



LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

Krišjānis Šmits

Promocijas darba kopsavilkums

**CIRKONIJA DIOKSĪDA
NANOKRISTĀLU LUMINISCENCE**

Doktora grāda iegūšanai fizikā

Apakšnozare: cietvielu fizika

Darba vadītāja: *Dr. habil. phys.* **Larisa Grigorjeva**

Rīga, 2010

Promocijas darbs izstrādāts no 2005 līdz 2010 gadam Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā.

Promocijas darba vadītāja: *Dr. habil. phys.* **Larisa Grigorjeva**, LU Cietvielu fizikas institūta vadošais pētnieks.

Recenzenti:

Dr. habil. phys., profesors **Ivars Tāle**

Latvijas Universitāte

Dr. habil. phys., profesors **Jurijs Dehtjars**

Rīgas Tehniskā Universitāte

Dr. habil. phys., profesors **Andris Ozols**

Rīgas Tehniskā Universitāte

Promocijas darbs tiks aizstāvēts atklātā sesijā LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētajā promocijas padomes sēdē, kas notiks 2010. gada 21. maijā plkst. 13.00 Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē, Rīgā, Ķengaraga ielā 8.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā, Rīgā, Kalpaka bulv. 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā, Rīgā, Rūpniecības ielā 10.

LU Fizikas un astronomijas zinātnes nozares specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs: *Dr. habil. phys.* **Andris Krūmiņš**

© Latvijas Universitāte, 2010

© Krišjānis Šmits, 2010

ISBN 978-9984-45-180-0

Anotācija

Cirkonija dioksīds (ZrO_2) ir materiāls ar vairākām unikālām īpašībām, tādēļ tas plaši tiek pielietots industrijā. Taču publicētā informācija par ZrO_2 luminiscentām īpašībām un to skaidrojumiem ir nepilnīga un pat savstarpēji pretrunīga.

Veikti ZrO_2 nanokristālu luminiscences pētījumi ar laika izšķirtspēju. Pašvielas defektu luminiscences ierosmes diapazons ir plašs aizliegtās zonas apgabals, kā arī zona-zona pārejas, pie tam ierosmes fotonu enerģijas izmaiņai seko nepārtraukta luminiscences joslas maiņa. Pašvielas defektu luminiscences centri veido kvazinepārtrauktu enerģētisko spektru aizliegtajā zonā. Minētie centri saistīti ar skābekļa vakanču radīto kristāliskā režģa perturbāciju. Pirmo reizi novērota elektronu kūļa inducēta absorbcija $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ monokristālā.

Pētīts Eu^{3+} luminiscences spektrālais sadalījums atkarībā no Eu koncentrācijas ZrO_2 nanokristālos. Atrasts, ka palielinot Eu^{3+} koncentrāciju, tas darbojas kā ZrO_2 tetragonālās un iespējams arī kubiskās fāzes stabilizators.

Veiktie pētījumi dod jaunas zināšanas par luminiscenci ZrO_2 nanokristālos un iegūtos rezultātus iespējams izmantot luminiscento sensoru izveidei skābekļa koncentrācijas noteikšanai.

Saturs

1. Ievads.....	5
1.1. Darba motivācija	6
1.2. Darba mērķi.....	7
1.3. Autora ieguldījums.....	7
1.4. Darba zinātniskā novitāte	8
2. Literatūras pārskats	9
2.2. Literatūras pārskats par neaktivēta ZrO ₂ luminiscenci	11
2.3. Literatūras pārskats par aktivēta ZrO ₂ luminiscenci.....	12
2.4. Kopsavilkums par literatūras pārskatu	13
3. Pētījumu metodikas, iekārtas, paraugi	14
3.1. Pētītie paraugi	14
3.2. Iekārtas	15
4. Rezultāti un to analīze	16
4.1. Neaktivētu ZrO ₂ nanokristālu luminiscence.....	16
4.2. ZrO ₂ defektu luminiscence.....	19
4.2.1. Dažādu ZrO ₂ paraugu salīdzinājums	19
4.2.2. Nanokristālu graudu izmēru ietekme	22
4.2.3. Masīva monokristāla un nanokristālu salīdzinājums	23
4.3. Apstrādes atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju.....	26
4.4. Inducētā absorbcija.....	29
4.5. Eu aktivēti paraugi	30
4.5.1. Eu luminiscences atkarība no aktivatora koncentrācijas.....	30
4.5.1. Eu luminiscence un pašvielas defekti	35
5. Kopsavilkums un tēzes.....	36
5.1. Kopsavilkums un galvenie rezultāti	36
5.2. Aizstāvamās tēzes	37
6. Literatūras saraksts	38
Autora publikāciju saraksts.....	40
Raksti tieši saistīti ar promocijas darba tēzēm:	40
Iesniegtas publicēšanai:.....	40
Ar aizstāvamajām tēzēm nesaistītas publikācijas:.....	41
Dalība zinātniskās konferencēs.....	41

1. Ievads

ZrO₂ (cirkonija dioksīds) ir platzonas (~5 eV) kristāls, kuru izmanto: juvelierizstrādājumos, kurināmā šūnās, skābekļa sensoros, pusvadītāju elementos, optikā, metalurģijā, speciālu keramiku izgatavošanā un kā ķīmisko katalizatoru. Par ZrO₂ ir veikti daudzi pētījumi, bet bieži pētījumi ir veikti relatīvi šaurā virzienā, neapskatot fizikālo procesu savstarpējo mijiedarbību. Piemēram, par ZrO₂ optiskajām īpašībām ir atrodama plaša literatūra, bet pētījumu dati un fizikālo procesu skaidrojums ir dažāds, bieži pat pretrunīgs. Šīs neskaidrības zinātniskās literatūras avotos parāda, ka ir virkne neatrisinātu problēmu, un tā ir laba motivācija atbilstošu pētījumu veikšanai, materiālā notiekošo fizikālo procesu izskaidrojumu meklēšanai.

Minētā plašā ZrO₂ izmantošana ir iespējama, pateicoties materiāla unikālām īpašībām – laba joniskā vadāmība, zema siltumvadāmība, augsta kušanas temperatūra, ķīmiski inerts un noturīgs pret jonizējošo starojuma iedarbību, liela cietība, liels refrakcijas indekss. Gan materiāla pielietošanas iespējas, gan tā īpašību kopums ir padarījušas to saistošu arī plašai izpētei.

Taču efektīvai materiāla luminescento īpašību izmantošanai vispiemērotākie ir optiski caurspīdīgi materiāli – lieli monokristāli, stikli un dažkārt arī keramikas. Pagājušajā gadsimtā plaša uzmanība tika pievērsta dažādu materiālu monokristālu iegūšanai, jo ne katru savienojumu var iegūt kā stiklveida materiālu, savukārt optiski caurspīdīgu keramiku ieguve vēl nebija pietiekami attīstīta. Taču lielu monokristālu audzēšana ir darba un enerģijas ietilpīgs process, tāpēc arī dārgs process. ZrO₂ monokristālu audzēšanu papildus apgrūtina materiāla polimorfisms – sākotnēji veidojas kubiskas struktūras kristāls, taču, temperatūrai pazeminoties, notiek fāzu pārejas – no kubiskā uz tetragonālo un vēlāk uz monoklīno fāzi. Tīrs ZrO₂ monokristāls fāzu pāreju rezultātā tiek sagrauts. Tādēļ notiek alternatīvu risinājumu meklējumi optiski caurspīdīgu materiālu ieguvei. Pēdējā desmitgadē šie meklējumi ir noveduši pie dažu caurspīdīgu keramiku materiālu ieguves

tehnoloģiju intensīvas attīstības. Izdevies iegūt dažu materiālu keramikas, kuru optiskās īpašības ir tādas, ka materiāls izmantojams lāzeru izgatavošanai.

Keramiku sintēzei par izejmateriālu izmanto attiecīgā ķīmiskā savienojuma nanokristālus. Mēģinājumos sintezēt optiski caurspīdīgu ZrO_2 keramiku arī ir iegūti pozitīvi rezultāti. Līdz ar to aktuāli ir ZrO_2 nanokristālu optisko īpašību pētījumi, to rezultātu salīdzināšana ar rezultātiem, kas iegūti monokristālu un keramiku pētījumos.

ZrO_2 luminiscences pētījumos, kas aprakstīti zinātniskajā literatūrā, ir minēts, ka spektros novērojamas no 1 līdz pat 8 luminiscences joslām. Luminiscences centru interpretācija ir stipri dažāda. Par inducēto absorbciju, kas var parādīties ZrO_2 esošo defektu pārlādēšanās rezultātā, zinātniskajos žurnālos informāciju atrast neizdevās. Tāpat neizdevās atrast informāciju par ZrO_2 luminiscences atkarību no skābekļa koncentrācijas materiālā. Šo jautājumu risināšana ir aktuāla gan no fundamentālo pētījumu viedokļa, gan arī no ZrO_2 iespējamās praktiskās izmantošanas viedokļa un tādēļ šajā darbā tika veikti pētījumi, kas veicinātu minēto problēmu risināšanu.

1.1. Darba motivācija

Iepriekšminēto ZrO_2 nanokristālu izmantošanas iespēju attīstīšanai, lai izgatavotu caurspīdīgas (optiskās) keramikas un arī pilnveidotu skābekļa sensorus, ir nepieciešamas zināšanas par materiālā esošajiem defektiem, to veidošanos un īpašībām, kā arī par defektu iespaidu uz enerģijas un lādiņa pārnesei, un rekombinatīvo procesu. Zinātniskajā literatūrā esošā informācija par šiem jautājumiem izrādījās visai nepilnīga un dažkārt pretrunīga. Literatūrā aprakstītie eksperimenti veikti ar atšķirīgiem ZrO_2 paraugiem, dažādu kristālisko struktūru, dažādiem struktūras stabilizatoriem un aktivatoriem, kā arī ar dažādām metodēm sintezētiem materiāliem. Konstatētā datu nepilnība par ZrO_2 luminiscentajām īpašībām, to atkarību no termiskās apstrādes gāzu maisījumos ar dažādu skābekļa koncentrāciju, kā arī par nanokristālu un masīvu monokristālu salīdzinājumu bija galvenā motivācija, lai veiktu šajā darbā aprakstītos pētījumus. Jāatzīmē, ka, veicot

pētījumus, parādījās arī jauni risināmie jautājumi, piemēram, krājoties eksperimentu rezultātiem par to, ka skābekļa vakances ZrO_2 traucē lādiņa pānesi, rodas jautājums, vai tas varētu būt novērojamās inducētās absorbcijas cēlonis.

