lielākas par 50 K, kamēr temperatūras luminiscences dzēšanas sliekšnis makroskopiskam $YVO_4:Eu$ ir augstāks par 100 K. Tas nozīmē, ka bezizstarojuma relaksācijas centriem (visticamāk, ar virsmu saistītiem centriem) nanokristāliskajā paraugā ir daudz lielāka loma luminiscences joslu degradācijā, nekā makroskopiskajā paraugā. Ja par zilās iekšējās emisijas izcelsmi nanokristālos atbildīgi ir $(VO_4)^{3-}$ kompleksi nanodaļiņu virsmā, tad dzišanas kinētiku raksturs nanokristāliskajā $YVO_4:Eu$ ir pārliciecināšs.

Eu^{3+} emisijas dzišanas kinētiku salīdzinājums makrokristāliskam, nanokristāliskam un *core-shell* pārklātam nanokristāliskam $YVO_4:Eu$ sniegts attēlā 5.11. Jāatzīmē, ka Eu^{3+} emisijas dzišanas kinētikas nav atkarīgas no temperatūras, atšķirībā no pašemisijas dzišanas kinētikām. Dzišanas kinētikas makroskopiskam paraugam (attēls 5.11) ir eksponenciālas ar dzišanas laika konstanti ap 1 ms, kas ir raksturīgi Eu^{3+} luminiscencei [16]. No otras puses, Eu^{3+} luminiscences dzišanas kinētikas gan nepārklātam, gan *core-shell* pārklātam nanokristāliskam paraugam nepakļaujas monoeksponenciālam likumam. Abas dzišanas kinētikas (sarkanā un zaļā līnija attēlā 5.11) ir identiskas un ievērojami straujākas nekā atbilstošā dzišanas kinētika makroskopiskam $YVO_4:Eu$. To var izskaidrot ar enerģijas pārnēsi no eiropija ierosinātā stāvokļa uz dzišanas centriem, kā iepriekš ir ticis apspriests daudzu nanofosforu gadījumā [54, 65, 163]. Šo dzišanas centru izcelsme un patiesā daba vēl nav pilnībā izprasta. Taču pateicoties tam, ka Eu^{3+} emisijas dzišanas kinētikas nepārklātām un pārklātām $YVO_4:Eu$ nanodaļiņām ir līdzīgas, var pieņemt, ka YF_3 *core-shell* slānis nespēj likvidēt dzišanas centrus, kas atbildīgi par dzišanas kinētiku saīsināšanos. Tas nozīmē, ka emisijas intensitātes atjaunošanās *core-shell* pārklātās nanodaļiņās tiek sasniegta uz iekšējās emisijas nomākšanas rēķina, bet ne virsmas zudumu centru pasivācijas dēļ.

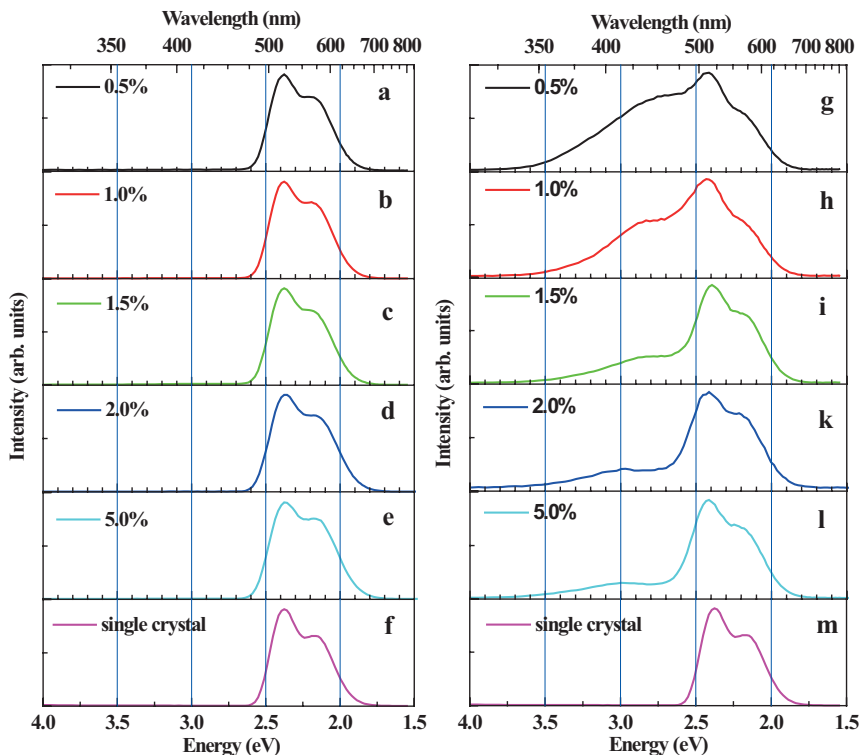


Att. 5.11. Eu^{3+} emisijas dzišanas kinētikas makrokristāliskam, nanokristāliskam un *core-shell* pārklātam nanokristāliskam $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, ierosinot ar 266 nm viļņa garuma starojumu pie 300 K.

5.3. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ luminiscence

Visu YAG:Ce nanopulveru luminiscences spektri šajā pētījumā tika pētīti pie divējāda ierosinājuma – pie 115 nm (11 eV) enerģijas ierosinājuma (pārsniedzot YAG aizliegtās zonas enerģiju) un pie 210 nm (6 eV) enerģijas ierosinājuma (mazāk par YAG aizliegtās zonas enerģiju). YAG:Ce nanopulveru luminiscences spektri parādīti attēlā 5.12(a–e). Ir redzams, ka visos spektros parādās tikai dzeltenī zaļā emisija, kas raksturīga parastam Ce^{3+} jonam YAG kristālā. Neparādās arī būtiskas spektru formas atšķirības pie dažādām Ce^{3+} koncentrācijām. Salīdzināšanai attēlotais monokristāla emisijas spektrs (attēls 5.12(f)) arī neatklāj nekādas principiālas atšķirības no nanopulveru emisijas spektriem. Ir zināms, ka parastā Ce^{3+} emisija YAG rodas, Ce^{3+} joniem pārejot no ierosinātā $5d$ stāvokļa uz $4f$ pamatstāvokli. Ce^{3+} jonu pamatlīmenis sastāv no diviem līmeņiem: $^2F_{7/2}$ un $^2F_{5/2}$, tādēļ Ce^{3+} emisijas josla ir sašķelta [103, 164], atklājot emisijas spektra dubulto struktūru attēlā 5.12(a–f). No otras puses, ja ierosināšanas enerģija ir mazāka par YAG aizliegto zonu, tad YAG:Ce nanopulveru luminiscences spektri kardināli mainās. Šajā gadījumā, papildus dzeltenī zaļajai emisijai no parastā Ce^{3+} (ar piķi pie 520 nm), visiem nanopulveriem pie 210 nm (5,9 eV) ierosinājuma tika novērota intensīva emisija zilajā-UV spektra apgabalā (attēls 5.12(g–l)). Zilā-UV starojuma intensitāte ir atkarīga no Ce^{3+} koncentrācijas YAG nanopulveros. Redzams, ka šī emisija var sasniegt līdz 75% no parastās Ce^{3+} emisijas 0.5% leģētā nanopulverī un ievērojami samazinās, ja

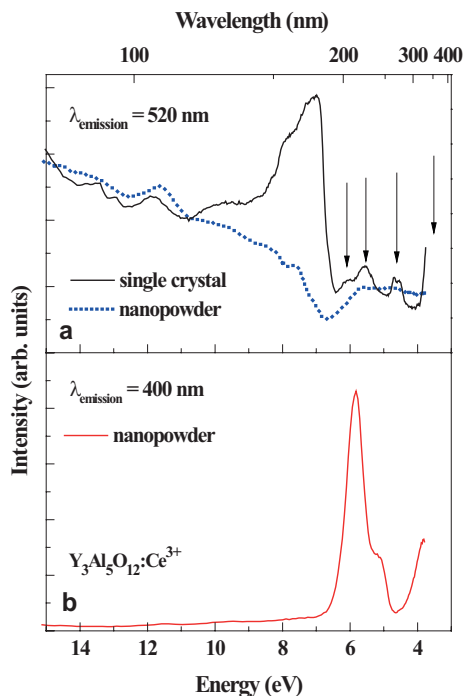
Ce³⁺ koncentrācija nanopulverī tiek palielināta no 0,5% līdz 5%. Pretstatā nanopulveriem, monokristālā pie jebkāda ierosinājuma novērojama tikai parastā Ce³⁺ emisijas josla ar maksimumu pie 2,4 eV (520 nm).



Att. 5.12. Luminiscences spektri YAG:Ce nanopulveriem ar dažādu Ce³⁺ koncentrāciju pie 115 nm (10.78 eV) (a-e) un 210 nm (5.9 eV) (g-l) ierosinājuma. Salīdzinājumam doti YAG:Ce monokristāla luminiscences spektri pie atbilstoša ierosinājuma (f, m).

