



LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

Krišjānis Šmits

**Cirkonija dioksīda nanokristālu
luminiscence**

Promocijas darbs

Darba vadītājs: Dr. habil. phys. Larisa Grigorjeva

Rīga, 2010

Anotācija

Cirkonija dioksīds (ZrO_2) ir materiāls ar vairākām unikālām īpašībām, tādēļ 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 $ZrO_2:Y_2O_3$ 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 ziņas par luminiscenci ZrO_2 nanokristālos un iegūtos rezultātus iespējams izmantot luminiscento sensoru izveidei skābekļa koncentrācijas noteikšanai.

Abstract

Zirconia (ZrO_2) have a number of unique properties, therefore it is widely used in industry. Information about luminescence and the explanation of its origin, described in scientific papers is unclear and even contradictoriness.

The study of time-resolved luminescence of zirconia was carried out. It is found that the excitation of intrinsic defect luminescence band is possible within band gap and also band – to- band excitation is possible. The continuous shift of luminescence band position on excitation photon energy was observed. This effect was suggested to be due to the quasi-continuous energy spectrum in band gap. The transient absorption measurements for $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ single crystal was carried out for first time.

The Eu^{3+} luminescence spectral dependence on activators concentration in ZrO_2 nanocrystals is shown. It is found that with increase of Eu concentration the phase transition occurs and tetragonal and even cubic phase is stabilized.

These new results about zirconia nanocrystal luminescence properties gives additional information about physical processes in zirconia and is possible to use in further investigations for applications in oxygen sensors.

Saturs

1. Ievads.....	6
1.2 Darba motivācija	7
1.3 Darba mērķi.....	8
1.4 Autora ieguldījums	8
1.5 Darba zinātniskā novitāte.....	9
2. Literatūras apskats	10
2.1 Vispārējās ziņas par ZrO_2	10
2.2 Cirkonija dioksīda polimorfisms.....	12
2.3 Nanokristāli, to izmēru iespaids uz materiālu īpašībām.....	15
2.4. ZrO_2 optiskās īpašības	17
2.4.1. ZrO_2 zonas platums un absorbcijas spektri	17
2.4.2. Neaktivēta ZrO_2 luminiscence	20
2.4.3. Aktivētu ZrO_2 kristālu luminiscence.....	26
2.4.4. Luminiscence ar laika izšķiršanu.....	36
2.4.5. Skābekļa efekts	38
2.5. Kopsavilkums par literatūras pārskatu	39
3. Materiāli un to izgatavošana	40
3.1. Paraugu sintēze.....	40
3.1.1. Sol-gel metode.....	40
3.1.2. Hidrotermālā metode.....	41
3.1.3. Mikroviļņu stimulētā hidrotermālā metode.....	41
3.1.4. Plazmas sintēze.....	42
3.2. Paraugu sagatavošana	43
3.3. Apstrāde dažādās gāzēs	44
3.4. Pētītie paraugi.....	45
4. Pētījumu metodikas, iekārtas	47
4.1. Paraugu īpašību noteikšana.....	47
4.1.1. Ķīmiskā tīrība	47
4.1.2. Struktūras noteikšana	49

4.1.3. Morfoloģija.....	50
4.1.4. Nanokristālu graudu izmēra noteikšana	51
4.2. Iekārtas	52
4.2.1. Luminiscences mērījumu metodikas.....	52
4.2.2. Luminiscences mērījumu iekārtas	54
4.2.3. Inducētās absorbcijas reģistrācijas iekārtas.....	57
5. Rezultāti un to analīze	58
5.1. Neaktivētu ZrO ₂ nanokristālu luminiscence	58
5.2. ZrO ₂ defektu luminiscence.....	61
5.2.1. Dažādu ZrO ₂ paraugu salīdzinājums.....	61
5.2.2. Nanokristālu graudu izmēru ietekme	65
5.2.3. Virsmas defektu teorētiskais sadalījums ZrO ₂ nanokristāliem.....	68
5.2.4. Y stabilizēti paraugi	70
5.2.5. Monokristāla un nanokristālu salīdzinājums	73
5.2.6. Foto luminiscences joslu novietojums	75
5.3. Apstrādes atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju	77
5.4. Inducētā absorbcija	79
5.5. Iespējamie luminiscences centri.....	81
5.6. Eu aktivēti paraugi.....	84
5.6.1. Eu ³⁺ un Eu ²⁺ luminiscence ZrO ₂ matricā	84
5.6.2. Eu luminiscences atkarība no aktivatora koncentrācijas.....	86
5.6.3. Eu luminiscence un pašvielas defekti	91
6. Kopsavilkums un tēzes.....	93
6.1. Kopsavilkums un galvenie rezultāti	93
6.2. Aizstāvāmās tēzes.....	94
7. Literatūras saraksts	95
Autora publikāciju saraksts	105
Raksti tieši saistīti ar promocijas darba tēzēm.....	105
Iesniegtas publicēšanai	105
Ar aizstāvamajām tēzēm nesaistītas publikācijas	106
Dalība zinātniskās konferencēs	106

1. Ievads

ZrO₂ (cirkonija dioksīds) ir platzonas (~5eV) 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. Šī 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 ZrO₂ keramiku arī ir iegūti

pozitīvi rezultāti. Līdz ar to aktuāli ir ZrO₂ nanokristālu optisko īpašību pētījumi, to rezultātu salīdzināšana ar rezultātiem, kas iegūti monokristālu pētījumos.