1.2. Darba mērķi

Darba vispārīgais mērķis ir gūt jaunas zināšanas par ZrO_2 notiekošajiem procesiem, defektiem un luminiscences centriem. Darba atsevišķie mērķi ir sekojoši:

1. Veikt ar dažādām metodēm iegūtu ZrO_2 nanokristālu luminiscences pētījumus, lai noskaidrotu iespējamās cēloņus literatūrā atrodamo datu dažādībai.
2. Izpētīt ZrO_2 luminiscences spektru atkarību no ierosmes fotonu enerģijas, lai noteiktu, cik atšķirīgu veidu defekti ir atbildīgi par novērojamo luminiscenci, un lai iegūtu datus, kurus varētu izmantot luminiscences centru identifikācijai.
3. Noteikt ZrO_2 nanokristālu termiskās apstrādes gāzu maisījumos ar dažādu skābekļa saturu iespaidu uz šo nanokristālu luminiscentām īpašībām.
4. Pārbaudīt, vai ZrO_2 ir novērojama īsi dzīvojošā inducētā absorbcija, mēģināt atklāt tās cēloni un iespējamo saistību ar luminiscences centriem.
5. Veikt pētījumus ZrO_2 , aktivētiem ar Eu, kas dotu iespēju konstatēt materiāla struktūras iespaidu uz Eu^{3+} luminiscences joslu novietojumu spektrā, ļautu atklāt, vai Eu^{3+} varētu būt izmantojams kā ZrO_2 tetragonālās un arī kubiskās struktūras stabilizators.

1.3. Autora ieguldījums

Autora ieguldījums darbā aprakstīto rezultātu iegūšanā ir vairākos virzienos. Darba autors piedalījies 2 luminiscences mēriekārtu funkcionālo shēmu izstrādē un pēc tam šīs iekārtas samontējis (uzbūvējis), kā arī izstrādājis, adaptējis nepieciešamās programmatūras iekārtu darbības nodrošināšanai.

Darba autors ir veicis eksperimentus (izņēmums ir XRD un luminiscences pētījumi ar sinhrotrona radīto starojumu), kas saistīti ar visu aprakstīto rezultātu iegūšanu, kā arī veicis nepieciešamo rezultātu apstrādi. Eksperimentu rezultātu apspriešana un interpretācija veikta kopīgi ar Cietvielu radiācijas fizikas

laboratorijas kolēģiem. Darba autors ir prezentējis pētījumu rezultātus vairākās starptautiskās zinātniskās konferencēs, piedaloties tajās ar referātiem. Zinātniskajos žurnālos publicētajos darbos autors piedalījies šo publikāciju uzrakstīšanā un apspriešanā laboratorijā, kā arī veicis korespondenci ar žurnālu redakcijām.

1.4. Darba zinātniskā novitāte

Galvenie pētījumos iegūtie rezultāti ir jauni, to analīze ir devusi jaunas zināšanas.

1. Pirmo reizi veikta ZrO_2 nanokristālu un masīva monokristāla luminiscences īpašību salīdzināšana, kuras rezultātā:

- parādīts, ka radiatīvās rekombinācijas centri masīvā monokristālā un nanokristālos ir vieni un tie paši;
- parādīts, ka par fotoluminiscenci atbildīgie defekti masīvā monokristālā un nanokristālos ir vienādi, taču defektu koncentrācijas ir atšķirīgas, un tas ir cēlonis fotoluminiscences spektru dažādībai.

2. Pirmo reizi veikti sistemātiski pētījumi par ZrO_2 apstrādes dažādas koncentrācijas skābekļa un slāpekļa gāzu maisījumā iespaidu uz materiāla luminiscenci un pētījumu rezultātā parādīts:

- ZrO_2 nanokristālu luminiscences intensitāte ir atkarīga no skābekļa satura materiālā;
- to defektu koncentrācija, kuri atbildīgi par luminiscenci, mainās mainoties skābekļa saturam materiālā, taču minētie defekti nav skābekļa vakances;
- skābekļa vakances, iespējams, ir elektronu ķērājcetri.

3. Pirmo reizi reģistrēta inducētā absorbcija ZrO_2 monokristālā un parādīts:

- inducētās absorbcijas spektrā ir vismaz 2 savstarpēji pārklājošās absorbcijas joslas.

4. Veikti pētījumi par $ZrO_2:Eu$ nanokristālu luminiscenci un tās saistību ar nanokristālu struktūru. Parādīta iespēja stabilizēt ZrO_2 tetragonālo un kubisko fāzi izmantojot Eu.

2. Literatūras pārskats

Pie atmosfēras spiediena ir zināmas trīs ZrO_2 polimorfās formas: monoklīnā, tetragonālā un kubiskā. Pie temperatūrām zem $1170^{\circ}C$ tīram ZrO_2 ir stabila monoklīnā fāze. Tātad istabas temperatūrā, pie normāla atmosfēras spiediena, termodinamiskā līdzsvarā ir tikai ZrO_2 monoklīnā fāze. Temperatūras diapazonā no $1170^{\circ}C$ līdz $2370^{\circ}C$ ir tetragonāla fāze, bet virs $2370^{\circ}C$ novērojama kubiska ZrO_2 fāze [1].

Iegūstot ZrO_2 kristālus no kausējuma, kausējumam sacietējot pie normāla spiediena, sākotnēji veidojas ZrO_2 kubiskās fāzes kristāli. Taču, temperatūrai pazeminoties, notiek struktūras maiņa - fāzu pāreja - veidojas ZrO_2 tetragonāla fāze un pie vēl zemākas temperatūras veidojas monoklīnā fāze. Mainoties struktūrai, mainās kristāliskā režģa konstantes un elementārās šūnas tilpums, kas izsauc tik lielus iekšējos mehāniskos spriegumus, ka ZrO_2 kristāli tiek sagrauti polikristālos. Tādēļ no kausējuma pie normāla spiediena nav iespējams izaudzēt lielu tīru ZrO_2 monokristālu. Taču ir iespēja stabilizēt ZrO_2 kubisko un tetragonālo fāzi, pievienojot dažādus piejaukumus Y, Ca, Ce, Mg, utt.

Pētījumos izmantoti nanokristāliski paraugi. Ar nanokristāliem domātas daļiņas ar izmēriem diapazonā no simts līdz dažiem nanometriem, kurām ir saglabājusies kristāliskā struktūra. Cirkonija dioksīda augstā kušanas temperatūra, kā arī fāzu pārejas, materiālam atdziestot līdz istabas temperatūrai, ir galvenie apstākļi, kas ZrO_2 monokristālu audzēšanu padara par dārgu, energoietilpīgu, kā arī darbietilpīgu procesu. Praktiskai pielietošanai alternatīva ZrO_2 monokristāliem ir šī materiāla keramikas, kas pagatavotas no mikro un nanokristāliskiem pulveriem. Pēdējos gados liela interese pievērsta nanokristāliem un no tiem veidoto keramiku sintēzei. Izmantojot nanokristālus, bieži mērķis ir izveidot caurspīdīgas nanokeramikas. Šādu keramiku izveidei ir daudz priekšrocību, salīdzinot ar kristālu audzēšanu: lētākas izmaksas, relatīvi vieglāka sintēze un ātrāka dažādu veidu paraugu pārbaude. Iespējams iegūt ZrO_2 caurspīdīgas keramikas, kuras var izmantot lāzeru optikā [2].

Zinātniskajā periodikā ir atrodams daudz publikāciju, kurās minēta ZrO_2 luminescence. Tā kā ZrO_2 praktiskai izmantošanai piemērotākie ir tā pulveri, jeb dispersā forma, tad arī literatūrā atrodami luminescences pētījumi pārsvarā veikti neaktivētiem un aktivētiem ZrO_2 pulveriem. Kristālītu graudu izmērs dažādos pētījumos bijis dažāds no dažiem– desmitiem nanometru līdz apmēram 100 μm . Diemžēl atrodamas tikai dažas publikācijas – pārsvarā par stabilizētu, ZrO_2 monokristālu luminescenci. Jāatzīmē, ka publikācijās nav atrodami pārlicinoši skaidrojumi par ZrO_2 luminescences mehānismiem. Literatūrā atrodami eksperimentu rezultāti un to skaidrojumi bieži ir savstarpēji nesalīdzināmi vai pat pretrunīgi.

Nanostrukturētu un mikrostrukturētu tīru (turpmāk tekstā izmantošu apzīmējumu *neaktivētu*, jo praktiski nepastāv pilnīgi tīras vielas) un ar dažādiem elementiem aktivētu ZrO_2 plaši izmanto, un šie materiāli ir viegli pieejami, tāpēc publikācijās aprakstīto pētījumu lielākā daļa ir veikti tieši ar šādiem paraugiem.

Zonu teorija [3] nosaka, ka aizliegtās zonas platums var būt atkarīgs no materiāla struktūras, jo atkarībā no atomu izvietojuma mainās to sadarbība (mainās apmaiņas integrāla lielums). Šī iemesla dēļ aizliegtās zonas platumam jābūt dažādam: ZrO_2 monoklīnajai, tetragonālajai un kubiskai struktūrai. Eksperimentāli noteiktais aizliegtās zonas platums monoklīnai fāzei ir 4.2 – 5.83 eV, tetragonālai 4.2 – 5.78 eV, un kubiskai 4.6 – 6.1 eV [1, 4], savukārt teorētiski aprēķinātais aizliegtās zonas platums monoklīnajai fāzei ir 4.46 eV, tetragonālai fāzei ir 4.28 eV un kubiskai fāzei ir 4.93 eV [1, 4].

Ir liela izkliede eksperimentāli noteiktajos aizliegtās zonas platumos, taču šie dati rāda, ka dažādas struktūras ZrO_2 zonas platums var būt atšķirīgs. Kvalitatīvi teorētiskajiem novērtējumiem saskatāma tāda pati tendence, kā eksperimentāli iegūtajiem datiem – lielākais aizliegtās zonas platums ir kubiskas struktūras ZrO_2 , bet mazākais ir tetragonālas struktūras ZrO_2 . Nav zināms, kas nosaka fundamentālās absorbcijas malu – pašvielas eksitonu ierosināšana vai pārejas zona-zona.

2.2. Literatūras pārskats par neaktivēta ZrO₂ luminiscenci

Dažādu autoru darbos aprakstīto ZrO₂ luminiscences joslu novietojumus spektrā var sadalīt 3 apgabalos. Viens apgabals, kurā luminiscences joslu enerģijas ir zem 2.0 eV, otrs apgabals no 2.0 eV līdz 3.5 eV un trešais apgabals virs 4.0 eV. Neizdevās atrast datus par ZrO₂ pašvielas defektu vai citāda veida pašvielas luminiscenci, kura būtu novērota spektrālajā apgabalā zem 2 eV. Līdz ar to joslas, kuru luminiscences starojuma enerģijas ir zem 2 eV, ir saistāmas ar piemaisījumu defektu luminiscenci (visbiežāk reto zemju joniem, piemēram, Sm³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺) [5]. Viens no piemaisījumiem, no kura grūti attīrīt Zr ir Hf, savukārt luminiscences spektros HfO₂ joslu un ZrO₂ joslu novietojums ir ļoti tuvs [6, 7], tās daļēji pārklājās. Apgabals 2.0 – 3.5 eV literatūrā pārsvarā aprakstīts kā ZrO₂ pašvielas defektu luminiscence. Bieži tas tiek pierakstīts dažādiem F centriem un citiem defektiem saistītiem ar skābekļa vakancēm [8, 9]. Joslas virs 4 eV tiek saistītas ar eksitonu luminiscenci ZrO₂ [6]. Tomēr jāatzīmē, ka literatūras dati par šo apgabalu ir salīdzinoši skopi.