Nanoizmēra YAG parauga, kas leģēts ar Ce³⁺ (0.5 % koncentrācija) ierosināšanas spektri abām emisijām – dzeltenī zaļā Ce³⁺ un UV emisija – atšķiras no YAG:Ce monokristāla ierosināšanas spektriem (attēls 5.13). Ierosināšanas spektrs parastajai Ce³⁺ emisijai atklāj vairākas ierosināšanas joslas YAG caurspīdības apgabalā: ~340 nm (3,7 eV), 270 nm (4,59 eV), 220 nm (5,6 eV), un 205 nm (6,05 eV) (sk. bultas attēlā 5.13(a)), kas rodas, Ce³⁺ ierosinātajam līmenim 5d¹ sašķēloties D₂ simetrijas kristāla laukā, kad Ce³⁺ jons YAG režģī aizvieto Y³⁺ jonu. Tādi paši ierosināšanas piķi var tikt izdalīti Ce³⁺ parastās emisijas spektrā nanopulveru paraugos, par spīti to zemajai intensitātei un

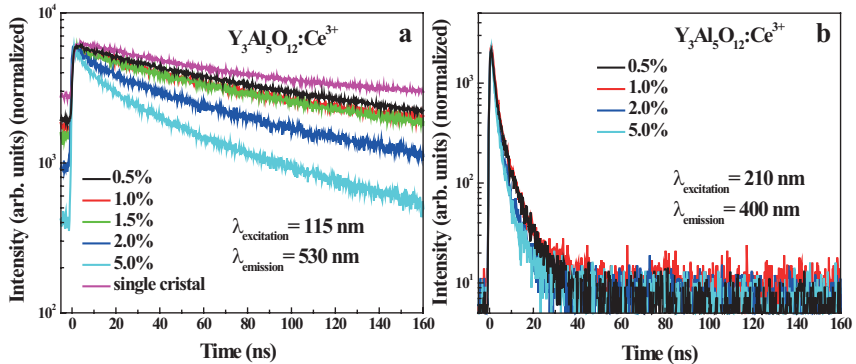
paplašināšanās pieaugumam. Papildus ierosināšanas joslām, kas radušās $4f-5d$ pāreju dēļ, spēcīga ierosināšana YAG:Ce monokristālā tiek novērota tieši zem YAG aizliegtās zonas enerģijas (8 eV). Skaidri redzams (attēls 5.13(a)), ka eksitonu ierosināšana nanokristāliskā paraugā ir ievērojami nomākta [165]. Ierosināšanas līknes pie enerģijām, kas lielākas par 8 eV ir identiskas gan nanokristāliem, gan nanopulveriem. Ce^{3+} intensitātes paaugstināšanās pie enerģijām, kas lielākas par 8 eV, tika izskaidrota ar Ce^{3+} centru tiešo ierosināšanu ar karstajiem elektroniem, kā arī ar elektronu ierosināšanas procesu daudzkārkšošanos [107].



Att. 5.13. Ierosināšanas spektri dzelteni zaļajai Ce^{3+} emisijai (2,3 eV) (a) un zilajai-UV (3,0 eV) (b) emisijai vienam no YAG:Ce nanokristāliskajiem paraugiem un ierosināšanas spektrs parastajai Ce^{3+} emisijai YAG:Ce monokristālā.

Ierosināšanas spektrs 400 nm emisijai iekļauj sevī spēcīgu galveno pīķi pie 210 nm (5,9 eV) ar labi izšķiramu plecu pie 240 nm (5,17 eV) un zemas enerģijas pīķi pie aptuveni 330 nm. Attēlā 5.13 redzamais rezultāts parāda, ka zilās-UV emisijas ierosināšanas spektrs nav salīdzināms ar parastās Ce^{3+} emisijas ierosināšanas joslām, kas novērotas gan monokristāliskajiem, gan nanokristāliskajiem paraugiem 4–8 eV spektra diapazonā. Tādēļ zilās-UV emisijas ierosināšanas spektrs nevar tikt izskaidrots vienkārši ar parasta Ce^{3+} jona $5d^1$ stāvokļa

šķelšanas kristāla laukā. Zilās-UV emisijas ierosināšanas spektrs parāda, ka šī emisija nevar tikt efektīvi ierosināta ar enerģiju, kas ir lielāka par YAG aizliegtās zonas enerģiju (8 eV); iespējams, ka notiek ļoti mazas efektivitātes enerģijas pārnese no YAG režģa uz emisijas centriem, kas atbilstīgi par zilo-UV emisijas joslu YAG:Ce nanokristālos.



Att. 5.14. Dzišanas kinētikas parastajai dzelteni zaļajai (a) un zilajai-UV (b) emisijai YAG:Ce nanokristālos ar dažādu Ce^{3+} koncentrāciju. Salīdzināšanai dotas dzišanas kinētikas parastajai dzelteni zaļās emisijas joslai monokristālā (a).

Emisijas dzišanas kinētikas gan parastajai dzelteni zaļajai, gan zilajai-UV emisijai parādītas attēlā 5.14. Dzišanas kinētika parastajai Ce^{3+} emisijai, kas novērojama monokristālā, ir pievienota salīdzināšanai attēlā 5.14(a). Ce^{3+} emisijai YAG monokristālā piemīt raksturīgs dzišanas laiks – aptuveni 80 ns. Novērotās dzišanas kinētikas nanokristālos ir straujākas, pateicoties bezizstarojuma relaksācijai, ko rada virsmas zudumu centri, kas vienmēr sastopami nanodaļiņas virsmā [46, 54, 91]. Palielinot Ce^{3+} koncentrāciju, palielinās arī Ce^{3+} jonu skaits pie nanodaļiņu virsmas, kur ietekme uz zudumu centriem ir liela. Aprakstot zilās-UV emisijas dzišanas kinētikas (attēls 5.14(b)), redzams, ka tās ir daudz straujākas nekā dzelteni zaļās: dzišanas laika konstante zilajai-UV emisijai var tikt novērtēta kā aptuveni 6–8 ns. Skaidri redzams, ka zilās-UV emisijas joslas kinētikām nav novērojama nozīmīga atkarība no Ce^{3+} koncentrācijas pētītajos nanokristālos.

Atšķirīgi ierosināšanas spektri un atšķirības emisijas dzišanas kinētikām dzelteni zaļajām un zilajām-UV joslām norāda, ka šīs emisijas rodas no atšķirīgiem emisijas centriem. Dzelteni zaļās emisijas avots ir acīmredzams – parasts Ce^{3+} jons, kas aizvieto Y^{3+} (Ce^{3+}_Y). Šī centra luminiscences īpašības nanokristāliskos paraugos var tikt aprakstītas un izskaidrotas analogiski makroskopiskam YAG:Ce.

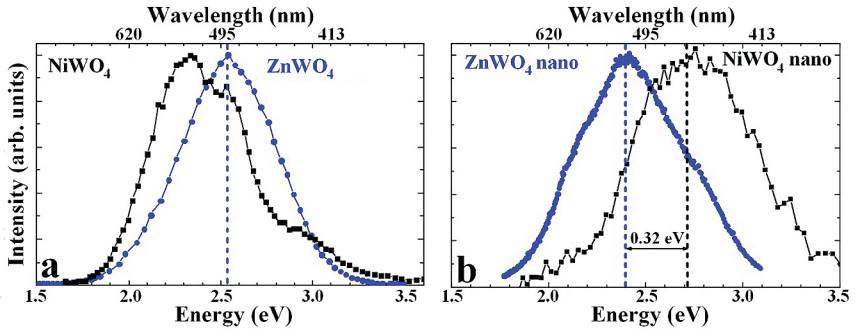
Ņemot vērā, ka rentgenstaru difrakcijas analīze (XRD) neatklāja nekādas atšķirības nanokristālu un makroskopiska YAG struktūrā [18, 166], uzskatām, ka

zilā-UV emisija rodas, pateicoties nanodaļiņu mazajam izmēram. Nanodaļiņas izmērs ir aptuveni 20 nm, un tas noteikti nevar radīt kvantu slazdošanas efektu pētītajos nanokristālos. Tomēr virsmas ietekme šāda izmēra nanodaļiņās krasi pieaug. Tādējādi šādās nanodaļiņās var pastāvēt ievērojams skaits specifisku centru, kas saistīti ar nanodaļiņas virsmu (vai atrodas virsmas tuvumā), un kas nav tipiski attiecīgajam makroizmēra materiālam. Turklāt, tā kā zilās-UV emisijas intensitāte ir ievērojami atkarīga no Ce^{3+} koncentrācijas (attēls 5.12(g-l)), uzskatām, ka centrs, kas atbild par zilo-UV emisiju ir Ce^{3+} jons, kas atrodas kādā specifiskā YAG režģa vietā. Makroskopiskā YAG:Ce šāda vieta Ce^{3+} jonam nebūtu raksturīga, jo zilā-UV emisija kristālā netika novērota ne pie viena ierosinājuma viļņa garuma (attēls 5.12(f,m)). Tiek piedāvāts izskaidrojums, ka bez jebkādas lādiņa kompensācijas jons var veiksmīgi ieņemt Al^{3+} vietu YAG režģī, izveidojot Ce^{3+}_{Al} centru. Ir zināms, ka Al^{3+} vietai YAG režģī tuvākajai apkārtni var būt divu tipu struktūra: tetraedrāla un oktaedrāla. Ja Ce^{3+} aizvieto Al^{3+} jonus, kas atrodas oktaedrālās pozīcijās, tā tuvākajā apkārtņē koordinācijas skaitlis pēc skābekļa ir 6, kamēr tetraedrālam Ce^{3+}_{Al} tas ir 4. Jebkurā gadījumā Ce^{3+}_{Al} jonam ir atšķirīga simetrija, jo parastam Ce^{3+}_Y jonam tuvākajai apkārtni koordinācijas skaitlis ir 12. Tas nozīmē, ka Ce^{3+}_{Al} un Ce^{3+}_Y centriem notiek pilnīgi atšķirīga 5d ierosinātā stāvokļa šķelšanās kristāla laukā. Tādējādi Ce^{3+}_{Al} un Ce^{3+}_Y centriem ir spektrāli atšķirīgas emisijas joslas – attiecīgi, zilā-UV un dzeltenī zaļā. Atšķirīgu ierosinātā stāvokļa šķelšanos kristāla laukā Ce^{3+}_{Al} un Ce^{3+}_Y centriem apstiprina arī to ierosināšanas spektri (attēls 5.13). Tas, ka YAG režģī eksistē divas neekvivalentas Al^{3+} vietas, nozīmē, ka nanokristālos, visticamāk, ir divu tipu Ce^{3+}_{Al} centri. Tas izskaidro neparasto zilās-UV emisijas joslas paplašināšanos.