ZrO₂ 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 ZrO₂ esošo defektu pārlādēšanās rezultātā, zinātniskajos žurnālos informāciju atrast neizdevās. Tāpat neizdevās atrast informāciju par ZrO₂ luminiscences atkarību no skābekļa koncentrācijas materiālā. Šo jautājumu risināšana ir aktuāla gan no fundamentālo pētījumu viedokļa, gan arī no ZrO₂ iespējamās praktiskās izmantošanas viedokļa un tādēļ šajā darbā tika veikti pētījumi, kas veicinātu minēto problēmu risināšanu.

1.2 Darba motivācija

Iepriekšminēto ZrO₂ 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 ZrO₂ paraugiem, dažādu kristālisko struktūru, stabilizētiem un ar piemaisījumiem, kā arī ar dažādām metodēm sintezētiem materiāliem. Datu nepilnība par ZrO₂ luminiscencetajām īpašībām, to atkarību no termiskās apstrādes gāzu maisījumos ar dažādu skābekļa koncentrāciju, kā arī par nanokristālu un masīvu monokristālu salīdzināšanu bija galvenā motivācija, lai veiktu šajā darbā aprakstītos pētījumus. Jāatzīmē, ka veicot pētījumus, parādījās arī jauni risināmie jautājumi, piemēram, krājoties eksperimentu rezultātiem pat to, ka skābekļa vakances ZrO₂ traucē lādiņa pārnesei, rodas jautājums vai tas varētu būt novērojamās inducētās absorbcijas cēlonis.

1.3 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 iespējamus 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 novērojami 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.

1.4 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, adoptējis 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.

1.5 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, pētījumu rezultātā parādīts:
 - ZrO_2 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 ķērājcentri.
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 apskats

2.1 Vispārējās ziņas par ZrO₂

Cirkonija dioksīds ir cieta, kristāliska viela ar blīvumu 5.68 g/cm³ (monoklīnai fāzei). Tam ir ļoti zema siltuma vadītspēja, tādēļ to bieži izmanto gan iekšdedzes gan reaktīvo dzinēju detaļu pārklājumos, tādējādi pasargājot tās no pārāk straujās sakaršanas un nodrošinot augstāku maksimālo darba temperatūru. Pēc termodinamikas, jo lielāks temperatūras pārkritums, jo lielāks lietderības koeficients, tādēļ svarīgi nodrošināt pēc iespējas augstāku darba temperatūru. Tāpat šī zemā siltuma vadītspēja apvienojumā ar augstu kušanas temperatūru (2715 °C) un mazu termiskās izplešanās koeficientu (temperatūrās līdz 100°C tas ir $7,2 \cdot 10^{-6}$ [m/°C]), nodrošina plašas izmantošanas iespējas dažādās augsttemperatūras iekārtās. Jāatzīmē arī ļoti labas mehāniskās īpašības, tādējādi cirkonija keramikas tiek izmantotas kā metāla aizstājējs, kur nepieciešama elektromagnētisko viļņu caurlaidība modernajā elektronikā kā izolatoru, gan arī izgatavo mehāniskās komponentes lietošanai augstās temperatūrās. Vēl jāatzīmē, ka ZrO₂ keramikas izmanto zobu protēzēm un citām protēzēm, jo tās labi sadzīvo ar cilvēku audiem. [1, 2, 3, 4].



1. attēls

Dabiskas izcelsmes ZrO₂ kristāls, ZrO₂ keramika un turētājos iepresēts ZrO₂ nanopulveris

Cirkonija dioksīdam ir liels refrakcijas indekss 2.23 [5], tādēļ stabilizēti kristāli tiek plaši izmantoti juvelierizstrādājumos, tāpat tiem ir liela cietība - 8 pēc

Mosa skalas, tādēļ tie vizuāli un pēc cietības ir līdzīgi ar dimantiem. Vizuāli pat grūti noteikt atšķirību, tādēļ juvelieri pārbauda siltumvadāmību, dimantiem tā ir liela, cirkonija dioksīdam zema. Aktivējot kristālus ar dažādu tipa aktivatoriem, iespējams variēt kristālu krāsu, piemēram: Ti-dzeltenbrūna nokrāsa, Er- sārts, Cr- zaļš, Ce-dzeltens, kā arī oranžs un sarkans. Arī dabīgajiem ZrO_2 dārgakmeņiem ir reto zemju piejaukumi [6, 7].