Dažādu autoru darbos aprakstītais ZrO₂ defektu luminiscences joslu skaits ir no 1 līdz 8 [10]. Atšķirīgais luminiscences joslu skaits un plašais spektrālais apgabals, kurā šīs joslas novērotas, norāda uz neviennozīmību pašvielas luminiscences pētījumos, un attiecīgi to procesu skaidrojumos. Nav literatūras avotu par tīra ZrO₂ monokristāla luminiscenci, taču ir atrodams daudz datu par luminiscenci nano un mikro strukturētos materiālos. Luminiscences un absorbcijas pētījumi masīvos, tīros ZrO₂ materiālos ir visai nedaudzi, jo iepriekšējā sadaļā minētā iemesla dēļ – fāžu pārejām, kas notiek cietā stāvoklī – iegūt masīvus, neaktivētus monokristālus ir ļoti sarežģīti. Tādēļ rodas jautājums, vai literatūrā atrodamo luminiscences datu izkliede saistāma ar daļiņu izmēru, morfoloģiju un struktūras īpašībām, gadījumu piemaisījumiem vai varbūt arī ar eksperimentu apstākļiem.

2.3. Literatūras pārskats par aktivēta ZrO₂ luminiscenci

Daļa no aktivatoriem maz maina luminiscences intensitāti, citi zemāka nekā Zr⁴⁺ lādiņa stāvokļa joni ZrO₂ veic fāzes stabilizācijas funkcijas, kā rezultātā izmainās defektu sadalījums un attiecīgi mainās arī luminiscences intensitāte un spektrālais sadalījums.

No datiem par aktivētu ZrO₂ kristālu luminiscenci izriet, ka aktivatoru luminiscences vispārējās īpašības ir līdzīgas citos materiālos novērotajām un ka retzemju elementi ZrO₂ kristālos iebūvējas kā joni ar lādiņa stāvokli 3+.

Jāpiezīmē, ka daudzos darbos parādītas ZrO₂ matricas labās īpašības dažādu reto zemju elementu ievadīšanai un tālākiem pielietojumiem. Šeit jāatzīmē, ka arī par viena veida aktivatoriem novērojumi atšķiras, kas atkal saistāms ar ZrO₂ pašvielas defektiem. Piemēram, parādīts, ka ar retzemju elementiem aktivētos ZrO₂, atkarsējot pie 1400 °C, parādās izteikta retzemju jonu (Gd, Tb, Dy) luminiscence pie elektronu kūļa ierosmes, bet pazūd ZrO₂ pašvielas luminiscence. Tas skaidrots ar to, ka pašvielas defekti labi saķer elektroniskos ierosinājumus [5]. Līdzīgs efekts ir novērojams arī fotoluminiscences gadījumā [11]. Līdz ar to dažādi apstrādātam ZrO₂, kas satur vienu un to pašu aktivatora koncentrāciju, var novērot gan dominējošu aktivatora, gan pašvielas defektu luminiscenci. Tāpat jāatzīmē retzemju jonu izmantošana ZrO₂ struktūras un pašvielas defektu pētījumiem. Retzemju jonus iespējams izmantot kā struktūras stabilizatorus, piemēram, daļa retzemju jonu stabilizē tetragonālo struktūru jau virs 2 mol% [12]. Atzīmējams, ka ZrO₂ ir labs materiāls „upconversion” efekta novērošanai. Visbiežāk šī procesa realizēšanai tiek izmantoti Sm, Tm, Er un Yb aktivatori.

Atsevišķi izdalāma ir ZrO₂ aktivēšana ar nanodaļiņām, respektīvi, ZrO₂ tiek izmantots kā matricas materiāls (ZrO₂ kristālā cita oksīda ieslēgumi). Šādu materiālu varētu apzīmēt arī kā kompozītmateriālu [13-15]. Tas parāda, ka ZrO₂ matricā šīs cita oksīda nanodaļiņas neizšķīst un saistībā ar ZrO₂ labo optisko caurlaidības apgabalu paver perspektīvas izmantošanas iespējas. Tāpat šādās sistēmās iespējams pētīt nanodaļiņu kvantu efektus.

2.4. Kopsavilkums par literatūras pārskatu

Pārsvarā visi pētījumi veikti viena tipa ZrO_2 materiāliem. Neizdevās atrast pētījumus, kuros salīdzinātas masīvu monokristālu, mikrokristālu, keramiku un nanokristālu īpašības. Tādējādi nav izdarāma sistemātiska analīze par struktūras un morfoloģijas iespaidu uz luminiscenci.

Pašvielas defektu luminiscences joslas 2 – 4 eV apgabalā saistāmas ar skābekļa deficītu, tomēr nav zināma šo centru precīza izcelsme. Tāpat nav skaidri cēloņi zinātniskajā literatūrā aprakstītās ZrO_2 luminiscences datu lielajai dažādībai.

ZrO_2 ir labs materiāls aktivēšanai ar retzemju elementiem, kā arī ar citu materiālu nanodaļiņām. Novērojama retzemju elementu luminiscences atkarība no ZrO_2 struktūras. Tomēr nav skaidra aktivatoru un pašvielas defektu mijiedarbība, kā arī enerģijas pārnese procesi, jo ir atšķirīgi novērojumi par termiskās apstrādes ietekmi uz aktivatoru luminiscences intensitāti. Tāpat jāatzīmē ZrO_2 izmantošanas iespēja par ļoti perspektīvu matricu „upconversion” procesa realizācijai.

Novēroti 3 aktivatoru ierosināšanas veidi: ierosinot pamatvielu, ierosinot aktivatora skābekļa ligandu, kā arī ierosinot tieši aktivatora absorbcijas joslās, bet nav veikti sistemātiski pētījumi par aktivatoru luminiscences īpašību uzlabošanu.

No ZrO_2 nanokristāliem iespējams iegūt caurspīdīgus keramiskos materiālus, tādējādi radot nākotnes izmantošanas iespējas dažādi aktivētiem ZrO_2 nanokristāliem.

Vairākos darbos aprakstīts, ka termiskā apstrāde bezskābekļa atmosfērās maina defektu koncentrāciju ZrO_2 , bet neizdevās atrast darbus, kuros aprakstīti materiālu optisko īpašību pētījumi atkarībā no apstrādes atmosfēras ar dažādu skābekļa koncentrāciju.

Literatūras studijas parādīja, ka ZrO_2 pētījumi tiek veikti samērā plaši, taču vairākas problēmas nav risinātas, kaut gan šo problēmu risināšana ir svarīga ZrO_2 notiekošo elektronu un jonu procesu izpratnei.

3. Pētījumu metodikas, iekārtas, paraugi

3.1. Pētītie paraugi

Nanoizmēru ZrO_2 kristālu iegūšanai var izmantot virkni metožu: sol-gel, hidrotermālo, materiāla lāzertvaicēšanas, kondensāciju no gāzes fāzes, mehanoķīmisko, mikroviļņu stimulēto hidrotermālo u.c.

Ar dažādām metodēm iegūtajiem paraugiem būtu minamas pāris galvenās atšķirības, kas nosaka vienas vai otras metodes priekšrocību. Daži no svarīgākajiem parametriem ir graudu izmērs un izmēra sadalījums, tāpat arī materiālu tīrība, kristāliskuma pakāpe, struktūra, kā arī daži citi parametri.

Pētījumos tika izmantoti ZrO_2 paraugi, kas iegūti ar 5 dažādām metodēm. Tas ļāva apskatīt metožu ietekmi uz optiskajām un strukturālajām īpašībām, kā arī izvairīties no kādas konkrētas metodes blakusefektu (nevēlamiem piemaisījumiem, kādas konkrētas pašvielas defektu dominances un nekontrolējamiem gadījumiem.)

Nanokristāli izgatavoti sekojošās vietās:

1. Polijā, Institute of High Pressure Physics, Prof. W.Lojkovski
2. Rumānijā, Institute for Non- Ferrous and Rare Metals, Prof. R.Piticescu
3. Latvijā, RTU Neorganiskās ķīmijas institūtā, Prof. J.Grabis

Komerčiāli iegādātie paraugi:

1. Monokristāls $ZrO_2 + 9,5 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ar izmēriem $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ un $\langle 100 \rangle$ orientāciju (Alfa Aesar). Virsmas tika pulētas, lai varētu veikt stacionārās un inducētās absorbcijas mērījumus.
2. Makroskopisks pulveris ZrO_2 , tīrība 99.7%, ar mazu hafnija koncentrāciju, $Hf < 7,5 \times 10^{-3} \%$ (Alfa Aesar).
3. $ZrO_2:Ca$ ar 4 mol% Ca, tīrība 99.4% ar mazu hafnija koncentrāciju (Alfa Aesar).

3.2. Iekārtas

Darba pamatā galvenokārt ir luminiscences pētījumi, bet tika veikti arī FTIR un UV-VIS stacionārās absorbcijas, kā arī inducētās absorbcijas pētījumi. Atsevišķi izdalāma ZrO₂ citu īpašību pārbaude: graudu izmērs (BET, XRD,SEM), struktūra (XRD, ķīmisko elementu analīze (EDAX).

Gandrīz visi luminiscences mērījumi tika veikti uz idejiski līdzīgām iekārtām, kas ļāva reģistrēt luminiscences kinētikas, luminiscences spektrus un luminiscences ierosmes spektrus. Pētījumos nepieciešamie eksperimenti tika veikti, izmantojot 5 tehniskajā izpildījumā nedaudz atšķirīgas iekārtas. Šāda tipa iekārtās ir trīs galvenie funkcionālie bloki: (a) ierosmes daļa, (b) mehānikas un optikas daļa un (c) reģistrējošā daļa.

(a) Kā ierosmes avoti tika arī lietoti: (I) PSX-100-2 ArF lāzers ar fotonu enerģiju 6.42 eV; (II) YAG lāzers ar 4 harmonikas ģeneratoru, 4.66 eV; (III) Slāpekļa lāzers LG-21, 3.67 eV; (IV) Rentgenstaru lampa ar volframa anodu, 40 kV, 10mA un (V) skaņojamais cietvielu lāzers NT342/3UV (EKSPLA), kuru izmantoju luminiscences pētījumiem atkarībā no ierosmes fotonu enerģijas un (VI) elektronu paātrinātājs (270 keV paātrinošais potenciāls, elektronu kūļa blīvums 10^{12} el/cm² impulsā, impulsa platums 10 ns);

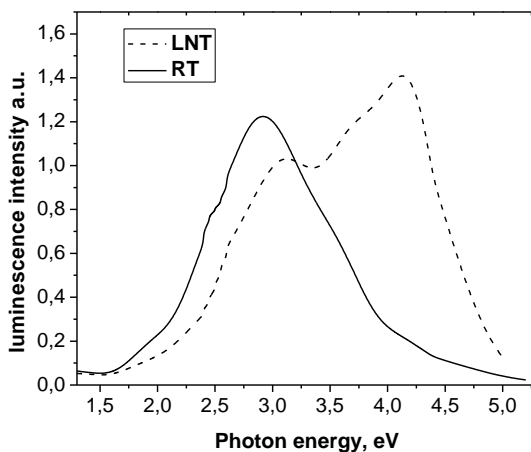
(b) Tika izmantoti gan šķidrā slāpekļa, gan slēgtā cikla hēlija kriostati. Temperatūras diapazons 10 – 400K hēlija kriostatiem, 85 – 700K šķidrā slāpekļa kriostatiem un parauga turētājs - krāsniņa temperatūrām līdz 1000K;

(c) Reģistrācijas daļā tika lietoti Andor Shamrock 303i-B, kā arī MDR2 un MDR3 monohromatori. Shamrock monohromatoriem pievienota CCD kamera (Andor DU-401A-BV); MDR tipa un Shamrock monohromatoriem iespējams pievienot FED (visbiežāk lietoti H8259 vai H8259-02, kā arī FED-115 un FED-85 analogajiem mērījumiem).