Tā kā alumīnija un cērija jonu rādiusi ir dažādi (1,15 Å – Ce^{3+} un 0,675 Å – Al^{3+}), Ce^{3+}_{Al} veidošanās makroskopiskā YAG:Ce nav iespējama. Taču, pretstatā makroizmēra YAG:Ce, nanodaļiņām ir relatīvi liels virsmas laukums, kur salīdzinoši lielais Ce^{3+} jons var veiksmīgi aizpildīt Al^{3+} vietu uz nanodaļiņas virsmas. Ce^{3+}_{Al} centru rašanās saistību ar virsmu YAG:Ce nanokristālos apstiprina sekojošie fakti: a) zilās-UV emisijas intensitātes spēcīgā dzišana koncentrācijas dēļ (attēls 5.12(g-l)); b) zilās-UV emisijas neparasti straujās dzišanas kinētikas (attēls 5.14(b)). Patiešām, Ce^{3+} koncentrācijas palielināšana noved pie augstas Ce^{3+}_{Al} jonu koncentrācijas ierobežotā laukumā, radot labvēlīgus apstākļus bezizstarojuma krosrelaksācijas procesiem, kas izraisa zilās-UV emisijas joslas degradāciju (skatīt evolūciju attēlā 5.12(g-l)). Turklāt nanodaļiņas virsmā vienmēr pastāv kāds virsmas zudumu centru daudzums, kas būtiski palielina varbūtību, ka bezizstarojuma procesi saīsina emisijas dzišanas laiku. Acīmredzot virsmas zudumu centru ietekme ir spēcīgāka, ja luminiscences centri atrodas tuvāk nanodaļiņu virsmai. Tā kā zilās-UV emisijas dzišanas laiks ir daudz mazāks nekā dzeltenī zaļajai emisijai, var secināt, ka Ce^{3+}_{Al} centru veidošanās notiek uz virsmas vai tiešā nanodaļiņu virsmas tuvumā.

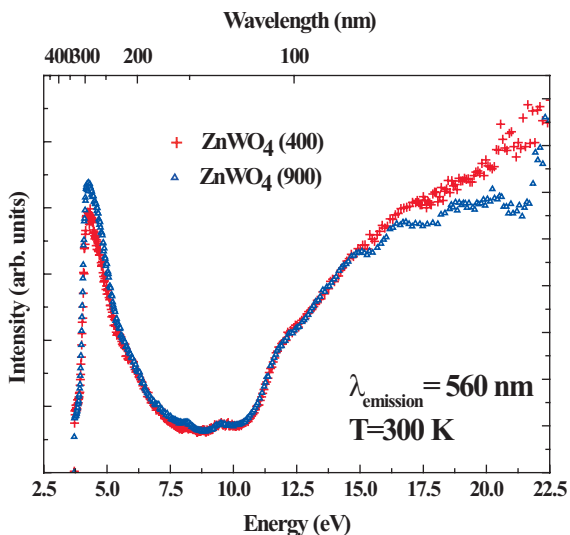
5.4. AWO_4 ($A=\text{Zn}, \text{Ni}$) luminiscence

Mikro un nanoizmēra ZnWO_4 un NiWO_4 luminiscences spektri reģistrēti pie 90 nm viļņa garuma ierosinājuma zemā temperatūrā un parādīti attēlā 5.15. Jāpievērš uzmanība tam, ka fotoluminiscences spektri attēlā 5.15 ir normēti uz joslas maksimumu un to intensitāti nav jāsalīdzina.



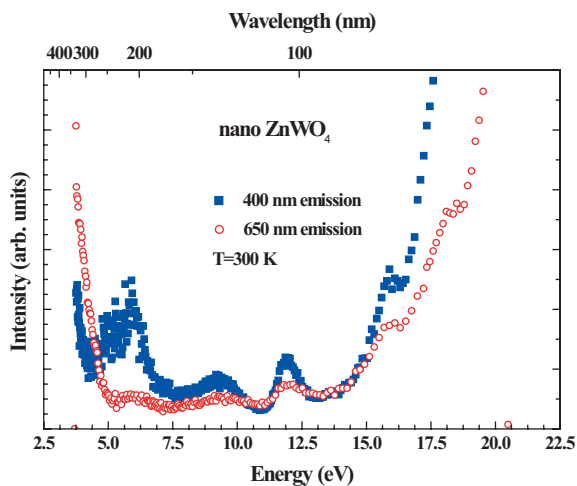
Att. 5.15. NiWO_4 un ZnWO_4 mikrokrīstālu luminiscences spektri (a).
 NiWO_4 un ZnWO_4 nanokrīstālu luminiscences spektri (b).
Visi spektri ierakstīti, paraugu ierosinot ar 90 nm viļņa garumu
zemā temperatūrā (10 K – ZnWO_4 un 80 K – NiWO_4).

ZnWO_4 pulveru fotoluminiscences spektra diapazons sniedzas no 1,5 eV līdz 3,5 eV un maksimālo intensitāti sasniedz pie aptuveni 2,5 eV. Joslas rašanās tiek piedēvēta izstarojuma elektronu pārejām $[\text{WO}_6]^{6-}$ molekulu kompleksos [114, 143]. Mikrokrīstāliska NiWO_4 luminiscences spektrs arī sniedzas no 1,5 eV līdz 3,5 eV, bet tā maksimums atrodas pie 2,25 eV ar plecu pie 2,5 eV. Neregulārā, asimetriskā mikrokrīstāliskā NiWO_4 emisijas joslas forma ir ļoti tuva iepriekš novērotajām joslām $\text{Zn}_c\text{Ni}_{1-c}\text{WO}_4$ cietos šķīdumos [159], pie tam $\text{Zn}_c\text{Ni}_{1-c}\text{WO}_4$ tika novērota emisijas josla arī pie 2,26 eV. Šādas joslas formas veidošanās var tikt attiecināta uz pašabsorbcijas efektu, t.i., optiskās absorbcijas modulāciju ar intensīvu iekšēju pāreju $\text{Ni}^{2+}(^3d_8)$ jonus no pamatstāvokļa $^3A_{2g}$ uz ierosinātu stāvokli 3T_1 [167]. Salīdzinot nanokrīstāliska ZnWO_4 un NiWO_4 luminiscences spektrus, ir redzams, ka nano- NiWO_4 luminiscences josla ir nobīdīta par 0,32 eV augstāku enerģiju virzienā, salīdzinot ar nano- ZnWO_4 , un atrodas pie 2,7 eV. Šāda zilā nobīde var tikt izskaidrota ar atšķirīgu WO_6 oktaedra relaksāciju divos volframātos, kas ir tieši pierādīts ar W L3-edge EXAFS datiem, kas aprakstīti [168].



Att. 5.16. Mikrokristāliska ZnWO_4 ierosināšanas spektri 560 nm emisijai istabas temperatūrā.

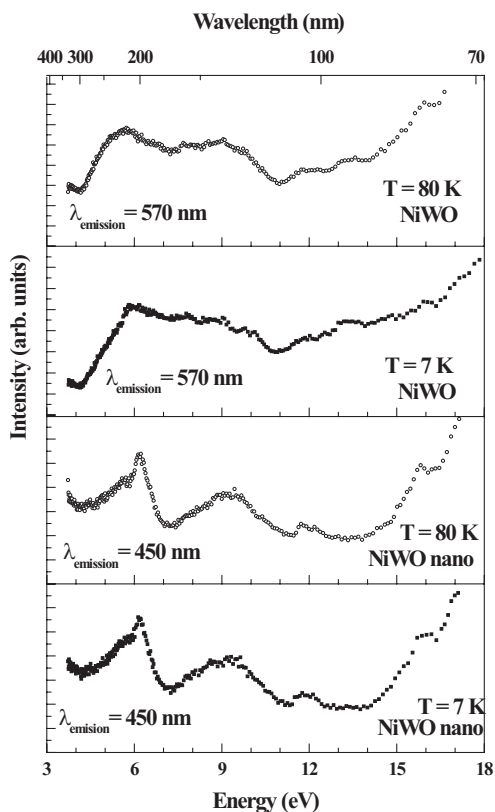
Mikrokristāliska ZnWO_4 (atkvēlināts 400 °C un 900 °C grādos) pašluminescences ierosināšanas spektri parādīti attēlā 5.16. Mikro ZnWO_4 ierosināšanas spektrs sastāv no spēcīgas joslas pie 4 eV, kam ir eksitonu ierosinājuma izcelsme. Abu ierosināšanas spektru intensitāte sāk pieaugt enerģiju apgabalā virs ~ 11 eV, jo sākas elektronu ierosināšanas daudzkārhošanās (MEE) process. Šajā procesā pietiekami “karstu” elektronu, kuru enerģija vairāk kā divas reizes pārsniedz aizliegtās zonas vērtību, neelastīgas izkliedes dēļ izveidojas sekundārais elektrona-cauruma (*electron-hole* ($e-h$)) pāris. Tālāka ierosināšanas enerģijas palielināšanās liek elektroniem no valences zonas zemākajiem līmeņiem sākt piedalīties MEE procesā. Kad fotona enerģija sasniedz ~ 17 eV, t.i. $\approx 2E_g + E_v$, kur $E_g \approx 4,6-4,9$ ir aizliegtās zonas enerģija un $E_v \approx 7,5$ eV ir ZnWO_4 valences zona; elektroni no valences zonas apakšas piedalās MEE procesā un ierosināšanas spektra intensitāte apsīkst. Mikro ZnWO_4 ierosināšanas spektra platās joslas pie 5–6 eV, 8–10 eV, 12 eV, 13,5 eV, 15 eV un 16 eV rodas vienelektrona pāreju no valences zonas augšas rezultātā.