ZrO_2 ir labs jonisks vadītājs (elektrisko vadītspēju nodrošina jonu migrācija kristālā). Jonu vadāmības fenomens cietās vielās tiek pētīts jau sen. Šīs parādības intensīvā pētīšana ir saistīta ne tikai ar vēlmi izprast jonu vadāmības mehānismus, bet arī ar ZrO_2 tiešu izmantošanu par cietvielu elektrolītu. Materiāli, kuros joni nodrošina augstu elektrovadāmību, bet tajā pat laikā elektroni un caurumi ir mazkustīgi, izraisa lielu zinātnisku interesi. Salīdzinot ar šķidrājiem elektrolītiem, cietajiem elektrolītiem parasti tikai viens jonu tips ir kustīgs. ZrO_2 kristālā tas ir skābeklis. Svarīgs ir arī elektronikā izmantojamo elektrolītu izmērs un savietojamība ar citām elektriskām komponentēm. Izmērs un forma ir tikai dažas no cietvielu elektrolītu priekšrocībām. Populārākais no joniskajiem vadītājiem ir Y stabilizēts ZrO_2 , kuram joniskās vadāmības atkarībai no Y koncentrācijas ir maksimums pie Y koncentrācijas 10mol% [8, 9, 10]. ZrO_2 labā jonu vadītspēja nodrošinājusi materiāla plašu pielietojumu, kā arī piesaistījusi pētnieku interesi. Plaši tiek pētīts ZrO_2 pašvielas defektu un piemaisījumu iespaids uz jonisko vadītspēju [11]. Jonu vadītspēja nodrošināja plašu ZrO_2 keramiku izmantošanu skābekļa sensoros (lielākajā daļā mūsdienu auto ir uz ZrO_2 elektriskajām īpašībām balstīts skābekļa sensors), kurināmajās šūnās utt. .

2.2 Cirkonija dioksīda polimorfisms

Pie atmosfēras spiediena ir zināmas trīs ZrO_2 polimorfās formas: monoklīnā, tetragonālā un kubiskā. Pie temperatūras 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 [12].

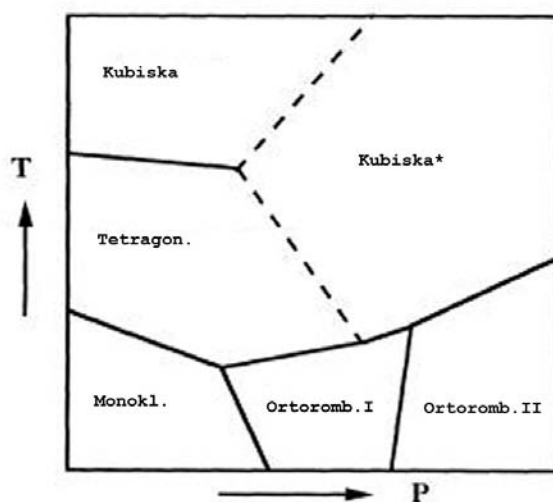
Kristāliskā režģa konstantes [\AA] ir:

$a=5.151$, $b=5.212$, $c=5.317$, $\beta=99.23^{\circ}$ monoklīnajai struktūrai,

$a=3.606$, $c=5.180$ tetragonālai struktūrai;

$a=5.086$ kubiskai struktūrai. Literatūrā atrodamo režģu parametru atšķirības parasti ir angstrēmu desmitdaļu robežās. [13, 14, 15].

Kristālisko modifikāciju blīvumi: $5,68 \text{ g/cm}^3$ monoklīnās, $6,10 \text{ g/cm}^3$ tetragonālās un $6,27 \text{ g/cm}^3$ kubiskās struktūras cirkonija dioksīdam.



2. attēls

ZrO_2 fāzu diagramma [16]

Kā tas redzams no fāzu diagrammas, skatīt 2.attēlu, tīram ZrO_2 ir iespējamas dažādas fāzes, atkarībā no temperatūras un spiediena [16].

Iegūstot ZrO_2 kristālus no kausējuma, kausējumam sacietējot pie normāla spiediena, 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 monoklīnās 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.

Lielākā daļa tehnoloģisko pielietojumu ir tieši kubiskam ZrO_2 , kuru sauc arī par stabilizētu cirkonija dioksīdu. Tetragonālās fāzes ZrO_2 sauc par daļēji stabilizētu. Pastāv vairāki ZrO_2 terogonālās un kubiskās fāzes stabilizēšanas mehānismi.

Teorētiski iespējams kubisko un tetragonālo fāzi stabilizēt tikai ar skābekļa vakancēm, kas saistāms ar ideju par to, ka elektriskās un strukturālās īpašības cirkonija dioksīdā tiek kontrolētas ar skābekļa vakancu radīto apkārtnes kropļojumu [17]. Šī iemesla dēļ ir sagaidāms, ka nestehiometriskos ZrO_2 kristālos vienlaicīgi varētu pastāvēt vairākas kristāliskās fāzes, radot kristālu nehomogenitāti. Tīrā kristālā stabilizācija ar skābekļa vakancēm ir iespējama tikai, ja daļa no cirkonija joniem ir ar izmainītu lādiņa stāvokli, proti, Zr^{4+} vietā Zr^{3+} vai arī divu elektronu lokalizāciju skābekļa vakancē, katram no šiem variantiem sagaidāmas atšķirīgas apkārtējo jonu relaksācijas [16].