4. Rezultāti un to analīze

4.1. Neaktivētu ZrO_2 nanokristālu luminiscence

Ierosinot materiālu ar elektronu kūli, sākotnēji radīto augsti enerģētisko ierosinājumu relaksācijas rezultātā vadāmības zonā parādās elektroni un valentajā zonā- caurumi. Šajā relaksācijas stadijā rezultāts ir līdzīgs tam, kas rodas zona-zona ierosmes rezultātā. Ierosinot ar elektronu kūli, ir lielas izredzes novērot lielāko daļu iespējamo luminiscences centru, tādējādi iegūtie luminiscences spektri pie elektronu kūļa ierosmes uzskatāmi par pamatu tālākiem pētījumiem. Istabas temperatūrā elektronu kūļa ierosmes rezultātā novērojama plata luminiscences josla no 2 eV līdz 4 eV ar maksimumu pie 2.9 eV (1.attēls). Joslas maksimuma novietojums ir atkarīgs no temperatūras.



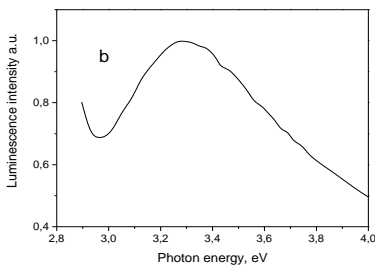
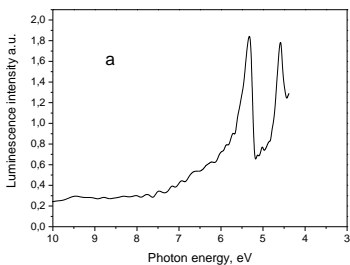
1. attēls

Luminiscences spektrs neaktivētām ZrO_2 nanokristālu paraugam, ierosinot ar elektronu kūli pie istabas temperatūras (nepārtrauktā līnija) un šķidrā slāpekļa temperatūras (pārtrauktā līnija) .

Visiem neaktivētiem ZrO_2 nanokristāliem novērojami līdzīgi luminiscences spektri. Platais spektrālais apgabals norāda, ka, iespējams, pastāv vairāk kā viens luminiscences centrs. Visticamāk, ka novērotā platā luminiscence josla saistāma ar pašvielas defektu luminiscenci, jo ZrO_2 nanokristālos iespējamajiem gadījuma piejaukumu joniem Hf, Er, Dy, no kuriem ir grūti attīrīt ZrO_2 [16], ir raksturīgas šauras ierosmes un luminiscences līnijas, kas spektrā nav novērotas.

Savukārt pie šķidrā slāpekļa temperatūras elektrona kūļa ierosmes rezultātā luminiscences spektrā novērojama papildus josla ar maksimumu pie 4.15 eV un ar plecu pie 3.7 eV. Kā jau minēts literatūras apskatā, josla pie 4.2- 4.35 eV saistāma ar autolokalizētu eksitonu [6]. Eksitonu luminiscences joslu atšķirības starp literatūrā aprakstīto un mūsu iegūto ir nenozīmīgas. Tās var saistīt ar atšķirīgo mērījumu temperatūru, kā arī dažādo ZrO_2 fāžu sastāvu un mērījumu kļūdām.

Atbildi par centru izcelsmi var dot luminiscences joslu foto ierosmes spektri. Ierosmes spektrs iegūts izmantojot sinhrotrona UV starojumu DESY laboratorijā Vācijā (pateicos V. Pankratovam un L. Grigorjevai par eksitonu ierosmes spektru rezultātiem). Apskatot neaktivētu nanokristālu paraugu, ierosmes spektru pie šķidrā hēlija temperatūras (2. attēls, a spektrs) 4.2 eV luminiscences joslai novērojamas divas izteiktas joslas ar maksimumiem pie 4.6 eV un 5.3 eV. Abas novērojamās luminiscences ierosmes joslas atrodas spektra daļā ar enerģijām, kas ir tuvas ZrO_2 aizliegtās zonas platumam. Ierosmes maksimums pie 4.6 eV atbilst eksitona ierosināšanai ZrO_2 tetragonālas struktūras nanokristāliem [6], bet otrs ierosmes maksimums pie 5.3 eV monoklīnās struktūras nanokristāliem, jo pētījumos izmantotais paraugs bija ZrO_2 tetragonālās un monoklīnās struktūras nanokristālu maisījums. Tā kā literatūrā maz datu par eksitonu luminiscenci, tad pilnīgākai iegūto rezultātu interpretācijai nepieciešami papildus pētījumi.



2. attēls

Luminiscences ierosmes spektri a) 4.2 eV luminiscences joslai un b) 2.9 eV luminiscences joslai

Savukārt 2.9 eV luminiscences joslai ierosmes spektrā novērojama plata josla ar maksimumu pie 3.3 eV, kas ir ZrO₂ aizliegtajā zonā (2 attēls, b spektrs). Ierosme aizliegtajā zonā norāda uz šo luminiscences centru piederību defektiem. Šī hipotēze labi saskan ar literatūrā aprakstīto.

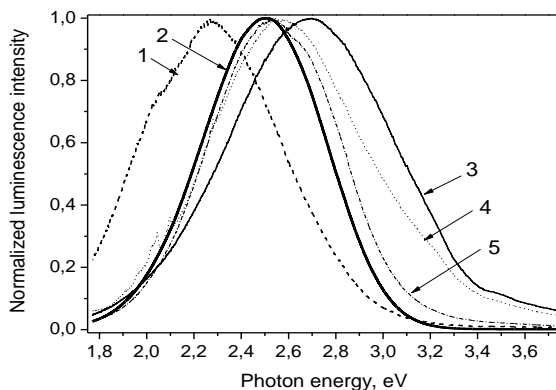
Tātad ZrO₂ divu veidu luminiscence – autolokalizēto eksitonu luminiscence, kas novērojama gan tetragonālās, gan, iespējams, monoklīnās struktūras nanokristālos, un defektu luminiscence, par kuru, iespējams, ir atbildīgi pašvielas defekti.

4.2. ZrO₂ defektu luminiscence

4.2.1. Dažādu ZrO₂ paraugu salīdzinājums

Literatūras pārskatā minēti dažādu autoru aprakstītie atšķirīgie ZrO₂ luminiscences joslu novietojumi spektrā, kā arī atzīmēta ZrO₂ spektrā novēroto joslu skaitu dažādība. Tādējādi no dažādajiem novērotajiem ZrO₂ luminiscences spektriem šo spektru fizikālo procesu interpretācija ir dažāda. Iepriekšminēto atšķirību cēloņi varētu būt ZrO₂ polimorfisms (dažādu ZrO₂ fāzu ieguldījums paraugos) vai dažādi nanokristālu izmēri, vai nekontrolējamu, iespējams, tehnoloģisku piemaisījumu klātbūtne.

Lai risinātu šo problēmu, tika veikti vairāki eksperimenti. Sākotnēji, lai iegūtu informāciju par dažādu sintēzes apstākļu, izmēru un stabilizatoru iespaidu uz luminiscenci, tika reģistrēti YAG lāzera 4. harmonikas (4.66 eV) ierosinātie luminiscences spektri 5 dažādiem ZrO₂ paraugiem: (1) itrija stabilizētam masīvam monokristālam, (2) komerciālam ZrO₂ pulverim, (3) itrija stabilizētiem ZrO₂ nanokristāliem, kas iegūti ar mikroviļņu stimulēto hidrotermālo metodi, (4) neaktivētiem ZrO₂ nanokristāliem, kas iegūti ar mikroviļņu stimulēto hidrotermālo metodi, (5) neaktivētiem ZrO₂ nanokristāliem, kas iegūti plazmas sintēzē. Pie istabas temperatūras reģistrētie luminiscences spektri redzami 3. attēlā un šie spektri dažādiem ZrO₂ paraugiem, tos ierosinot ar lāzera staru, stipri atšķiras. Eksperimentā nav iegūti rezultāti, kas izskaidro, kādēļ šie spektri ir tik atšķirīgi, kaut gan var novērot, ka mikro un nanokristāliskiem paraugiem, kuriem ir mazāki izmēri, vai Y aktivētiem paraugiem, luminiscences joslas maksimums atrodas pie lielākām enerģijām. Jāatzīmē, ka spektri atšķiras pat neaktivētiem – tīriem ZrO₂ paraugiem, gan makroskopiskam ZrO₂ komerciālam pulverim, gan ar divām metodēm iegūtiem nanokristāliem. Šāda viena, patvaļīgi izraudzīta fotoierosmes avota luminiscences spektrālā sadalījuma rezultāti, labi atspoguļo literatūras datus novērotu luminiscences joslu maksimumu novietojuma izkliedi.



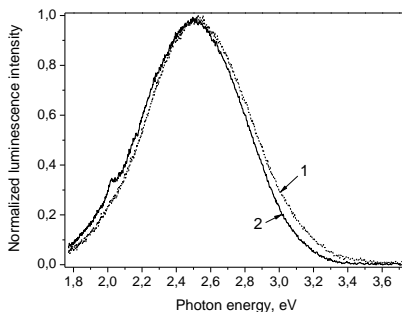
3. attēls

Dažādu ZrO₂ fotoluminescence (ierosme 4,66 eV, NdYAG lāzers).
 Y stabilizētam ZrO₂ monokristālam (1); komerciālam ZrO₂ pulverim (2); Y stabilizētam ZrO₂ nanokristāliem, kas iegūti ar hidrotermālo metodi (3); neaktivēti ZrO₂ nanokristāli, kas iegūti ar hidrotermālo metodi (4); neaktivēti ZrO₂ nanocrystāli, kas iegūti plazmas sintēzē (5).

Salīdzinot luminescences spektrus, kas reģistrēti, paraugus ierosinot pie istabas temperatūras ar rentgenstariem, novērojami visai līdzīgi luminescences spektri ar maksimumu pie ~2.5 eV. Tā kā visiem paraugiem luminescences spektri pie rentgenstaru ierosmes ir ļoti līdzīgi, tad 4. attēlā parādīti luminescences spektri tikai diviem paraugiem –

Y stabilizētam masīvam monokristālam un ar hidrotermālo metodi iegūtiem neaktivētiem nanokristāliem. Luminescences spektri paraugiem ir līdzīgi arī, tos ierosinot ar elektronu kūli. Tā kā, ierosinot ar rentgenstariem vai elektronu kūli, ierosinājumu relaksācijas pēdējā stadija ir elektronu un caurumu rekombinācija, tad var apgalvot, ka par luminescenci atbildīgi rekombinācijas centri visos paraugos ir vieni un tie paši. Šis rezultāts pieļauj hipotēzi, ka visos ZrO₂ paraugos ir vienādi vairāku veidu defekti, taču šo defektu koncentrācijas paraugos ir atšķirīgas.