Att. 5.17. Nanokristāliska ZnWO₄ ierosināšanas spektri 400 un 650 nm viļņa garuma emisijai istabas temperatūrā.

Nanokristāliska ZnWO₄ ierosināšanas spektri 400 un 650 nm emisijai parādīti attēlā 5.17 un ir tuvi mikrokristālisko paraugu spektriem. Tomēr eksitonu izcelsmes spēcīgā josla nanoizmēra ZnWO₄ ir nobīdīta uz mazākām enerģijām zem 4,0 eV. Piķu kopums pie 6, 9, 12 un 16 eV nano ZnWO₄ piedēvējams vienelektrona pārejām no valences zonas augšas uz kvazilokalizētiem stāvokļiem.

Mikro un nanokristāliska NiWO₄ ierosināšanas spektri noteikti pie 450 nm un parādīti attēlā 5.18. Mikrokristāliska NiWO₄ ierosināšanas spektri parāda nelielu atkarību no temperatūras apgabalā no 7 līdz 80 K režģa izplešanās dēļ. NiWO₄ un ZnWO₄ ierosināšanas spektru atšķirība izskaidrojama ar aptuveni 1 eV starpību starp aizliedzto zonu platumiem: $E_g = 3,6$ eV [142] – NiWO₄, bet $E_g = 4,6$ eV – ZnWO₄ [114]. Tā rezultātā spēcīgā eksitonu izcelsmes josla, kas skaidri saskatāma ZnWO₄ spektrā, nav novērojama pašreizējos NiWO₄ datos spektrometra diapazona izšķirtspējas dēļ – paredzams, ka eksitonu josla atradīsies zemāk par 3,7 eV.



Att. 5.18. Mikro un nanokristāliska NiWO₄ ierosināšanas spektri.

Nanokristāliska NiWO₄ ierosināšanas spektri, kas noteikti pie 450 nm viļņa garuma emisijas, ir tuvi mikrokristālisko paraugu spektriem. Līdzīgi ZnWO₄, platās joslas pie 5–6 eV, 8–10 eV, 12 eV, 13,5 eV un 16 eV veidojas, pateicoties vienelektrona pārejām no valences zonas augšas. Šīs pārejas ir pat vairāk izteiktas nano NiWO₄ gadījumā, iesaistīto elektronu stāvokļu kvazilokalizētās dabas dēļ. Šis pieņēmums par vienelektrona pārejām no valences zonas augšas uz kvazilokalizētiem stāvokļiem teorētiski pierādīts ar LCAO aprēķiniem avotā [133].

6. AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Atšķirībā no makroskopiskā analoga, efektīvā Tb^{3+} jonu luminiscences ierosināšana $LaPO_4:Ce,Tb$ nanokristālos VUV spektrālā diapazonā ir iespējama tikai pēc enerģijas pārnese no Ce^{3+} joniem.
2. Luminiscences, kā arī ierosmes spektru degradāciju VUV apgabalā nanoizmēra fosforos varētu skaidrot ar lādiņnesēju saķeršanu uz virsmas defektiem to termalizācijas procesā un sekojošo bezizstarojuma relaksāciju.
3. Galvenais cēlonis Eu^{3+} luminiscences intensitātes atjaunošanai ar YF_3 *core-shell* pārklātā nanokristāliskā $YVO_4:Eu$ ir izskaidrots ar stiprā konkurējošā relaksācijas kanāla (iekšējās emisijas) izslēgšanu, bet ne virsmas pasivācijas rezultātā.
4. Nanokristāliskā $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ novērota jauna zila-ultravioletās luminiscences josla. Tiek piedāvāts skaidrojums, ka Ce^{3+} joni, kas aizvieto Al^{3+} jonus, ir luminiscences izstarošanas centri zilajai-UV luminiscencei.
5. Nanoizmēra $ZnWO_4$ un $NiWO_4$ ierosināšanas spektros eksperimentāli noteiktas vairākas joslas. Ir pieņemts, ka joslas saistītas ar viena elektrona pāreju no valentās zonas augšējā stāvokļa uz kvazilokalizētu stāvokli vadītspējas zonā.

7. LITERATŪRAS SARAĶSTS

1. **H. A. Hoppe** Recent Development in the Field of Inorganic Phosphors. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 48, pp. 3572-3582
2. **M. Feneberg, M. Roppischer, N. Esser, C. Cobet, B. Neuschl, T. Meisch, K. Thonke, R. Goldhahn** Synchrotron-based photoluminescence excitation spectroscopy applied to investigate the valence band splittings in AlN and Al_{0.94}Ga_{0.06}N. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 99, pp. 021903
3. **K. Korthout, P. F. Smet, D. Poelman** Rare earth doped core-shell particles as phosphor for warm-white light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 98, pp. 261919
4. **V. Pankratov, V. Osinniy, A. Kotlov, A. Nylandsted Larsen, B. Bech Nielsen** Si nanocrystals embedded in SiO₂: Optical studies in the vacuum ultraviolet range. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, pp. 045308
5. **H. Goesmann, C. Feldmann** Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, pp. 1362-1395
6. **F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A.J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L. Martinez Maestro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. G. Sole, J. A. Capobianco** Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, pp. 3254-3258
7. **X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie** In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nature biotechnology*, 2004, vol. 22, pp. 969-976
8. **A. Zharkouskay, H. Lunsdorf, C. Feldmann** Ionic liquid-based synthesis of luminescent YVO₄: Eu and YVO₄:Eu@YF₃ nanocrystals. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, pp. 3936-3942
9. **C. Feldmann, T. Justel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt** Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. *Advanced Functional Materials*, 2003, vol. 13, pp. 511-516
10. **G. Zimmerer** SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation. *Radiation Measurements*, 2007, vol. 42, pp. 859
11. **T. Balasubramanian, B. N. Jensen, S. Urpelainen, B. Sommarin, U. Johansson, M. Huttula, R. Sankari, E. Nömmiste, S. Aksela, H. Aksela, R. Nyholm** The Normal Incidence Monochromator Beamline I3 on MAX III. *AIP Conference Proceeding*, 2010, vol. 1234, pp. 661
12. **G. Buehler, C. Feldmann** Microwave-Assisted Synthesis of Luminescent LaPO₄:Ce, Tb Nanocrystals in Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, vol. 45, pp. 4864-4867
13. **W. van Schaik, S. Lizzo, W. Smit, G. Blasse** Influence of Impurities on the Luminescence Quantum Efficiency of (La, Ce, Tb) PO₄. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, vol. 140, pp. 216-222
14. **B. M. J. Smets** Phosphors Based on Rare-Earths, A New Era in Fluorescent Lighting. *Materials Chemistry and Physics*, 1987, vol. 16, pp. 283-299
15. **G. Blasse, B. C. Grabmaier** *Luminescent Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
16. **W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto** *Phosphor Handbook 2nd Edition*. Boca-Raton: CRC Press, 1999.
17. **P. Mazur, D. Hreniak, J. Niittykoski, W. Strek, J. Holsa** Formation of Nanostructured Tb³⁺-doped Yttrium Aluminium Garnets by the Glycol Route. *Materials Science-Poland*, 2005, vol. 23, pp. 261-268