Pēc ZrO_2 nanokristālu sintēzes var pastāvēt iespēja, ka ZrO_2 ir amorfā fāzē, turpmākajā procesā, veidojoties nanokristāliem, apkārtējā amorfā fāze stabilizē nanokristāliskus tetragonālās vai pat kubiskās fāzes ieslēgumus. Atlaidinot (karsējot) šos amorfos paraugus ar kristāliskajiem ieslēgumiem, amorfās struktūras sakārtotība palielinās, paaugstinot atlaidināšanas temperatūru, kā rezultātā var arī notikt kristālisko ieslēgumu fāzu pārejas no kubiskās uz tetragonālo fāzi pie $350^{\circ}C$, bet uz monoklīno fāzi pie $950^{\circ}C$ [18].

Līdzīgi - tīra ZrO_2 maza izmēra nanokristāli var būt tetragonālā fāzē, jo ZrO_2 nanokristālu struktūra tiek stabilizēta ar graudu izmēru. Ja sintezējot nanokristālus, to izmērs ir mazāks par kādu kritisko izmēru, tad tiek iegūti tetragonālas fāzes nanokristāli. Plazmas sintēzes gadījumā graudu kritiskais izmērs ir 18nm [19], ķīmiskās sintēzes gadījumā 30nm [20]. Nanokristāliem ar mazu graudu izmēru virsmas laukuma un tilpuma attiecība strauji pieaug. Pieaugot virsmai, palielinās virsmas enerģija, kā rezultātā enerģētiski izdevīgāka kļūs tetragonālā fāze. Virsmas brīvās enerģijas pieaugumu ZrO_2 aprēķina sekojoši:

$$\Delta E = \frac{12N(n-1)^2 d^2 K \gamma}{n^3}, \text{ kur } \Delta E\text{- enerģijas pieaugums; } N\text{- Avogadro skaitlis;}$$

d - skābekļa jona rādiuss, K -konstante, γ -virsmas enerģija, n skābekļa jonu skaits. Pēc formulas redzams, ka ΔE aptuveni ir apgriezti proporcionāls skābekļa jonu skaitam. Jo lielāks skābekļa jonu skaits, jo mazāka enerģijas izmaiņa. Palielinoties nanokristālu izmēram, virsmas laukuma attiecība pret tilpumu samazinās, tāpat samazinās arī virsmas enerģijas relatīvais pieaugums, kā rezultātā notiek pāreja no tetragonālās uz monoklīno fāzi. Ja abas fāzes ir līdzsvarā, tad abu fāžu brīvās enerģijas ir vienādas:

$$G_m + \gamma_m A_m = G_t + \gamma_t A_t, \text{ kur } \gamma\text{-virsmas enerģija; } G\text{-relatīvi lielu monokristālu molārā brīvā enerģija; } A\text{- molārā virsma. Tetragonālās un monoklīnās fāzes līdzsvara nosacījumi izpildās, ja } \text{ZrO}_2 \text{ nanokristālu graudu izmēri ir } 30\text{nm [20].}$$

Atšķirības novērotajos graudu izmēru lielumos, pie kuriem notiek fāzu pāreja ir skaidrojama ar vairākiem faktoriem: ar nanokristālu formu, nanokristālu apkārtni (bieži kristālu audzēšana tiek veikta šķīdumos vai matricās), kā arī pašvielas un piemaisījumu defektu koncentrācijas lielumu. Vienkāršāk izsakoties, nanokristālu virsma pielīdzināma amorfam stāvoklim, jo pati virsma attiecībā pret kristālisko režģi uzskatāma par nesakārtotu sistēmu. Virsmas defekti transformē ZrO_2 nanodaļiņas kristālisko režģi.

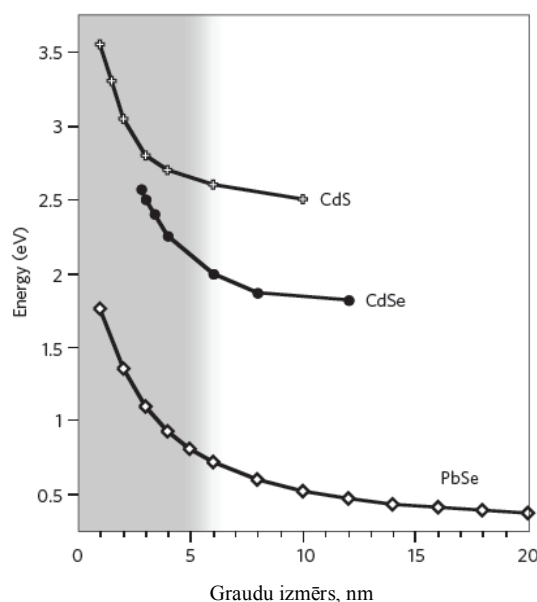
Fāzu pārejas ZrO_2 izraisa ievērojamas materiāla īpašību izmaiņas, tādēļ tīrs-neaktivēts, nestabilizēts ZrO_2 , kuram iespējamas fāzu pārejas, nav labākais materiāls praktiskiem pielietojumiem. Praksē pārsvarā tiek izmantoti stabilizēti ZrO_2 . Šeit jāatzīmē, ka aktivatoru katjonu radītie režģu kropļojumi ir nenozīmīgi un neizskaidro tetragonālās vai kubiskās fāzes stabilizēšanas iespēju ar atšķirīgajiem aktivatoru jonu rādiusiem. Stabilizācijā visbiežāk tiek izmantoti joni ar zemāku valenci nekā Zr^{4+} , tādēļ kristāla kopējās elektroneitralitātes saglabāšanai nepieciešama lādiņa kompensācija, lādiņa kompensācija tiek realizēta ar skābekļu vakancēm, režģa relaksācija ap šīm vakancēm nodrošina jaunas kristāliskās struktūras rašanos.