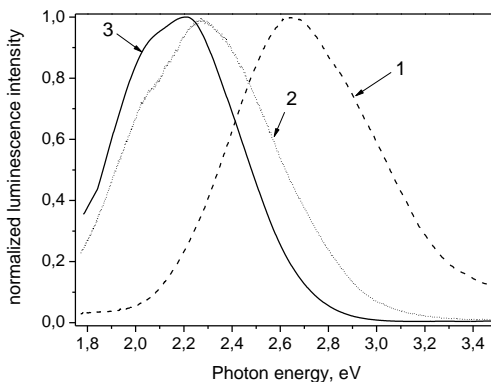
Interesanti, ka ZrO_2 ierosinot ar dažādas fotonu enerģijas lāzeriem, iespējams novērot atšķirīgu luminiscenci vienam un tam pašam materiālam.



4. attēls

Luminiscences spektri neaktivētiem ZrO_2 nanokristāliem (1) un Y stabilizētam ZrO_2 masīvam monokristālam (2) pie rentgenstaru ierosmes istabas temperatūrā.

Atšķirīgi fotoluminiscences spektri atkarībā no ierosmes fotonu enerģijas novērojami ne tikai masīvam ZrO_2 monokristālam, kā tas redzams 5. attēlā, bet arī pārējiem ZrO_2 materiāliem. Tāpat jāatzīmē ļoti atšķirīgā spektru forma. No 5.attēla redzams, ka nav iespējams līkni 2 aprakstīt ar līknes 3 un 1 dažādas intensitātes kombinācijām. Analīze parādīja, ka visas 5. attēlā redzamās līknes nav elementāras, katra no tām aproksimējama ar vismaz 2 Gausa līknēm.



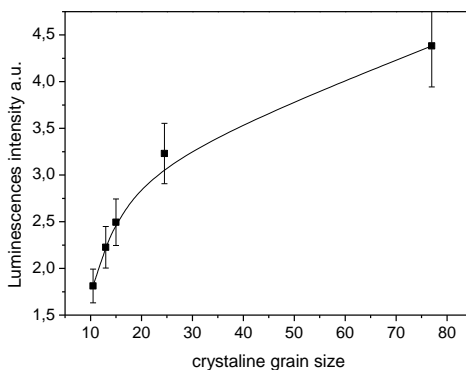
5. attēls

Fotoluminiscences spektri Y stabilizētam ZrO_2 monokristālam, ierosinot to ar 3 dažādām ierosmes enerģijām: (1) 6.42 eV, (2) 4.66 eV, (3) 3.67 eV.

4.2.2. Nanokristālu graudu izmēru ietekme

Viens no pirmajiem eksperimentiem, ko veicu, bija rentgenstaru ierosinātas luminescences spektru reģistrācija pie istabas temperatūras neaktivētiem ZrO_2 nanokristāliem ar dažādu graudu izmēru. Ar mikroviļņu stimulētas hidrotermālās sintēzes metodi iegūto nanokristālu luminescences spektrā zem rentgenierosmes parādās plata luminescences josla, apgabālā no 1.8 eV līdz 3.2 eV. Visi paraugi pirms eksperimenta tika noteiktu laiku un vienlaicīgi izkarsēti gaisā, lai izvairītos no dažiem iespējamiem papildus efektiem. Graudu izmērs noteikts pēc izkarsēšanas.

Viegli pamanāms, ka, palielinoties nanokristālu graudu izmēram, luminescences intensitāte palielinās, 6. attēls. Jāuzsver, ka šāda atkarība novērojama ne tikai pie rentgenstaru ierosmes, bet arī, ierosinot selektīvi ar fotoierosmi. Tāpat paraugiem ar aktivatoriem, palielinoties nanokristālu izmēram, palielinās gan aktivatoru luminescences intensitāte, gan ZrO_2 pašvielas defektu luminescences intensitāte.



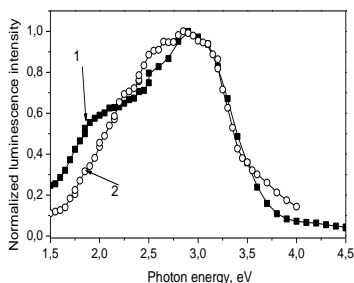
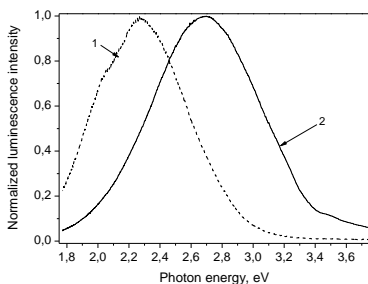
6. attēls

Neaktivētu ZrO_2 nanokristālu luminescences intensitāte atkarībā no graudu izmēra

Samazinoties graudu izmēram, virsmas laukuma un tilpuma attiecība palielinās, tādējādi ar virsmas saistīto defektu koncentrācija palielinās. Tātad, ja luminescences centri būtu nanokristālu virsmas defekti, tad luminescences intensitātei būtu jāpalielinās, bet novērojams pretējs efekts. Tas norāda, ka nanokristālu virsmas defekti piedalās luminescences dzēšanā, kas ir elektronisko ierosinājumu bezizstarojuma rekombinācija uz nanokristāla virsmas, kaut gan stingru pierādījumu šai interpretācijai mūsu pētījumā pašreiz nav.

4.2.3. Masīva monokristāla un nanokristālu salīdzinājums

Sadaļā 4.2.1 jau apskatījām luminescences spektrus dažādiem ZrO_2 . Detalizētāku salīdzinājumu veiksime Y stabilizēta masīva monokristāla un Y stabilizēto nanokristālu luminescencei. Līdzīgi kā pie rentgenstaru ierosmes, arī ierosmē ar elektronu kūli luminescence nanokristāliem un monokristālam ir līdzīga, 7. attēls b.



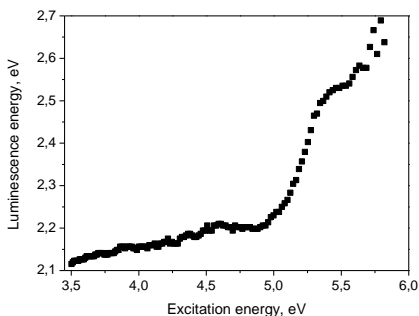
7. attēls

Luminiscences spektri pie lāzera (a) un elektronu kūļa (b) ierosmes, Y stabilizētam ZrO_2 monokristālam (1) un Y stabilizētam nanokristālam (2)

Kā jau tika minēts, iespējamais iemesls atšķirīgajiem luminiscences spektriem nanokristāliem un masīviem monokristāliem, pie ierosmes ar lāzeru 4.66 eV, ir skaidrojams ar to, ka par luminiscenci atbildīgo centru koncentrācija ir dažāda. Papildus informāciju par to, vai luminiscences centri monokristālos un nanokristālos ir līdzīgi, var dot to luminiscences dzišanas kinētiku analīze. Dzišanas kinētiku analīze parāda, ka gan nanokristālos gan monokristālos novērojamas trīs dzišanas laika komponentes: komponente ar dzišanas laiku ~ 50 ns, otra ar dzišanas laiku ~ 3 μ s, un trešā ar dzišanas laiku ms vai pat sekundēs. Tā kā luminiscences kinētikas sastāv no vismaz 3 dzišanas laika komponentēm, divas no kurām atbilst eksponenciālai likumsakarībai un viena hiperboliskai, tad šo kinētiku analīze nav triviāla. Bet var secināt, ka par luminiscenci atbildīgie centri ir līdzīgi gan monokristālā, gan nanokristālos, vienīgi mainās šo centru savstarpējo koncentrāciju attiecība.

Pētot luminiscences spektra atkarību no parauga izcelsmes (sadaļa 5.2.1), eksperimentā tika novērots, ka viena un tā paša ZrO_2 parauga luminiscences spektrs ir ļoti atkarīgs no ierosinošā gaismas viļņu garuma. 5. attēlā redzami luminiscences spektri reģistrēti, ierosmei izmantojot triju dažādu lāzeru starojumu. Šī eksperimenta rezultāts lika domāt, ka ZrO_2 varētu būt novērojamas arī vairākas luminiscences joslas. Tādēļ tika sagatavots un veikts eksperiments, kurā tika

rēģistrēts ZrO_2 luminiscences joslu maksimuma noveidojums atkarībā no ierosinošās gaismas fotona enerģijas. Luminiscences ierosmē tika izmantots OPO skaņojamais lāzers (ražotājs EKSPILA). Novērojama nepārtraukta luminiscences maksimuma bīdīšanās atkarībā no ierosmes enerģijas (8. attēls). Luminiscences ierosmes enerģijas mainītas apgabalā no 5.82 eV (213 nm) līdz 3.5 eV (354 nm) ar soli 1 nm. Pie katras ierosmes enerģijas rēģistrēts luminiscences spektrs un noteikta luminiscences joslas maksimuma pozīcija.



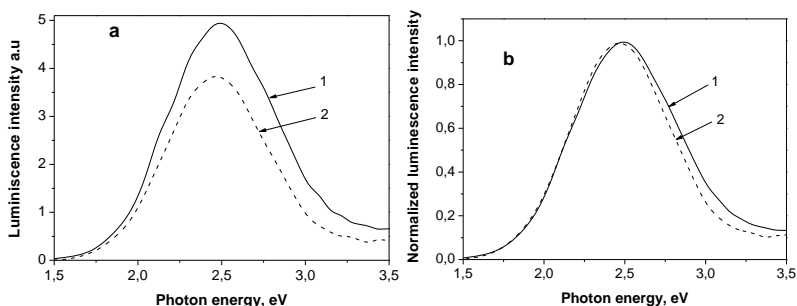
8. attēls

Luminiscences joslas maksimuma enerģijas atkarība no ierosmes enerģijas

Šai sakarībai novērojami divi apgabali – viens ar ierosmes enerģijām zem 5 eV un otrs ar ierosmes enerģijām virs 5 eV. Pirmajam apgabalam novērojama mazāka luminiscences joslas novietojuma atkarība no ierosmes enerģijām. Tas, iespējams, skaidrojams ar dažādiem enerģijas pārnese veidiem. Pirmajā gadījumā tiek veikta tieša defektu centru ierosme, otrajā gadījumā enerģijas ir tuvas aizliegtās zonas platumam, tādējādi enerģijas pārnese saistāma ar eksitonu vai elektronu-caurumu procesiem.

4.3. Apstrādes atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju

ZrO₂ nanokristālus karsējot atmosfērās ar dažādu skābekļa daudzumu, pēc paraugu karsēšanas novērojamas izmaiņas luminiscences spektros. Šāda apstrādes metode dod iespēju mainīt skābekļa koncentrāciju ZrO₂ materiālos. Samazinot skābekļa koncentrāciju atmosfērā, kurā karsē ZrO₂ paraugus, palielinās defektu joslas luminiscences intensitāte, ierosinot ar enerģijām, kas mazākas par aizliegtās zonas platumu (9.attēls). Rezultāts norāda, ka luminiscences centri nav saistīti ar starpmezglos esošiem skābekļa atomiem vai joniem. Tāpat, ne tikai luminiscences intensitāte palielinās, bet arī luminiscences spektrālais sastāvs mainās. Pie mazākas skābekļa koncentrācijas luminiscences intensitāte palielinās, kā arī spektrs „bīdās” uz lielākām enerģijām.