18. **R. Fedyk, D. Hreniak, W. Lojkowski, W. Strek, H. Matysiak, E. Grzanka, S. Gierlotka, P. Mazur** Method of Preparation and Structural Properties of Transparent YAG Nanoceramics. *Optical Materials*, 2007, vol. 29, pp. 1252-1257
19. **G. Huang, Y. Zhu** Synthesis and photocatalytic performance of ZnWO₄ catalyst. *Materials Science and Engineering B*, 2007, vol. 139, pp. 201-208
20. **A. Kalinko, A. Kuzmin** Raman and photoluminescence spectroscopy of zinc tungstate powders. *Journal of Luminescence*, 2009, vol. 129, pp. 1144-1147
21. **A. Kalinko, A. Kuzmin** Static and dynamic structure of ZnWO₄ nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, pp. 2595-2599
22. **K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park** *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
23. **G. H. Dieke, H. M. Crosswhite** The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Optics*, 1963, vol. 2, pp. 675-686
24. **N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki** Green-luminescent (La,Ce)PO₄:Tb phosphor for small size fluorescent lamps. *Journal of Luminescence*, 1991, vol. 48-49, pp. 893-897
25. **T. Norby, N. Christiansen** Proton conduction in Ca- and Sr- substituted LaPO₄. *Solid State Ionics*, 1995, vol. 77, pp. 240-243
26. **Y. Hikichi, T. Ota, K. Daimon, T. Hattori, M. Mizuno** Thermal, mechanical, and chemical properties of sintered xenotime-type RPO₄ (R = Y, Er, Yb, or Lu). *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, vol. 81, pp. 2216-2218
27. **Y. Fang, A. Xu, R. Song, H. Zhang, L. You, J. C. Yu, H. Liu** Systematic synthesis and characterization of single-crystal lanthanide orthophosphate nanowires. *Journal of American Chemical Society*, 2003, vol. 125, pp. 16025-16034
28. **S.-H. Kim, Z. Y. Fu, K. Niihara, S. W. Lee** Effects of monazite-type LaPO₄ and powder processing on the mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia composites. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2011, vol. 12, pp. 240-246
29. **P. V. Ananthapadmanabhan, K. P. Sreekumar, T. K. Thiyagarajan, R. U. Satpute, K. Krishnan, N. K. Kulkarni, T. R. G. Kutty** Plasma spheroidization and high temperature stability of lanthanum phosphate and its compatibility with molten uranium. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 113, pp. 417-421
30. **P. Savchyn, I. Karbovnyk, V. Vistovskyy, A. Voloshinovskii, V. Pankratov, M. C. Guidi, O. Mirri, M. Riabtseva, N. Mitina, A. Zaichenko, A. I. Popov** Vibrational properties of LaPO₄ nanoparticles in mid- and far-infrared domain. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, pp. 124309-1-124309-6
31. **V. Pankratov, A. I. Popov, A. Kotlov, C. Feldmann** Luminescence of nano- and macrosized LaPO₄:Ce,Tb excited by synchrotron radiation. *Optical Materials*, 2011, vol. 33, pp. 1102-1105
32. **M. T. Schatzmann, M.L. Mecartney, P.E.D. Morgan** Synthesis of monoclinic monazite, LaPO₄, by direct precipitation. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 5720-5722
33. **E. Nakazawa, F. Shiga** Vacuum ultraviolet luminescence-excitation spectra of RPO₄:Eu³⁺ (R=Y, La, Gd and Lu). *Journal of Luminescence*, 1977, vol. 15, pp. 255-259
34. **U. Sasum, M. Kloss, A. Rohmann, L. Schwarz, D. Haberland** Optical properties of some rare earth and alkaline rare earth orthophosphates. *Journal of Luminescence*, 1997, vol. 72-74, pp. 257-259
35. **T. S. Malyy, V. V. Vistovskyy, Z. A. Khapko, A. S. Pushak, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii** Recombination luminescence of LaPO₄-Eu and LaPO₄-Pr nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, pp. 224305-224305-7
36. **C. Babelot** *Monazite-type ceramics for conditioning of minor actinides: structural characterization and properties*. Jülich Forschungszentrum, 2012.
37. **M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid** Hydrothermal synthesis and photoluminescence of the monophosphate LaPO₄:Eu(5%). *Journal of Luminescence*, 2008, vol. 128, pp. 1777-1782

38. **D. Men, M. L. Mecartney** Superplasticity and machinability in a four-phase ceramic. *Materials Research Bulletin* 47, 2012, vol. 47, pp. 1925-1931
39. **B. Narasimha, R. N. P. Choudhary, K.V. Rao** Dielectric properties of LaPO₄ ceramics. *Journal of Materials Science*, 1988, vol. 23, pp. 1416-1418
40. **Y. Hikichi, T. Nomura** Melting temperatures of monazite and xenotime. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, vol. 70, pp. C-252-C-253
41. **X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stroefer** Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, pp. 1-10
42. **P. E. D. Morgan, D. B. Marshall, R. M. Housley** High temperature stability of monazite-alumina composites. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, vol. 195, pp. 215-222
43. **N. Saltmarsh, G. A. Kumar, M. Kailasnath, V. Shenoy, C. Santhosh, D. K. Sardar** Spectroscopic characterizations of Er doped LaPO₄ submicron phosphors prepared by homogeneous precipitation method. *Optical Materials*, 2016, vol. 53, pp. 24-29
44. **K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase** Liquid-phase synthesis of colloids and redispersible powders of strongly luminescing LaPO₄:Ce,Tb nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, vol. 40, pp. 573-576
45. **S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H.U. Gudel** Blue, green, and red upconversion emission from lanthanide-doped LuPO₄ and YbPO₄ nanocrystals in a transparent colloidal solution. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, vol. 42, pp. 3179-3182
46. **K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase** Liquid-phase of doped nanoparticles: colloids of luminescing LaPO₄:Eu and CePO₄:Tb particles with a narrow particle size distribution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 2824-2828
47. **C. W. Struck** *Short luminescence delay time phosphors.* (1963)
48. **B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, A. H. Brivanlou, A. Libhaber** In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science*, 2002, vol. 298, pp. 1759-1762
49. **T. Pellegrino, S. Kuder, T. Liedl, A. Munoz Javier, L. Manna, W. Parak** On the development of colloidal nanoparticles towards multifunctional structures and their possible use for biological application. *Small*, 2005, vol. 1, pp. 48-63
50. **C. R. Patra, R. Bhattacharya, S. Patra, S. Basu, P. Mukherjee, D. Mukhopadhyay** Inorganic phosphate nanorods are a novel fluorescent label in cell biology. *Journal of Nanobiotechnology*, 2006, vol. 4, pp. 11
51. **J. C. Bourcet, F. K. Fong** Quantum efficiency of diffusion limited energy transfer in La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO₄. *Journal of Chemical Physics*, 1974, vol. 60, pp. 34-39
52. **P. Meunier-Beillard, B. Moine, C. Dujardin, X. Cieren, C. Pedrini, D. Huguenin, V. Arachambault** Excitation trapping in LaPO₄ doped with trivalent cerium and/or terbium ions. *Radiation Effects and Defects In Solids*, 1999, vol. 150, pp. 47-52
53. **J. M. P. J. Versteegen, J. L. Sommerdijk, J. G. Verriet** Cerium and terbium luminescence in LaMgAl₁₁O₁₉. *Journal of Luminescence*, 1973, vol. 6, pp. 425-431
54. **V. Pankratov, A. I. Popov, S. A. Chernov, A. Zharkouskaya, C. Feldmann** Mechanism for energy transfer processes between Ce³⁺ and Tb³⁺ in LaPO₄:Ce,Tb nanocrystals by time-resolved luminescence. *Physica Status Solidi (b)*, 2010, vol. 247, pp. 2252-2257
55. **M. Yu, J. Lin, J. Fu, Y. C. Han** Sol-gel fabrication, patterning and photoluminescent properties of LaPO₄:Ce³⁺,Tb³⁺ nanocrystalline thin films. *Chemical Physics Letters*, 2003, vol. 371, pp. 178-183
56. **G. Stryganyuk, D. M. Trots, A. Voloshinovskii, T. Shalapska, V. Zakordonskiy, V. Vistovsky, M. Pidzyrailo, G. Zimmerer** Luminescence of Ce³⁺ doped LaPO₄ nanophosphors upon Ce³⁺ 4f-5d and band-to-band excitation. *Journal of Luminescence*, 2008, vol. 128, pp. 355-360
57. **M.V. Jacob, J. Mazierska, J. Krupka** Dielectric Properties of Yttrium Vanadate Crystals from 15 K to 295 K. *Journal of Electroceramics*, 2005, vol. 15, pp. 237-241

58. **L. G. De Shazer, S. C. Rand, B. A. Wechsler** *Handbook of Laser Science and Technology*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1987.
59. **M. V. Jacob, J. Mazierska, J. Krupka, D. Ledenyov, S. Takeuchi** Microwave properties of yttrium vanadate crystals at cryogenic temperatures. *In: ICMAT 2003*, Singapore, 2003.
60. **Y. Sato, T. Taira** The studies of thermal conductivity in $GdVO_4$, YVO_4 , and $Y_3Al_5O_{12}$ measured by quasi-one-dimensional flash method. *Optics Express*, 2006, vol. 14, pp. 10529
61. **H. S. Shi, G. Zhang, H. Y. Shen** Measurement of principal refractive indices and the thermal refractive index coefficients of yttrium vanadate. *Journal of Synthetic Crystals*, 2001, vol. 30, pp. 85-88
62. **S. Obregon, G. Colon** Water splitting performance of Er^{3+} -doped YVO_4 prepared from a layered $K_3V_5O_{14}$ precursor. *The Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 262, pp. 29-33
63. **G. Herrera, J. Jimenez-Mier, R. G. Wilks, A. Moewes, W. Yang, J. Denlinger** Excited states in yttrium orthovanadate YVO_4 measured by soft X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, pp. 6437-6444
64. **A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot** *The sol-gel gateway future article*. [tiešsaiste.]: The sol-gel gateway, 2010 [atsauce: 01.2015]. Pieejams: solger.com/articles/Sept00/Huignard.htm
65. **K. Riwozki, M. Haase** Colloidal $YVO_4:Eu$ and $Y_{0.95}V_{0.05}O_4:Eu$ nanoparticles: luminescence and energy transfer processes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, pp. 12709
66. **V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko, A. G. Yalg, E. V. Pestryakov, V. E. Kisel, V. G. Scherbitsky, N. V. Kuleshov** Doped YVO_4 crystals growing, properties and application. *Function Materials*, 2005, vol. 12, pp. 755-757
67. **R. P. Rao, D. J. Devine** Re-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications. *Journal of Luminescence*, 2000, vol. 87-89, pp. 1260-1263
68. **A. K. Levine, F. C. Palilla** A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor ($YVO_4:Eu$) for color television. *Applied Physics Letters*, 1964, vol. 5, pp. 118-120
69. **A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot** Synthesis and luminescence properties of colloidal $YVO_4:Eu$ phosphors. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, pp. 1090-1094
70. **A. Bril, W. L. Wanmaker, J. Broos** Photoluminescent Properties of Some Europium-Activated Gadolinium and Yttrium Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, vol. 43, pp. 311
71. **L. R. Singh, R. S. Ningthoujam** Critical view on energy transfer, site symmetry, improvement in luminescence of Eu^{3+} , Dy^{3+} doped YVO_4 by core-shell formation. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 107, pp. 104304-104306
72. **C. Hsu, R. C. Powell** Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals. *Journal of Luminescence*, 1975, vol. 10, pp. 273-293
73. **E. D. Reed, Jr. Warren Moos, H. Warren Moos** Nonthermalization and large variation in multiphonon relaxation rate among rare-earth-ion stark levels. *Physical Review B*, 1973, vol. 8, pp. 988
74. **C. P. Frank, L. Albert, R. Maija** Synthesis and luminescent properties of $LaVO_4:Re$ nanocrystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 1965, vol. 112, pp. 776-781
75. **U. Rambabu, D. P. Amalnerkar, B. B. Kale, S. Buddhudu** Fluorescence spectra of Eu^{3+} -doped $LnVO_4$ ($Ln=La$ and Y) powder phosphors. *Materials Research Bulletin*, 2000, vol. 35, pp. 929-936
76. **K. Riwozki, M. Haase** Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: $YVO_4:Ln$ ($Ln = Eu, Sm, Dy$). *The Journal of Physics Chemistry B*, 1998, vol. 102, pp. 10129-10135
77. **W. Xu, Y. Wang, X. Bai, B. Dong, Q. Liu, J. Chen, H. Song** Controllable synthesis and size-dependent luminescent properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ nanospheres and microspheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, pp. 14018-14024