Visplašāk izmantoti ir kubiskās fāzes ZrO_2 , kuras stabilizēšanai galvenokārt izmanto itriju [21]. Jāatzīmē, ka tetragonālās un kubiskās fāzes stabilizācijai var izmantot arī citus aktivatorus, piemēram, Mg vai Ca [12].

2.3 Nanokristāli, to izmēru iespaids uz materiālu īpašībām

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 ZrO₂ monokristālu audzēšanu padara par dārgu energoietilpīgu, kā arī darbietilpīgu procesu. Praktiskai pielietojšanai alternatīva ZrO₂ monokristāliem ir šī materiāla keramikas, kas pagatavotas no mikro un nanokristāliskiem pulveriem. Nanokristāli no monokristāliem neatšķiras tikai ar fiziskiem-ģeometriskiem izmēriem, tādēļ ir jāņem vērā vairākas nianšes. Tāpat nanostrukturēti materiāli var būt ne tikai nanodaļiņas ar izmēriem nano diapazonā, bet arī lielāka izmēra materiāli, kuriem ir nano izmēru struktūra (nanoporas, nanotīkli, plānās kārtiņas utt).

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 ZrO₂ caurspīdīgas keramikas, kuras var izmantot lāzeru optikā [22].



3. attēls

Dažādu nanostrukturētu materiālu aizliegtās zonas platuma maiņa atkarībā no nanokristālu graudu izmēra nm (pelēkā tonī iezīmēts apgabals kur aizliegtās zonas platums mainās strauji) [23]

Nanokristālu graudu izmēram samazinoties, nākas saskarties ar materiālu īpašību maiņām, kas dažos gadījumos var tikt izmantotas, bet dažkārt izrādīties traucējošas. Pētījumos iegūtās zināšanas par nanokristālu īpašību izmaiņu atkarību no to izmēriem un šo īpašību izmantošanu rezultējušās ar jaunu zinātniskā virziena izveidošanos. Bieži, lai aprakstītu ar nano izmēru objektu saistītās tehnoloģijas, tiek lietota sekojoša definīcija: Nanotehnoloģijas – tādu materiālu, ierīču un sistēmu izstrāde, izgatavošana un ieviešana, kuru dimensijas ir ar kārtu 1 līdz 100 nm un pateicoties saviem nanoizmēriem, raksturīgas jaunas un ievērojami uzlabotas fizikālās, ķīmiskās un bioloģiskās īpašības, jaunas parādības vai procesi. Pārsvarā efekti parādās, izmēram samazinoties zem 30 nm [23].

Viena no vieglāk izprotamākajām īpašību maiņām ir ķīmiskās aktivitātes palielināšanās, samazinoties izmēriem, jo, samazinoties izmēram, palielinās materiāla virsmas laukuma un tilpuma attiecība (virsmas - tilpuma attiecība). Šī attiecība strauji palielinās nanoizmēru diapazonā. Ir saprotams, ka atomiem, kas atrodas uz materiāla virsmas ir viegli piedalīties ķīmiskās reakcijās. Nanodaļiņas izmēram samazinoties, virsmas atomu skaits pret atomiem, kas atrodas tilpumā strauji palielinās. Līdzīgi intuitīvi varētu iedomāties, ka, samazinot daļiņu izmēru, mainās kušanas temperatūra, jo, materiālam kūstot, atomi no cietas vielas virsmas pāriet šķidrumā, izkusušajā vielā. Daudz interesantāka un komplicētāka ir optisko, elektrisko un mehānisko īpašību izmaiņa. Mainoties izmēram, var mainīties materiāla aizliegtās zonas platumus 3.attēls [23]. Tādējādi iespējams, ka mainās arī luminiscences īpašības. Var mainīties luminiscences intensitāte, spektrālais sadalījums, ZrO_2 atkarībā no graudu izmēra iespējama tetragonālas fāzes stabilizācija, kā rezultātā novērojamas izmaiņas luminiscences spektrā [24, 25] un dzišanas kinētikā [26]. Luminiscences intensitāte var samazināties saistībā ar pašvielas defektu skaita palielināšanos, ierosinājumiem rekombinējot uz virsmas bezistarojuma ceļā, (daļa defektu saistīta ar virsmu, bet, tā kā nanokristālos ir liela virsmas/ tilpuma attiecība, tad arī šo defektu ietekme palielinās, samazinoties izmēriem), kā arī ar gaismas izkliedi uz nanodaļiņu virsmām. Luminiscences intensitāte var arī palielināties, ja šī luminiscence saistīta ar jau minētajiem virsmas defektiem. Spektrālais sadalījums arī mainās, mainoties ar luminiscenci saistīto defektu koncentrācijai. Dzišanas kinētikas luminiscence no aizliegtām pārejām mainās, jo nanokristāliem ir lielāki kristāliskā režģa kropļojumi kas palielina aizliegtās pārejas varbūtību.