9. attēls

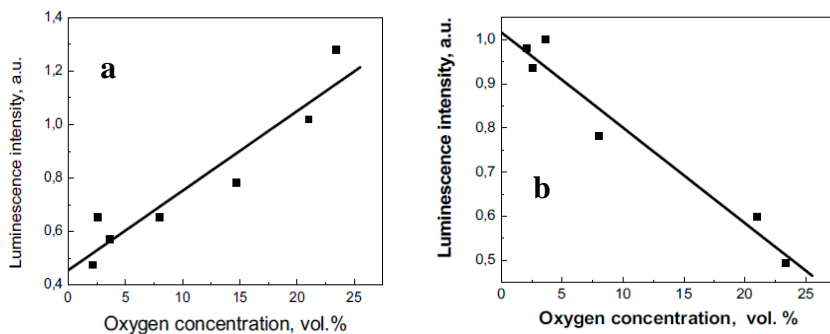
Luminiscences izmaiņa, apstrādājot skābekļa-slāpekļa gāzu maisījumā (1) ar 2% skābekļa daudzumu atmosfērā (2) ar 21% skābekļa koncentrāciju. (a) luminiscences intensitātes un (b) spektrālā sastāva izmaiņa

Tas norāda, ka palielinās pašvielas defektu koncentrācija, kā arī to, ka luminiscences centri ir saistīti ar skābekļa koncentrāciju, jeb, precīzāk sakot,

skābekļa vakanču koncentrāciju materiālā. Tomēr pašas skābekļa vakances nevarētu būt luminiscences centri, jo tukšai vakancei nav nekādu elektronu pāreju.

Šāda luminiscences spektra bīdīšanās uz lielāko enerģiju pusi labi saskan ar luminiscences raksturīpašību atkarību no ZrO_2 kristāliskās struktūras. Tetragonālās struktūras ZrO_2 arī fotoluminiscences josla novietota pie lielākām enerģijām. Tāpat arī parādīts, ka tieši skābekļa vakances ir saistāmas ar tetragonālās fāzes stabilizēšanu, tādējādi luminiscences joslas pie lielākām enerģijām saistāmas ar luminiscences centriem, kuru apkārtņē ir vairāk skābekļa vakances.

Pie elektrona kūļa ierosmes novērojama luminiscences spektru atkarība no apstrādes atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju un luminiscences intensitātes samazināšanās, samazinoties skābekļa koncentrācijai apstrādes gāzu maisījumā 10. a attēls. Tajā pat paraugā fotoluminiscencei, ierosinātai ar 4.66 eV fotoniem, novērojams pretējs efekts: luminiscences intensitātes palielināšanās, samazinoties skābekļa koncentrācijai apstrādes gāzu maisījumā, 10. b attēls.



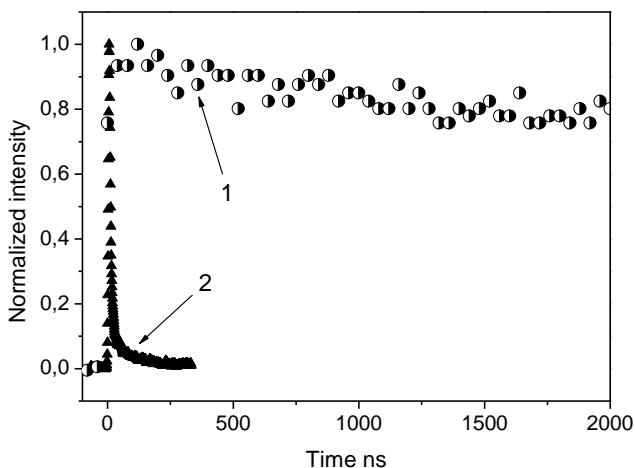
10. attēls

Luminiscences intensitātes atkarība no ZrO_2 apstrādes gāzu maisījumā ar dažādu skābekļa koncentrāciju. Luminiscenci ierosinot ar elektronu kūli (a) un ierosinot ar lāzeru - fotoierosme aizliegtajā zonā (b)

Fotoluminiscences gadījumā defekti tiek ierosināti tieši, bet ierosmē ar elektronu kūli tiek radīti elektroni un caurumi - ierosināts ZrO_2 un tālāk notiek enerģijas un/vai lādiņa pārnese. Luminiscences intensitātes samazināšanās pie elektronu kūļa ierosmes norāda, ka papildus skābekļa vakances traucē ierosinājumu nokļūšanu līdz par luminiscenci atbildīgajiem defektiem. Iespējams, ka skābekļa vakances darbojas kā elektronu ķērāji - lamatas, tādējādi samazinot to elektronu skaitu, kas nokļūst līdz luminiscences centriem un var tur rekombinēt. Taču, palielinoties skābekļu vakanču koncentrācijai, pie ierosmes ar elektronu kūli vajadzētu rasties vairāk F-centriem un vajadzētu būt novērojamai inducētai absorbcijai.

4.4. Inducētā absorbcija

Inducēto absorbciju $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ monokristālā reģistrējam, ierosinot paraugu pie istabas temperatūras ar elektronu kūļa impulsiem. Inducētās absorbcijas spektrs pārklājas ar katodluminescences spektru. Tā kā inducētās absorbcijas sabrukšanas laiki dažādos spektra apgabalos atšķiras, izdevās izdalīt 2 absorbcijas joslas, kuru maksimumi ir pie 1.7 eV un 2.6 eV. Salīdzinot fotoluminescences, inducētās absorbcijas un katodluminescences kinētikas novērojamas būtiskas atšķirības to dzīves laikos, 11.attēls. Inducētās absorbcijas dzīves laiks ir garāks par luminescences dzīves laiku. Tādējādi secināms, ka par luminescenci un inducēto absorbciju ir atbildīgi dažādi defektu centri. Pastāv iespēja, ka centri, kurus novēro inducētajā absorbcijā, varētu būt saistāmi ar ilgi dzīvojošu luminescenci (fosforescenci), kas novērota [17].



11. attēls

Inducētās absorbcijas kinētika (1) un luminescences kinētika pie ierosmes ar elektronu kūli (2) abas kinētikas mērītas pie 2.5 eV

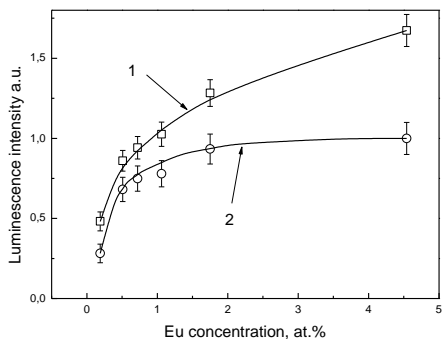
4.5. Eu aktivēti paraugi

Literatūras pārskatā tika atzīmēts, ka Eu joni dažādās matricās tiek izmantoti kā kristāliskā režģa apkārtnes un defektu indikatori. Tādēļ tika veikti eiropija aktivatora luminiscences pētījumi ZrO₂ matricās.

Eu²⁺ luminiscence netika novērota. Pastāv iespēja, ka Eu³⁺, saņemot elektronu, var pārlādēties uz Eu²⁺. Izmantojot fotoierosmi enerģiju apgabalā, zona – zona, elektronu kūļa ierosmi vai arī rentgenstaru ierosmi, neizdevās novērot Eu²⁺ luminiscenci ZrO₂:Eu nanokristālu paraugos. Tas ļauj secināt, ka, ja arī Eu³⁺ saņem elektronu, tad tomēr Eu²⁺ ierosinātais stāvoklis neveidojas. Visticamāk, Eu³⁺ elektronus nesaņem, jo, aizvietojot Zr⁴⁺, aktivatora lādiņš pret kristālisko režģi ir negatīvs. Aprakstītais eksperimenta rezultāts par Eu³⁺ novērošanu ZrO₂:Eu paraugos sakrīt ar darbā [18] aprakstītajiem Eu iebūvēšanās mehānismiem.

4.5.1. Eu luminiscences atkarība no aktivatora koncentrācijas

Eu³⁺ luminiscence ZrO₂ novērojama no elektronu pārejām ⁵D₀ – ⁷F_j (j = 1,2,3,4). Intensīvākās luminiscences joslas atbilst ⁵D₀→⁷F₁ (magnētiskā dipola) pārejai, šo joslu luminiscenci parasti novēro 570 nm – 600 nm apgabalā un ⁵D₀→⁷F₂ (elektriskā dipola) pārejai, kuras luminiscences joslas ir pie 600 – 640 nm (Turpmākajā izklāstā kā luminiscences joslu viļņu garumu mērvienību eV vietā izmantošu nm). Iegūtie eksperimenta rezultāti parādīja, ka tajos ZrO₂ nanokristālos, kuros vienīgais piejaukums ir Eu, luminiscences spektrā pārejai ⁵D₀→⁷F₁ atbilstošā josla ir pie ~590 nm, bet pārejai ⁵D₀→⁷F₂ atbilstošā josla ir pie 613 nm, ja Eu koncentrācija nepārsniedz 1 mol%. Pie lielākām Eu koncentrācijām parādās vēl viena ⁵D₀→⁷F₂ pārejai atbilstošā luminiscences josla, kura ir pie ~607 nm.



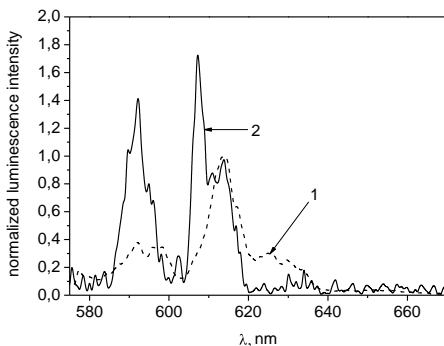
12. attēls

Eu³⁺ luminescences intensitātes atkarība no Eu koncentrācijas pie 613 nm (1) un integrālā intensitāte 600-620 nm diapazonā (2) .

Literatūrā neizdevās atrast skaidru aprakstu, kā mainās Eu³⁺ luminescence ZrO₂ matricā atkarībā no Eu koncentrācijas. Tādēļ tika eksperimentos noteikta Eu³⁺ luminescences intensitātes atkarība no Eu koncentrācijas. Luminescences intensitāte 613 nm joslā, palielinoties Eu koncentrācijai, novērojama piesātināšanās virs 2 at% Eu koncentrācijas (12 attēls līkne 2, bet šāda piesātināšanās nenozīmē, ka novērojama Eu luminescences koncentrācijas dzēšana. Kā jau minēts, salīdzinot spektrus, redzams, ka palielinoties Eu koncentrācijai parādās jauna josla pie ~607 nm, kas arī saistāma ar luminescenci no ⁵D₀→⁷F₂ pārejas. Līdzīga josla pie 605 – 607 nm novērota arī darbos [19, 20, 21].