78. **G. E. Venikouas, R. C. Powell** Laser time-resolved spectroscopy: investigation of energy transfer in Eu^{3+} and Er^{3+} doped YVO_4 . *Journal of Luminescence*, 1978, vol. 16, pp. 29-45
79. **K. H. Jang, W. K. Sung, E. S. Kim, L. Shi, J. H. Jeong, H. J. Seo** Time-resolved luminescence spectroscopy of a $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thin film. *Journal of Luminescence*, 2009, vol. 129, pp. 1853-1856
80. **C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters** Polarized spectra and crystal-field parameters of Eu^{3+} in YVO_4 . *Physical Review*, 1967, vol. 155, pp. 178-187
81. **M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, Y. C. Han** Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) phosphor films via sol-gel soft lithography. *Chemistry of Materials*, 2002, vol. 14, pp. 2224-2231
82. **B. K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, S. Ramaprabhu, S.-S. Yi, J.-H. Jeong** Enhanced red emission from $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nano phosphors prepared by simple co-precipitation method. *Electronic Materials Letters*, 2011, vol. 7, pp. 161-165
83. **J. D. French, J. Zhao, M. P. Harmer, H. M. Chan, G. A. Miller** Creep of duplex microstructures. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, vol. 77, pp. 2857-2865
84. **M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch** Low temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) and Ce-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ via different sol-gel methods. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, vol. 9, pp. 5719-20
85. **I. Shoji, S. Kurimura, Y. Sato, T. Taira, A. Ikesue, K. Yoshida** Optical properties and laser characteristics of highly Nd^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2000, vol. 77, pp. 939-941
86. **C. Park, S. Park, B. Yu, H. Bae, C. Kim, C. Pyun, G. Hong** VUV excitation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ phosphor prepared by a sol-gel process. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, vol. 19, pp. 335-338
87. **Crystran. Optical Materials. Yttrium Aluminium Garnet.** [tiešsaiste.]: Crystran, 2012 [atsauce: July, 2016]. Pieejams: <http://www.crystran.co.uk/optical-materials/yttrium-aluminium-garnet-yag>
88. **S. Kostić, Z. Ž. Lazarevića, V. Radojević, A. Milutinović, M. Romčević, N. Ž. Romčević, A. Valčić** Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals. *Materials Research Bulletin*, 2015, vol. 63, pp. 80-87
89. **W. Schumann** *Minerals of the world*. New York: Sterling Publishing Co., Inc, 2007.
90. **D. E. Zelmon, D. L. Small, R. Page** Refractive-index measurements of undoped yttrium aluminum garnet from 0.4 to 5.0 μm . *Applied Optics*, 1998, vol. 37, pp. 4933-4935
91. **V. Pankratov, D. Millers, L. Grigorjeva, T. Chudoba** Luminescence of cerium doped YAG nanopowders. *Radiation Measurements*, 2007, vol. 42, pp. 679-682
92. **F. S. Galasso** *Structure and properties of inorganic solids*. Oxford: Pergamon Press, 1970.
93. **G. Blasse, A. Bril** A new phosphor for lying-spot cathode-ray tubes for color televisions. *Applied Physics Letters*, 1967, vol. 11, pp. 53-54
94. **W. Moses, S. Derenzo** Scintillators for positron emission tomography. *In: SCINT'95*, Delft, The Netherlands, 1996. pp. 9-16
95. **A. Del Guerra, F. de Notaristefani, G. Di Domenico, M. Giganti, R. Pani, A. Piffanelli, A. Turra, G. Zavattini** Use of a YAP:Ce matrix coupled to a position-sensitive photomultiplier for high resolution positron emission tomography. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1996, vol. 43, pp. 1958-1962
96. **C. H. Jorgensen, R. Pappalardo, E. Rittershaus** Reflection spectra of lanthanides in cubic oxides containing titanium (IV), zirconium (IV), indium (III), tin (IV), cerium (IV), and thallium (III). *Zeitschrift fur Naturforschung A*, 1965, vol. 20, pp. 54
97. **P. A. Tanner, L. Fu, L. Ning, B.-M. Cheng, M. G. Brik** Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of YAG: Ce^{3+} nanocrystals: reassignment of Ce^{3+} energy levels. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, pp. 216213

98. T. Yanagida, H. Takahashi, T. Ito, D. Kasama, T. Enoto, M. Sato, Sh. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta, T. Ito Evaluation of properties of YAG (Ce) ceramic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2005, vol. 52, pp. 1836
99. D. Haranath, H. Chander, P. Sharma, S. Singh Enhanced luminescence of $Y_3Al_5O_{12}:-Ce^{3+}$ nanophosphors for white light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, pp. 173118-173118-3
100. G. J. Zhao, X. H. Zeng, S. M. Zhou, J. Xu, Y. L. Tian, W. X. Huang Growth defects in Czochralski-grown Ce:YAlO₃ scintillation crystals. *Physica Status Solidi (a)*, 2003, vol. 199, pp. 186-191
101. W.J. Miniscalco, J.M. Pellegrino, W. M. Yen Measurements of excited-state absorption in Ce³⁺:YAG. *Journal of Applied Physics*, 1978, vol. 49, pp. 6109-6111
102. T. Tomiki, T. Kohatsu, H. Shimabukuro, Y. Ganaha Ce³⁺ centers in Y₃Al₅O₁₂ (YAG) single crystals. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1992, vol. 61, pp. 2382
103. G. Blasse, A. Brill Investigation of some Ce³⁺-activated phosphors. *Journal of Chemical Physics*, 1967, vol. 47, pp. 5139
104. R. R. Jacobs, W. F. Krupke, M. J. Weber Measurements of excited-state-absorption loss for Ce in Y₃Al₅O₁₂ and implications for tunable 5d-4f rare-earth lasers. *Applied Physics Letters*, 1978, vol. 33, pp. 410
105. V. Murk, A. Kuznetsov, B. Namozov, K. Ismailov Relaxation of electronic excitations in YAG and YAP crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1994, vol. 91, pp. 327-330
106. V. Murk, N. Yaroshevich Exciton and recombination processes in YAG crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1995, vol. 7, pp. 5857-5865
107. M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, G. Zimmerer Investigation of luminescence properties of pure and Ce³⁺ Doped Y₃Al₅O₁₂ crystals using VUV radiation. *In: Physics and Chemistry of Luminescent Materials, The Electrochemical Society Proceedings Series* (Ronda C., Shea, ed.), Pennington, vol. PV 99-40, 2000. pp. 113-122
108. V. Babin, K. Blazek, A. Krasnikov, K. Nejezchleb, M. Nikl, T. Savikhina, S. Zazubovich Luminescence of undoped LuAG and YAG crystals. *Physica Status Solidi (c)*, 2005, vol. 2, pp. 97-100
109. N. S. Roose, N.A. Anisimov Электронные возбуждения ионных кристаллов. *Trydy Insituta Fiziki Akademii Nauk EstSS*, 1975, vol. 44, pp. 163
110. A. I. Kuznetsov, V. N. Abramov, V. V. Murk, B. R. Namosov States of the self-trapped excitons in complex oxides. *Soviet Physics – Solid State*, 1991, vol. 33, pp. 2000-2004
111. S. Derenzo, W. Moses Experimental efforts and results in finding new heavy scintillators. *In: Crystal 2000*, 2000. pp. 125-135
112. A. A. Kaminskii *Laser crystal*. New York: Springer-Verlag, 1981.
113. H. Wang, F. D. Medina, Y. D. Zhou, Q. N. Zhang Temperature dependence of the polarized Raman spectra of ZnWO₄ single crystals. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, pp. 10356-10362
114. V. N. Kolobanov, I. A. Kamenskikh, V. V. Mikhailin, I. N. Shpinkov, D.A. Spassky, B. I. Zadneprovky, L. I. Potkin, G. Zimmerer Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*, 2002, vol. 486, pp. 496-503
115. J. Hulliger, A.A. Kaminskii, H.J. Eichler Molecular Inorganic, Organic Crystalline, and Glassy Materials for Raman Laser Converters. *Advanced Functional Materials*, 2001, vol. 11, pp. 243-250
116. S. V. Prasad, N. T. McDevitt, J. S. Zabinski Tribology of tungsten disulfide–nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500°C. *Wear*, vol. 237, pp. 186-196