2.4. ZrO₂ optiskās īpašības

Zinātniskajā periodikā ir atrodams daudz publikāciju, kurās minēta ZrO₂ luminiscence. Tā kā ZrO₂ praktiskai izmantošanai piemērotākie ir tā pulveri, jeb dispersā forma, tad arī literatūrā atrodamiem luminiscences pētījumi pārsvarā veikti neaktivētiem un aktivētiem ZrO₂ pulveriem. Kristālītu graudu izmērs dažādos pētījumos bijis dažāds – no dažiem desmitiem nanometru līdz apmēram 100 μm. Diemžēl, atrodamas tikai dažas publikācijas - pārsvarā par stabilizētu, ZrO₂ monokristālu luminiscenci. Jāatzīmē, ka publikācijās nav atrodami pārliecinoši skaidrojumi par ZrO₂ luminiscences mehānismiem. Literatūrā atrodami eksperimentu rezultāti un to skaidrojumi bieži ir savstarpēji nesalīdzināmi vai pat pretrunīgi.

ZrO₂ ir plats caurspīdības apgabals, ko no vienas puses ierobežo pamatvielas elektronu pārejas (fundamentālā absorbcija), kuras ierosinās sākot no 4,2 eV, bet no otras puses fononu izsuktā absorbcija.

2.4.1. ZrO₂ zonas platums un absorbcijas spektri

Nanostrukturētu un mikrostrukturētu tīru (turpmāk tekstā izmantošu apzīmējumu neaktivētu, jo praktiski nepastāv pilnīgi tīras vielas) un ar dažādiem elementiem aktivētu ZrO₂ plaši izmanto, un šie materiāli ir viegli pieejami, tāpēc publikācijās aprakstīto pētījumu lielākā daļa ir veikti tieši ar šādiem paraugiem.

Zonu teorija [27] 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: ZrO₂ 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 [12, 28], savukārt teorētiski aprēķinātais aizliegtās zonas platums monoklīnajai fāzei ir 4.46, tetragonālai fāzei ir 4.28 un kubiskai fāzei ir 4.93 [12, 28].

Ir liela izkliede eksperimentāli noteiktajos aizliegtās zonas platumos, taču šie dati rāda, ka dažādas struktūras ZrO₂ zonas platums var būt atšķirīgs. Kvalitatīvi teorētiskajiem novērtējumiem saskatāma tāda pat tendence, kā eksperimentāli iegūtajiem datiem – lielākais aizliegtās zonas platums ir kubiskas struktūras ZrO₂, bet mazākais ir tetragonālas struktūras ZrO₂. Nav zināms, kas nosaka fundamentālās absorbcijas malu – pašvielas eksitonu ierosināšana vai pārejas zona-zona.

Neaktivēta ZrO_2 tetragonālās fāzes nanokristāliem fundamentālās absorbcijas mala atrodas pie 4.6 eV [29], kas atbilst tetragonālās struktūras kristālu zonas platumam. Savukārt 0.3 mol% TiO_2 aktivētos un 12 mol% Y_2O_3 stabilizētos ZrO_2 novērota fundamentālas absorbcijas mala pie mazākām fotonu enerģijām, piemēram, $ZrO_2:Ti$ absorbcijas mala konstatēta pie 3.75 eV [30], bet $ZrO_2:Y$ robežās no 4.23 eV līdz 4.46 eV. Līdz ar to arī aizliegtās zonas platums stabilizētos un aktivētos paraugos var būt atšķirīgs no šī platumā neaktivētos paraugos [30]. 9,5mol% Y_2O_3 stabilizētiem ZrO_2 nanokristāliem absorbcijas mala var būt no 4.23 līdz 4.96 eV, atkarībā no nanokristālu termiskās apstrādes argona atmosfērā [31]. Arī 12 mol% CaO un 9.5 mol% Y_2O_3 stabilizētiem kristāliem novērojamas absorbcijas malas pie dažādām enerģijām ~4.7 eV un 4.1 eV un absorbcijas malu bīdīšanās atkarībā no apstrādes [32].