Luminescences josla pie 607 nm nav saistāma ar Eu savstarpējo mijiedarbību pie lielām koncentrācijām, jo šādu joslu var novērot Y stabilizētos ZrO₂ ar ļoti mazu Eu koncentrāciju, 13. attēls. Šajā paraugā ir stabilizēta teragonālā fāze, bet tā kā Y koncentrācija nav liela, tad iespējams arī monoklīnās fāzes piejaukums. Luminescences josla pie 607 nm saistāma ar teragonālo fāzi, bet 613 nm josla ar monoklīno. Tetragonālā fāze saistāma ar daudz lielāku skābekļa vakanču

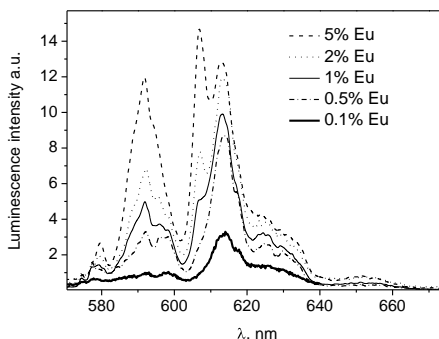
koncentrāciju tādējādi iespējams, ka šī josla saistāma ar Eu joniem, kuriem kaimiņos atrodas skābekļa vakance.



13. attēls

Eu luminescence nanokristālu paraugiem ZrO_2 ar 0,5 at% Eu (1) un
Eu ~0,05 at% Y mol 3% stabilizētā ZrO_2 (2)

Lai iegūtu korektu luminescences intensitātes atkarību no Eu koncentrācijas, izmantojam integrālo luminescences intensitāti 600 – 620 nm apgabalā, kas atbilst $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ elektronu pārejai. Ar integrālo luminescenci šeit sapratīsim laukumu zem luminescences līknes norādītajā spektra apgabalā. Šajā gadījumā ir izmērīta spektra daļa, kas atbilst $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ elektronu pārejai. Novērojams, ka šādā gadījumā (12. attēls) vēl pat pie 5 at% Eu nav novērojama luminescences piesātināšanās, respektīvi, nav novērojama luminescences koncentrācijas dzēšana. Luminescences spektri dažādām Eu koncentrācijām ir apskatāmi 13. attēlā. Novērojams, ka, palielinoties Eu koncentrācijai, luminescences intensitāte no $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pārejas palielinās. Līdzīgi luminescences intensitāte palielinās, palielinoties Eu koncentrācijai, ja apskata luminescences summu no visām Eu pārejām (integrāla luminescence visā spektra diapazonā).



14.attēls

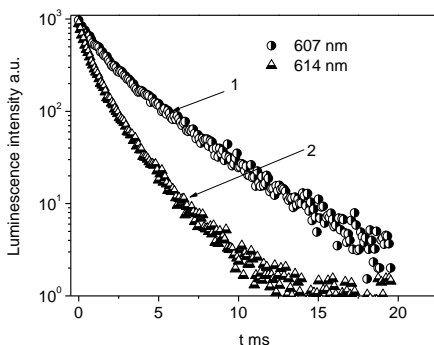
Eu luminiscences atkarība no Eu koncentrācijām $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ (at.%) nanokristālos.

Vairākas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ pārejai atbilstošas luminiscences joslas norāda, ka Eu iebūvējas vairākās pozīcijās ar atšķirīgu apkārtni.

Magnētisko un elektrisko dipolu pāreju varbūtības norāda uz Eu^{3+} apkārtnes simetriju, jo elektrisko dipolu pāreju varbūtība ir stipri saistīta ar apkārtējās kristāliskās struktūras elektrisko lauku, savukārt magnētisko dipolu pārejas maz iespaido apkārtējais kristāliskais lauks. Eu^{3+} apkārtnes simetrijas raksturošanai bieži tiek izmantota Eu^{3+} luminiscences joslu intensitāšu attiecība, kas atbilst ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ un ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ pārejām ($I_{\text{el.dip.}}/I_{\text{magn.dip.}}$). Jo lielāka minētā attiecība, jo zemāka Eu^{3+} apkārtnes simetrija [22]. Paraugiem ar Eu koncentrāciju 5at% un 0.1at% iegūtas attiecības vērtības ir 2,2 un 2,7. Tas norāda, ka simetrija ir augstāka paraugiem ar lielāku Eu koncentrāciju. Y stabilizētā tetragonālas struktūras paraugam, kas satur nelielu daudzumu Eu šis ar simetriju saistāmais parametrs ir 1,3.

Tā kā luminiscence ir no daļēji atļautām Eu pārejām, tad luminiscences dzišanas kinētikas arī ir labs indikators kristāliskās apkārtnes simetrijas vērtēšanai. Luminiscences centram ar augstāku apkārtnes simetriju sagaidāma lēnāka luminiscences dzišana, nekā centram ar zemāku simetrijas apkārtni. Luminiscences

joslai pie 607 nm novērojama lēnāka dzišanas kinētika nekā 613 nm luminiscences joslai (15. attēls). Tādējādi arī luminiscences dzišanas kinētikas norāda uz to, ka lielākas Eu koncentrācijas paraugiem vismaz daļai no Eu luminiscences centriem ZrO_2 nanokristālos ir augstāka apkārtnes simetrija nekā mazas Eu koncentrācijas paraugiem.



15. attēls

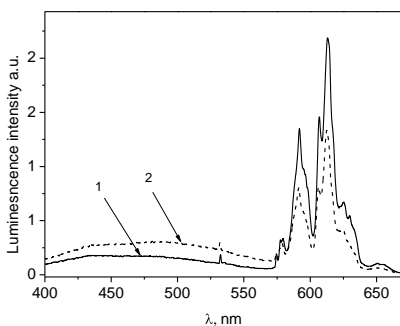
Luminiscences dzišanas kinētikas 607 nm (1) un 613 nm (2) luminiscences joslām

Šāda augstākas apkārtnes simetrija nav izskaidrojama ar skābekļa vakanci blakus Eu jonam, bet gan ar to, ka Eu iebūvējoties Zr vietā, tas iebūvējas kā Eu^{3+} un nepieciešamā lādiņa kompensācija ir nelokāla. Lādiņa kompensācija visticamāk notiek ar skābekļa vakancēm, pie kam tās nav blakus Eu^{3+} joniem. Skābekļa vakancu koncentrācijas pieaugums savukārt var novest pie ZrO_2 tetragonālās vai pat kubiskās fāzes stabilizēšanas. Šo hipotēzi iespējams pārbaudīt ar XRD mērījumiem ZrO_2 paraugiem ar dažādu Eu koncentrāciju. XRD spektros ir redzams, ka pie 0.1 at% Eu koncentrācijas novērojami refleksi pie $\sim 28^\circ$, kas atbilst monoklīnās fāzes ZrO_2 refleksiem. Savukārt, palielinoties koncentrācijai, parādās jauns reflekss pie ~ 30 grādiem, kas saistāms ar ZrO_2 tetragonālajā fāzē. Šie rezultāti parāda, ka iespējama ZrO_2 tetragonālas vai pat kubiskas fāzes stabilizācija ar Eu.

4.5.1. Eu luminiscence un pašvielas defekti

Kā jau minēts, iespējams mainīt skābekļa vakanču koncentrāciju ZrO_2 nanokristālos. Eksperimentos novērots, ka vakuumā ZrO_2 nanokristālos skābekļa vakanču koncentrācija pieaug, skābeklis no nanokristāliem aiziet. Pie YAG lāzera ierosmes (4.66 eV) novērotie luminiscences spektri $ZrO_2:Eu$ (aktivatora koncentrācija 1 at%) nanokristāliskiem paraugiem gaisā, pie normāla atmosfēras spiediena un vakuumā redzami 16. attēlā. Novērojams, ka vakuumā Eu luminiscences intensitāte samazinās.

Skābekļa daudzuma samazināšanās pamatvielā samazina enerģijas pārneši uz Eu, kā rezultātā palielinās pašvielas defektu luminiscences intensitāte, bet samazinās Eu luminiscences intensitāte.



16. attēls

Fotoluminiscence pie 4.66 eV ierosmes ZrO_2 ar Eu 1 at% pie normāla atmosfēras spiediena (1) un vakuumā (2).

Eksperimentā luminiscences ierosināšanai izmantoja YAG lāzera 4 harmoniku (266 nm). Šajā gadījumā ierosme notiek $ZrO_2:Eu$ lādiņa pārnesei joslā, kuras maksimums ir pie 250 nm. Ja Eu^{3+} luminiscenci ierosina Eu^{3+} absorbcijas līnijās, piemēram, 534 nm, tad luminiscences intensitāte $ZrO_2:Eu$ paraugam gaisā un vakuumā nemainās.

5. Kopsavilkums un tēzes

5.1. Kopsavilkums un galvenie rezultāti

Lai pēc iespējas labāk varētu saprast ZrO_2 luminiscences īpašības, veicu plašu zinātniskās literatūras apskatu. Apskatīju un iepazīnos ne tikai ar publikācijām par ZrO_2 optiskajām īpašībām, bet arī par struktūru un ar to saistītām studijām, jonisko vadāmību, izgatavošanas metodēm, teorētiskiem modeļiem utt. Šāda pieeja daudz labāk ļāva iegūt kopskatu par iespējamajiem procesiem ZrO_2 . Šādas literatūras studijas palīdzēja izteikt jaunas iespējamās hipotēzes par luminiscences procesiem ZrO_2 .

Darba praktisko daļu var iedalīt trīs daļās: eksperimentālajā, datu apstrādes un analīzes daļās. Pie eksperimentu datu iegūšanas svarīgs faktors ir iekārtas un pareiza metodikas izvēle. Veicu visu darbā izmantoto datu reģistrāciju, izņemot luminiscences ierosmes spektru, kas iegūts izmantojot sinhrotrona starojumu, kā arī XRD spektru uzņemšanu. Daļa no iegūtajiem rezultātiem saskanēja ar literatūrā aprakstītajiem, bet, tā kā literatūrā bija novērojamas nevienozīmības un pat pretrunas, veicu pilnīgu rezultātu pārbaudi.

Strādājot ar eksperimentālām iekārtām, veicu vairākus uzlabojumus, kā arī strādāju pie divu jaunu iekārtu izveides, lai paplašinātu eksperimentālās iespējas. Lai veiktu ar datoru vadāmus mērījumus, kā arī uzlabotu un paātrinātu datu ieguvī un apstrādi, izstrādāju vairākas datorprogrammas.

Iegūto datu analīzes daļā atziņas, hipotēzes, iespējamie risinājumi un tālākā eksperimentu virzība radās, diskutējot ar darba vadītāju un kolēģiem.

Pirmo reizi veikta ZrO_2 nanokristālu un masīva monokristāla luminiscento īpašību salīdzināšana. Novērota atšķirīga šo paraugu fotoluminiscence, bet līdzīga luminiscence, ierosinot ar elektronu kūli vai rentgenstariem, kas norāda, ka par luminiscenci atbildīgie centri ir līdzīgi, bet to koncentrācijas atšķiras. Tāpat pirmo reizi ZrO_2 monokristālam nomērīta inducētā absorbcija, novērotas divas inducētās absorbcijas joslas.

Pirmo reizi parādīts dažādu skābekļa koncentrāciju saturošu atmosfēru iespaids uz ZrO_2 luminiscenci. Šāda apstrāde atmosfērās ar dažādām skābekļa koncentrācijām maina pašvielas defektu koncentrāciju ZrO_2 kristālā.