117. **Z. Lou, J. Hao, M. Cocivera** Luminescence of ZnWO₄ and CdWO₄ thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Luminescence*, 2002, vol. 99, pp. 349-354
118. **J. G. Rushbrooke, R. E. Anso** Optical fiber readout and performance of small scintillating crystals for a fine-grained gamma detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 1989, vol. 280, pp. 83-90
119. **H. Grassmann, H. G. Moser, E. Lorenz** Scintillation properties of ZnWO₄. *Journal of Luminescence*, 1985, vol. 33, pp. 109
120. **Z. Tang, X. Li, J. Yang, J. Yu, J. Wang, Z. Tang** Mixed potential hydrogen sensor using ZnWO₄ sensing electrode. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 2014, vol. 195, pp. 520-525
121. **D. He, X. Zhang, T. Xie, J. Zhai, H. Li, L. Chen, L. Peng, Y. Zhang, T. Jiang** Studies of photo-induced charge transfer properties of ZnWO₄ photocatalyst. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 2327-2331
122. **M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, Z. Rezvani, K. Adib, M. R. Ganjali** Facile Synthesis Optimization and Structure Characterization of Zinc Tungstate Nanoparticles. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, vol. 30, pp. 819-827
123. **R.A. Diaz-Real, R. S. Mann, I. S. Samb** Hydrotreatment of Athabasca bitumen derived gas oil over nickel-molybdenum, nickel-tungsten, and cobalt-molybdenum catalysts. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 1993, vol. 32, pp. 1354-1358
124. **A. K. Bhattacharya, R. G. Biswas, A. Hartridge** Environment sensitive impedance spectroscopy and dc conductivity measurements on NiWO₄. *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, pp. 353-356
125. **V. Dusastre, D. E. Williams** Selectivity and composition dependence of response of wolframite-based gas-sensitive resistors (MWO₄)_x([Sn-Ti]O₂)_{1-x} (0<x<1; M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Journal of Materials Chemistry*, 1999, vol. 9, pp. 965-971
126. **P. K. Pandey, N. S. Bhav**, **R. B. Kharat** Structural, optical, electrical and photovoltaic electrochemical characterization of spray deposited NiWO₄ thin films. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, pp. 4659-4664
127. **J. M. F. A. L. M. de Oliveira, M. R. S. Silva, S. C. de Souza, F.T.G. Vieira, E. Longo, A. G. Souza** Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO₄ and ZnWO₄. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, vol. 97, pp. 167-172
128. **R. C. Pullar, S. Farrah, N. McN. Alford** MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 1059-1063
129. **A. Kuzmin, J. Purans, R. Kalendarev, D. Pailharey, Y. Mathey** XAS, XRD, AFM and Raman studies of nickel tungstate electrochromic thin films. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, pp. 2233-2236
130. **A. W. Sleight** Accurate cell dimensions for ABO₄ molybdates and tungstates. *Acta Crystallographica Section B*, 1972, vol. 28, pp. 2899-2902
131. **R. O. Keeling** The structure of NiWO₄. *Acta Crystallographica*, 1957, vol. 10, pp. 209-213
132. **A. Kuzmin, J. Purans** Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO₄ crystals of scheelite and wolframite types. *Radiation Measurements*, 2001, vol. 33, pp. 583-589
133. **A. Kuzmin, A. Kalinko, R. A. Evarestov** First-principles LCAO study of phonons in NiWO₄. *Central European Journal of Physics*, 2011, vol. 9, pp. 502-509
134. **H. Weitzel** Kristallstrukturverfeinerung von wolframiten und columbiten. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 1976, vol. 144, pp. 238-258
135. **F. Cappella, R. Bernabei, P. Belli, V. Caracciolo, R. Cerulli, F. A. Danevich, A. d'Angelo, A. Di Marco, A. Incichitti, D.V. Poda, V.I. Tretyak** On the potentiality of the ZnWO₄ anisotropic detectors to measure the directionality of Dark Matter. *The European Physical Journal C*, 2013, vol. 73, pp. 2276
136. **G. D. Rieck** *Tungsten and Its Compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1967.

137. **M. Globus, B. Grinyov, J.K. Kim** *Inorganic scintillators for modern and traditional applications*. Kharkiv: Institute for Single Crystals, 2005.
138. **Ch. S. Lim** Preparation and characterization of ZnWO_4 nanocrystallines and single crystals. *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 2010, vol. 20, pp. 197-201
139. **P. A. Popov, S. A. Skrobov, A. V. Matovnikov, N. V. Mitroshenkov, V. N. Shlegel, Yu. A. Borovlev** Thermal Conductivity and Heat Capacity of a ZnWO_4 Crystal. *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, pp. 853-856
140. **C. R. Ronda, A.M. Srivastava** *Scintillators*. In: *Luminescence: From Theory to Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KaA, Weinheim, Germany (2007)
141. **V. B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller, M.S. Mykhaylyk, D. Wahl** Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 97, p.083523
142. **T. Ejima, T. Banse, H. Takatsuka, Y. Kondo, M. Ishino, N. Kimura, M. Watanabe, I. Matsubara** Microscopic optical and photoelectron measurements of MWO_4 (M=Mn, Fe, and Ni). *Journal of Luminescence*, 2006, vol. 119-120, pp. 59-63
143. **V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, V. A. Nefedov, B. I. Zadneprovski** Energy transfer in ZnWO_4 and CdWO_4 scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, vol. 486, pp. 395-398
144. **N. R. Krutyak, V. V. Mikhailik, A. N. Vasil'ev, D. A. Spassky, I. A. Tupitsyna, A. M. Dubovik, E. N. Galashov, V. N. Shlegel, A. N. Belsky** The features of energy transfer centers in ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$. *Journal of Luminescence*, 2013, vol. 144, pp. 105-111
145. **S. Chernov, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Watterich** Luminescence spectra and decay kinetics in ZnWO_4 and CdWO_4 crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 2004, vol. 241, pp. 1945-1948
146. **A. Fujimori, F. Minami** Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds. *Physical Review B*, 1984, vol. 30, pp. 957
147. **L. Grigorjeva, D. Millers, S. Chernov, V. Pankratov, A. Watterich** Luminescence and transient absorption in ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4\text{-Fe}$ crystals. *Radiation Measurements*, 2001, vol. 33, pp. 137-142
148. **S. B. Mikhrin, A. N. Mishin, A. S. Potapov, P. A. Rodnyi, A. S. Voloshinovskii** X-ray excited luminescence of some molybdates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2002, vol. 486, pp. 295-297
149. **A. B. Oosterhout** An ab initio calculation on the WO_6^{6-} octahedron with an application to its luminescence. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, vol. 67, pp. 2412-2418
150. **A. E. Ovechkin, V. D. Ryzhikov, G. Tamulaitis, A. Zukauskas** Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 Crystals. *Physica Status Solidi A*, 1987, vol. 103, pp. 285-290
151. **S. M. M. Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H. N. M. Ekramul Mahmud, M. Noh Daud** Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO_4 ; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method. *Chemistry Central Journal*, 2013, vol. 7, pp. 80
152. **A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello** Structural, magnetic, and optical properties of nickel oxide supported on eta.- and gamma.-aluminas. *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, vol. 75, pp. 1044-1050
153. **M. H. F. Lenglet, J. Durr, M. H. Tuilier** Investigation of the chemical bonding in $3d^8$ nickel(II) charge transfer insulators (NiO, oxide spinels) from ligand-field spectroscopy, Ni 2p XPS and X-ray absorption spectroscopy. *Solid State Communications*, 1977, vol. 104, pp. 793-798
154. **G. Blasse** Classical phosphors: A Pandora's box. *Journal of Luminescence*, 1997, vol. 72-74, pp. 129-134
155. **M. J. J. Lammers, G. Blasse, D. S. Robertson** The luminescence of cadmium tungstate (CdWO_4). *Physica Status Solidi (a)*, 1981, vol. 63, pp. 569-572