Svarīgs secinājums ir par aktivēto ZrO_2 kristālu aizliegtās zonas platumu. Ja aktivatora koncentrācija ir neliela, salīdzinot ar pamatvielas atomu koncentrāciju, tad aktivatoru labi apraksta donoru vai akceptoru līmeņi, kas novietoti aizliegtajā zonā. Parasti šiem līmeņiem atbilst atsevišķas absorbcijas joslas materiāla caurspīdības apgabalā un viņu klātbūtne praktiski nemaina aizliegtās zonas platumu. Liela aktivatora koncentrācija izsauc aizliegtās zonas platumā izmaiņas, kas nozīmē, ka mainās fundamentālās absorbcijas malas novietojums un līdz ar to iespējama arī zonu struktūras maiņa. Šajā gadījumā aktivators jau jāuzskata par pamatvielas sastāvdaļu, un runa ir nevis par aktivētu ZrO_2 kristālu, bet gan par jaunu vielu – jaukto oksīdu. Labs piemērs ir iepriekš pieminētais $ZrO_2-Y_2O_3$ ar Ti piejaukumu – Ti koncentrācija paraugā sasniedz 0.3 mol%, Y 12 mol% un aizliegtās zonas platums ir samazinājies par ~1.25 eV [30], tātad patiesībā ir $(ZrO_2-Y_2O_3):Ti$ sistēma, kas var būt cietais šķīdums vai arī fāžu maisījums, kā arī sarežģītāka sistēma.

Kristālos ar lielu piemaisījumu koncentrāciju parasti novērojama arī paaugstināta pašvielas defektu koncentrācija. Pašvielas defekti rodas divu iemeslu dēļ: (I) piemaisījuma atoma vai jona izmēri ir atšķirīgi no pamatvielas atomu vai jonu izmēriem; (II) piemaisījuma jona lādiņa stāvoklis ir atšķirīgs no pamatvielas jonu lādiņa. Pēdējā gadījumā, lai saglabātos kristāla elektroneitralitāte, ir nepieciešama lādiņa kompensācija, parasti anjona vai katjona vakances, vai arī pamatvielas jonu lādiņu stāvokļa izmaiņa. Lādiņa kompensācija var būt lokāla – atbilstošā vakance iebūvējas blakus piemaisījumam, vai arī nelokāla – piemaisījums un tā lādiņu kompensējošais defekts ir telpiski atdalīti. Liela defektu koncentrācija parasti noved

pie to savstarpējas mijiedarbības, kā rezultātā rodas kompleksi defekti un to agregāti. [21].

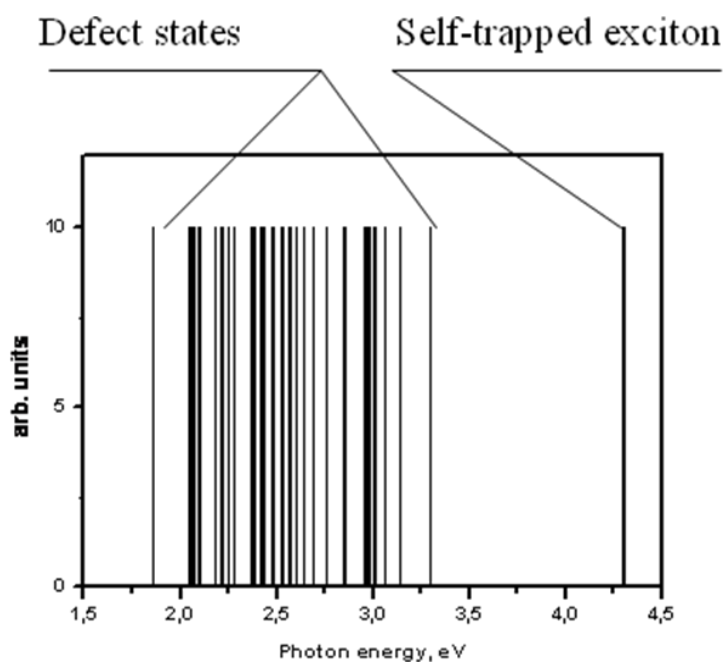
ZrO₂ kristālos ievadot Y³⁺, tā lādiņa kompensācija, domājams, notiek ar skābekļa vakancēm un pētījumi rāda, ka šādos kristālos parādās papildus absorbcijas josla pie 2.5 eV, kas varētu būt saistīta ar skābekļa vakanču klātbūtni kristālos [33]. Pati skābekļa vakance nevar būt absorbcijas centrs, jo par absorbciju atbildīgas ir elektronu pārejas. Tāpēc svarīgi noskaidrot, vai ZrO₂ - Y₂O₃ kristālos skābekļa vakances satver elektronus. Diemžēl, šo informāciju neizdevās atrast. Y³⁺ lādiņa kompensācija ir iespējama ar skābekļa vakanci, kura satvērusi vienu elektronu (F⁺-centrs) un varētu būt gan absorbcijas, gan luminiscences centrs. Šeit jāpiebilst, ka F⁺-centra luminiscence sagaidāma pie fotonu enerģijām mazākām par 2.5 eV (Stoksa nobīde) un esošie dati par itrija stabilizēta ZrO₂ kristālu luminiscenci nedod iemeslu domāt, ka tiek novērota F⁺-centru luminiscence.

Citos darbos novērota absorbcijas josla pie 3.44 eV, kas novērota ar Y₂O₃ 9,5 mol% stabilizētā ZrO₂. Šo absorbcijas joslu darba [31] autori saista ar F centriem. Līdzīga absorbcijas josla pie 3.31 eV novērota arī ZrO₂ kas stabilizēts ar 12 mol% Y₂O₃ [34].