Veikti aktivatoru luminiscences pētījumi. Parādīta iespēja stabilizēt tetragonālo un kubisko fāzi, izmantojot eiropiju.

5.2. Aizstāvāmās tēzes

Luminiscences intensitātes atkarība no ZrO_2 nanokristālu izmēra nanopulveros ir saistīta ar elektronisko ierosinājumu bezizstarojuma rekombināciju uz nanokristālu virsmas, tādējādi mazāka izmēra nanokristāliem luminiscences intensitāte ir mazāk intensīva.

Rekombinācijas luminiscences centri gan tīros, gan Y stabilizētos ZrO_2 nanokristālos ir līdzīgi. Taču šo centru koncentrācijas ir atšķirīgas.

ZrO_2 defekti, kuri atbildīgi par luminiscenci, veido ierosināto stāvokļu līmeņu kvazinepārtrauktu spektru aizliegtajā zonā gan masīvā monokristālā, gan nanokristālos.

Slāpekļa un skābekļa gāzu maisījumā atkvēlinātajos ZrO_2 nanokristālos novērotās luminiscences intensitātes izmaiņas saistītas ar skābekļa deficīta radītajiem defektiem, taču par luminiscenci atbildīgie defekti nav skābekļa vakances.

Skābekļa vakances ZrO_2 apgrūtina lādiņu pārnesi un, iespējams, elektronu saķeršana skābekļa vakancēs ir atbildīga par daļu no novērotās īsi dzīvojošās inducētās absorbcijas.

$ZrO_2:Eu$ nanokristālos, Eu iebūvējas tikai kā Eu^{3+} . Elektronu pārejai $^5D_0-^7F_2$ atbilstošās luminiscences joslas novietojums ir atkarīgs no nanokristālu struktūras, monoklīnajai struktūrai atbilst joslas maksimums pie 613 nm, tetragonālajai un kubiskai struktūrai ar maksimumu pie 607 nm. Aktivējot ZrO_2 ar eiropiju, ir iespējams stabilizēt tetragonālo un arī kubisko struktūru.

6. Literatūras saraksts

1. R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ochuchi, Y-N. Xu, W.Y. Ching, Experimental and theoretical determination of the electron structure and optical properties of three phases of ZrO₂, *Physical Review B*, 49, 8, (1994), 5133-5142
2. U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, A. Ikesue, Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, (2009), 283–291
3. V. Antonov- Romanovskij, *Kinetika fotoljumescenij kristalafosforof*, Nauka, (1966)
4. D.W. McComb, Bonding and electronic structure in zirconia pseudopolymorphs investigated by electron energy-loss spectroscopy, *Physical Review B*, 54, 10, (1996), 7094-7102
5. L.Nasdala, C.L. Lengauer, J.M. Hanchar, A.Kronz, R.Wirth, P. Blanc, A.K. Kennedy, A-M. Seydoux-Guillaume, Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence, *Chemical Geology*, 191, (2002), 121– 140
6. M. Kirm, J. Aarik, M. Jurgens, I. Sildos, Thin films of HfO₂ and ZrO₂ as potential scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 537, (2005), 251–255
7. J. Aarika, H. Mandar, M. Kirm, L.Pung, Optical characterization of HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films*, 466, (2004), 41– 47
8. J. Joo, T. Yu, Y.W.Kim, H.M. Park, F. Wu, J.Z. Zhang, T. Hyeon, Multigram Scale Synthesis and Characterization of Monodisperse Tetragonal Zirconia Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 21, (2003), 6553-6557
9. Y. Cong, B. Li, B. Lei, W. Li, Long lasting phosphorescent properties of Ti doped ZrO₂, *Journal of Luminescence*, 126, (2007), 822–826
10. K. Hachiya, H. Oku, J. Kondoh, Photoluminescence in yttria-stabilized zirconia of aging effects, *Physical Review B*, 71, 064111, (2005), 064111-(1-7)
11. N. Maeda, N. Wada, H. Onoda, A. Maegawa, K. Kojima, Spectroscopic properties of Er³⁺ in sol–gel derived ZrO₂ films, *Thin Solid Films*, 445, (2003), 382–386
12. F.Boulc'h, E. Djurado, Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution, *Solid State Ionics*, 157, (2003), 335– 340

13. R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, M. Zelner, Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence, *Materials Letters*, 45, (2000), 154–156
14. J.A. Brito-Chaparro, A. Aguilar-Elguezabal, J. Echeberria, M.H. Bocanegra-Bernal, Using high-purity MgO nanopowder as a stabilizer in two different particle size monoclinic ZrO₂: Its influence on the fracture toughness, *Materials Chemistry and Physics*, 114, (2009), 407–414
15. M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, Y. Feldman, S.R. Cohen, R. Tenne, Preparation and Characterization of CdTe Nanoparticles in Zirconia Films Prepared by the Sol Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20, (2001), 153–160
16. V. Aleksadrov, S Batigov, B Kuljvaskaja, E. Lomonova, V. Podgornij, E. Svistova. Isledovanje emisonih I nekotrih opticeskih svoist monokristalam tvordih rastvorov ZrO₂ – Y₂O₃, *Izvestija akademij nauk. T46, Nr12*, (1982)
17. N.S. Andreev, A.V. Emeline, V.A. Khudnev, S.A. Polikhova, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Photoinduced chesorluminescence from radical processes on ZrO₂ surfaces, *Chemical Physics Letters*, 325, (2000), 288–292
18. P. Dorenbos, Energy of the Eu2p 5d state relative to the conduction band in compounds, *Journal of Luminescence*, 128, (2008), 578–582
19. Z.W. Quan, L.S. Wang, J. Lin, Synthesis and characterization of spherical ZrO₂:Eu³⁺ phosphors by spray pyrolysis process, *Materials Research Bulletin*, 40, 5, (2005), 810-820
20. L. Chen, Y. Liu, Y. Li, Preparation and characterization of ZrO₂:Eu³⁺ phosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, 381, (2004), 266–271
21. S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lü, Z. S. Yang, G. J. Zhou, H. P. Zhang, Y. Y. Zhou, S. M. Wang, Structure evolution and photoluminescence properties of ZrO₂:Eu³⁺ nanocrystals, *Optical Materials*, 28, 10, (2006), 1222-1226
22. H.-Q. Liu, L.-L. Wang, S.-G. Chen, B.-S. Zou, Optical properties of nanocrystal and bulk ZrO₂: Eu³⁺, *Alloys and Compounds*, 448, 1-2, 10 (2008), 336-339

Autora publikāciju saraksts

Raksti tieši saistīti ar promocijas darba tēzēm:

1. K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, J.D. Fidelus, W. Lojkowski, Radiative decay of electronic excitations in ZrO_2 nanocrystals and macroscopic single crystals, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol.55, No.3, (2008), 1523-1526
2. L. Grigorjeva, D. Millers, A. Kalinko V. Pankratov and K. Smits, Time-Resolved Cathodoluminescence and Photoluminescence of Nanoscale Oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 29, (2008), 255-259
3. Janusz D. Fidelus, Witold Lojkowski, Donats Millers, Larisa Grigorjeva, Krishjanis Smits, Robert R. Piticescu, Zirconia Based Nanomaterials for Oxygen Sensor – Generation, Characterisation and Optical Properties, *Solid State Phenomena*, Vol. 128, (2007), 141-150
4. K.Smits, L. Grigorjeva, W. Łojkowski, J.D.Fidelus, Luminescence of oxygen related defects in zirconia nanocrystals, *Physca status solidi (c)* 4 , 3, (2007) 770–773
5. K. Smits, D. Millers, L. Grigorjeva, J. D. Fidelus, W. Lojkowski, Comparision of $ZrO_2:Y$ nanocrystals and macroscopic single crystal luminescence, *Journal of Physics: Conference Series* 93, (2007), 012035
6. K.Smits, L. Grigorjeva, D.Millers, W. Łojkowski, A.Opalinska, J.D.Fidelus, Luminescence of yttrium stabilized tetragonal zirconia, *Acta Metallurgica Slovaca*, 13 (2007), 87-90
7. K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A.Opalinska, J. D. Fidelus, W. Lojkowski, Europium doped zirconia luminescence, *Optical Materials (OM-D-09-00603R2)*

Iesniegtas publicēšanai:

8. K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, Luminescence of ZrO_2 , *Jurnal of Luminescence*
9. J. D. Fidelus, W. Łojkowski, D. Millers, K. Smits, L. Grigorjeva, Advanced nanocrystalline ZrO_2 for optical memory sensors, *IEEE Transcriptions*.

Ar aizstāvamajām tēzēm nesaistītas publikācijas:

10. L.Grigorjeva , D.Millers , K.Smits, W.Lojkowski, T. Strachowski,C. J. Monty, The luminescence properties of ZnO: Al nanopowders obtained by sol gel and vaporization-condensation methods, Solid State Phenomena Vol. 128 (2007) pp. 135-140
11. A. Kalinko, J.D. Fidelus, L.Grigorjeva, D.Millers, C. J. Monty, K. Smits, Luminescence properties of ZnO nanopowders, Journal of Physics: Conference Series 93 (2007) 012044
12. V. Skvortsova , N. Mironova-Ulmane, L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, Transient and stable color centers in neutron irradiated MgO, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) pp. 2941–2944
13. L.Grigorjeva, D. Millers, J. Grabis, C. Monty, A. Kalinko, K.Smits, V.Pankratov, Luminescence properties of ZnO nanocrystals and ceramic, IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.55, No.3, (2008) pp. 1551-1555
14. L. Grigorjeva, D. Millers, K. Smits, V. Pankratov, W. Lojkowski, J.D. Fidelus, T. Chudoba, K. Bienkowski, C. Montym Excitonic luminescence in ZnO nanopowders and ceramics, Optical Materials, 31, (2009), 1825-1827

Dalība zinātniskās konferencēs

Darba rezultāti apspriesti vairāk kā 20 konferencēs, līdzautors vairāk kā 30 referātiem. Ar mutiskiem referātiem esmu uzstājies tādās starptautiskās konferencēs kā: ICDIM'2008 un FMNT, kā arī piedalījies ar stenda referātiem EMRS FALL MEETING, LUMDETR 2009, 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society Estrel Convention Center, SCINT 2007, NTNE 2007, EURODIM'2006, NANOVED, ECO- NET 2006 Workshop, DOP-2005 un LU CFI zinātniskajās konferencēs.

Pateicība

Īpašs paldies Donatam Milleram un Larisai Grigorjevai par lielo atbalstu zinātniskā darba tapšanā un konstruktīvām diskusijām, kritiku zinātnisko rezultātu apspriešanā.

Vēlos izteikt arī pateicību visiem Cietvielu Fizikas institūta kolēģiem, it sevišķi Anatolijam Šarakovskim, Anatolijam Mišņevam un Linardam Skujam par palīdzību pētnieciskajā darbā.

Liels paldies W. Lojkowska (Polija), R. Piticescu un J. Grabja vadītajiem ķīmiķu kolektīviem par pētniecības darbam nepieciešamo paraugu sintēzi.

Darbs tapis pateicoties Eiropas Sociālā Fonda un LZP finansiālajam atbalstam.