156. **L. Grigorjeva, R. Deych, D. Millers, S. Chernov** Time-resolved luminescence and absorption in CdWO_4 . *Radiation Measurements*, 1998, vol. 29, pp. 267-271
157. **D. Millers, S. Chernov, L. Grigorjeva, V. Pankratov** The energy transfer to the luminescence centers in PbWO_4 . *Radiation Measurements*, 1998, vol. 29, pp. 263-266
158. **A. Kuzmanoski, V. Pankratov, C. Feldmann** Microwave-assisted ionic-liquid-based synthesis of highly crystalline $\text{CaMoO}_4\text{:RE}^{3+}$ (RE = Tb, Sm, Eu) and $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles. *Solid State Sciences*, 2015, vol. 41, pp. 56-62
159. **A. Kalinko, A. Kotlov, A. Kuzmin, V. Pankratov, A.I. Popov, L. Shirmane** Electronic excitations in ZnWO_4 and $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ ($x=0.1-0.9$) using VUV synchrotron radiation. *Central European Journal of Physics*, 2011, vol. 9, pp. 432-437
160. **V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, H. M. Yochum** Intrinsic luminescence and energy transfer processes in pure and doped YVO_4 crystals. *Physica Status Solidi*, 2007, vol. 4, pp. 801-804
161. **V. Pankratov, M. Kirm, H. von Seggern** Intrinsic luminescence in yttrium trifluoride. *Journal of Luminescence*, 2005, vol. 113, pp. 143-150
162. **W. Ryba-Romanowski, S. Golab, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, T. Lukasiewicz** Anti-Stokes emission in undoped YVO_4 . *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 80, pp. 1183
163. **V. Pankratov, D. Millers, L. Grigorjeva, W. Lojkowski, A. Kareiva** Time-resolved luminescence of nanocrystalline inorganic complex oxides. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 93, pp. 012037
164. **F. A. Kroger, J. Bakker** Luminescence of cerium compounds. *Physica*, 1941, vol. 8, pp. 628
165. **V. Pankratov, L. Grigorjeva, S. Chernov, T. Chudoba, W. Lojkowski** Luminescence properties and energy transfer processes in nanosized cerium doped YAG. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, vol. 55, pp. 1509
166. **R. Pazik, P. Gluchowski, D. Hreniak, W. Strek, M. Ros, R. Fedyk, W. Lojkowski** Fabrication and luminescence studies of $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent nanoceramic. *Optical Materials*, vol. 30, pp. 714
167. **L. N. Limarenko, A. E. Nosenko, M. V. Paskovkii, D.-L. L. Futorskii** Influence of structural defects on physical properties of tungstates. *Vyssha Shkola*, 1978, pp. 160
168. **A. Kuzmin, V. Pankratov, A. Kalinko, A. Kotlov, L. Shirmane, A. I. Popov** UV-VUV synchrotron radiation spectroscopy of NiWO_4 . *Low Temperature Physics*, 2016, vol. 42, pp. 694-698

8. AUTORES PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Iekļautas zinātnisko publikāciju kopā:

- P1. V. Pankratov, A. I. Popov, **L. Shirmane**, A. Kotlov, C. Feldmann, LaPO₄:Ce, Tb and YVO₄:Eu nanophosphors: Luminescence studies in the vacuum ultraviolet spectral range, *Journal of Applied Physics*, **110** (2011) 053522
- P2. **L. Shirmane**, C. Feldmann, V. Pankratov, Comparing the Luminescence Processes of YVO₄:Eu and core-shell YVO₄@YF₃ Nanocrystals with Bulk-YVO₄:Eu, *Physica B: Condensed Matter*, **504** (2017) 80-85
- P3. **L. Shirmane**, V. Pankratov, Emerging blue-UV luminescence in cerium doped YAG nanocrystals, *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*, **10** (2016) 475-479
- P4. A. Kalinko, A. Kotlov, A. Kuzmin, V. Pankratov, A. I. Popov, **L. Shirmane**, Electronic excitation in ZnWO₄ and Zn_cNi_{1-c}WO₄ using VUV synchrotron radiation, *Central European Journal of Physics*, **9** (2011) 432-437
- P5. A. Kuzmin, V. Pankratov, A. Kalinko, A. Kotlov, **L. Shirmane**, A.I. Popov, UV-VUV synchrotron radiation spectroscopy of NiWO₄, *Low Temperature Physics*, **42** (2016) 543-546

Doktorantūras studiju laikā publicētās zinātniskās publikācijas, kuras nav iekļautas promocijas darbā:

1. W. Cao, V. Pankratov, M. Huttula, **L. Shirmane**, Y. R. Niu, F. Wang, X-ray photoemission electron microscope determination of origins of room temperature ferromagnetism and photoluminescence in high co-content Co_xZn_{1-x}O films, *Surface Review and Letters*, **21** (2014) 1450058
2. A. I. Popov, **L. Shirmane**, V. Pankratov, A. Lushchik, A. Kotlov, V.E. Serga, L.D. Kulikova, G. Chikvaidze, J. Zimmermann, Comparative study of the luminescence properties of macro-and nanocrystalline MgO using synchrotron radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, **310** (2013) 23-26
3. V. Pankratov, A. I. Popov, **L. Shirmane**, A. Luminescence and ultraviolet excitation spectroscopy of SrI₂ and SrI₂:Eu²⁺, *Radiation Measurements*, **56** (2013) 13-17
4. E. Klotins, A. I. Popov, V. Pankratov, **L. Shirmane**, D. Engers, Polar nanoregions in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN): Insights from a supercell approach, *Central European Journal of Physics*, **9** (2011) 438-445
5. E. Klotins, A. I. Popov, V. Pankratov, **L. Shirmane**, D. Engers, Numerical Evidences of Polarization Switching in PMN Type Relaxor Ferroelectrics, *Integrated Ferroelectrics*, **123** (2011) 32-39
6. V. Pankratov, **L. Shirmane**, T. Chudoba, P. Gluchowski, D. Hreniak, W. Strek, W. Lojowski, Peculiarities of luminescent properties of cerium doped YAG transparent nanoceramics, *Radiation Measurements*, **45** (2010) 392-394

9. DALĪBA KONFERENCĒS

Pētījumu rezultāti prezentēti sekojošās starptautiskās konferencēs un skolās:

1. **L. Shirmane**, A. Kotlov, W. Lojkowski, A. I. Popov, V. Pankratov, Luminescence Properties of YAG:Ce Nanocrystals in VUV Range, *DOC 2010*, Rīga, Latvija
2. **L. Shirmane**, V. Pankratov, et al., Luminescence properties of YAG:Ce³⁺ nanocrystals in vacuum ultraviolet spectral range, *FM&NT-2010*, Rīga, Latvija
3. A. Kalinko, A. Kotlov, A. Kuzmin, V. Pankratov, A. I. Popov, **L. Shirmane**, Electronic Excitation in ZnWO₄ and ZnWO₄:Ni Using VUV Synchrotron Radiation, *FM&NT-2010*, Rīga, Latvija
4. V. Pankratov, **L. Shirmane**, A. Popov, C. Feldmann, Luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺ nanocrystals under synchrotron radiation, *IWASOM 2011*, Gdansk, Polija
5. A. Kuzmin, V. Pankratov, A. Kalinko, A. Kotlov, **L. Shirmane**, A. I. Popov, Electronic Excitations in NiWO₄ Using VUV Synchrotron Radiation, *FM&NT-2012*, Rīga, Latvija
6. **L. Shirmane**, A. Kuzmin, A.I. Popov, V. Pankratov, Raman Scattering Study of YVO₄:Eu³⁺ Nanocrystals, *FM&NT-2012*, Rīga, Latvija
7. **L. Shirmane**, V. Pankratov, A. Sarakovskis, Time-resolved luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺ nanocrystals, *FM&NT-2012*, Rīga, Latvija
8. **L. Shirmane**, A. Kuzmin, A. I. Popov, V. Pankratov, Raman scattering of nano and macro-sized europium doped YVO₄, *BSANS 2012*, Rīga, Latvija
9. **L. Shirmane**, V. Pankratov, A. Sarakovskis, Luminescence of YVO₄:Eu³⁺ Nanocrystals under Picosecond Laser Excitation, *BSANS 2012*, Rīga, Latvija
10. V. Pankratov, **L. Shirmane**, A. Kotlov, A. I. Popov, Synchrotron Based VUV Spectroscopy of YAG Nano- and Single Crystals, *BSANS 2012*, Rīga, Latvija
11. A. Kuzmin, V. Pankratov, A. Kalinko, A. Kotlov, **L. Shirmane**, A. I. Popov, UV-VUV Synchrotron Radiation Spectroscopy of NiWO₄, *BSANS 2012*, Rīga, Latvija
12. V. Pankratov, A. I. Popov, **L. Shirmane**, Luminescence properties of nanosized phosphors under synchrotron radiation, *NATO Advanced Research Workshop: Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security 2011*, Jūrmala, Latvija
13. **L. Shirmane**, Synchrotron radiation based UV and VUV luminescence spectroscopy, *3rd EIROforum School on Instrumentation 2013*, CERN, Ženēva, Šveice
14. **L. Shirmane**, Luminescence and vacuum ultraviolet excitation spectroscopy of nanocrystalline oxides, *1st NFFA-Europe Summer School*, 2016, Barselona, Spānija

PATEICĪBAS

Darba autore izsaka pateicību:

- Darba vadītājam *Dr. phys.* Vladimiram Pankratovam par veltīto man laiku un par vērtīgām diskusijām, idejām, atbalstu un līdzdalību promocijas darba tapšanā visā doktorantūras studiju garumā.
- Visiem CFI kolēģiem, ar kuriem man bija prieks strādāt kopā, par atbalstu un palīdzību.
- Visiem rakstu līdzautoriem par sadarbību un kopīgu darbu.
- Eksperimenti DESY un MAX IV tika atbalstīti ar European Community's Seventh Framework program (FP7/2007-2013) under grant agreement No. 226716.
- L'ORÉAL Latvijas stipendijai "Sievietēm Zinātnē" ar UNESCO Latvijas Nacionālās komisijas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu

SIEVIETĒM ZINĀTNĒ



Apvienoto Nāciju
Izglītības,
zinātnes un kultūras
organizācija

L'ORÉAL
LATVIJA

UNESCO Latvijas Nacionālā Komisija



LATVIJAS
ZINĀTŅU AKADEMIJA