Darbā [32] parādīta absorbcijas malas nobīdīšanās 12 mol % CaO un 9,5 mol% Y₂O₃ stabilizētiem ZrO₂ kristāliem atkarībā no termiskās apstrādes inertas gāzes atmosfērā, tādējādi samazinot skābekļa koncentrāciju. Šādā apstrādē absorbcijas mala bīdās uz mazākām enerģijām. Pirms un pēc apstrādes absorbcijas spektru starpības spektrā Y stabilizētiem paraugiem parādās plata josla ar maksimumu pie 3.3 eV Šādu absorbcijas malas bīdīšanos uz mazākām enerģijām nevar izskaidrot ar aktivatoru- stabilizatoru izraisītajām struktūras izmaiņām.

2.4.2. Neaktivēta ZrO₂ luminiscence

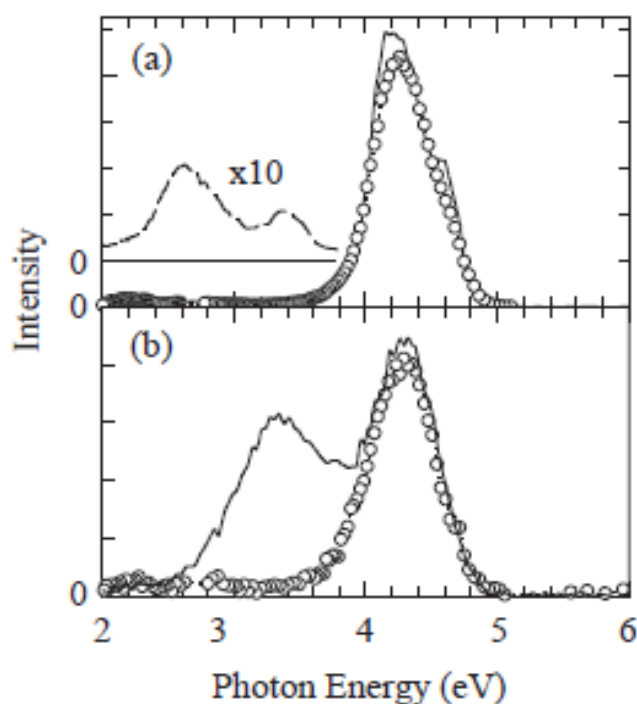
Dažādu autoru darbos aprakstīto ZrO₂ luminiscences joslu novietojumus spektrā var sadalīt 3 apgabalos. Viens apgabals, kurā luminiscences joslu enerģijas ir zem 2 eV, otrs apgabals no 2 līdz 3.5 eV un trešais apgabals virs 4 eV. Neizdevās atrast datus par ZrO₂ pašvielas defektu vai citāda veida pašvielas 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⁺) [6]. Viens no piemaisījumiem, no kura gūti attīrīt Zr ir Hf, savukārt HfO₂ luminiscences joslas pārklājas ar ZrO₂ joslām [35, 36]. Apgabals 2 - 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 [29, 37]. Joslas virs 4 eV tiek saistītas ar eksitonu luminiscenci ZrO₂ [35]. Tomēr jāatzīmē, ka literatūras dati par šo apgabalu ir salīdzinoši skopi.



4. attēls

Novērotie luminiscences maksimumi ZrO₂ materiālos

4. attēlā redzamās līnijas norāda uz luminiscences joslu novērojumiem kādā no publikācijām, varam redzēt, ka daudz luminiscences joslu novērojumu ir tieši defektu luminiscences apgabalā. Dažādu autoru darbos aprakstītais ZrO_2 defektu luminiscences joslu skaits ir no 1 līdz 8 [38]. 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 ZrO_2 monokristāla luminiscenci, taču ir atrodams daudz datu par luminiscenci nano un mikro strukturētos materiālos. Luminiscences un absorbcijas pētījumi masīvos, tīros ZrO_2 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 eksperimentu apstākļiem.



5. attēls

ZrO_2 plāno kārtiņu eksitona un pašvielas defektu luminiscences spektri paraugiem pie 10 K, kas audzēti (a) pie 870 K un (b) pie 770 K temperatūras

Ar aplīšiem atzīmēts luminiscences spektrs pie ierosmes 5.39 eV, bet ar līniju pie ierosmes 6.89 eV

Kā tas redzams 5. attēlā 10 K temperatūrā ZrO_2 plāno kārtiņu luminiscences maksimums novērojams pie 4.2 - 4.35 eV, bet vājākas joslas apgabalā 2.5 - 3.5 eV [35]. Luminiscences ierosmei izmantots sinhrotrona starojums ultravioletajā apgabalā (iespējams iegūt augstas intensitātes un augstas enerģijas ultravioleto starojumu, iespējama ZrO_2 foto ierosme ar enerģijām virs aizliegtās zonas. Pamatvielas luminiscences (4.2 eV) termiskā dzēšana sākas pārsniedzot 150K temperatūru. Luminiscenci joslas apgabalā 2 - 3 eV iespējams ierosināt kristāla aizliegtajā zonā, kas norāda uz doto joslu piederību defektiem. Luminiscences josla pie 4.2 eV pēc novērojumiem citos oksīdos, temperatūras un šīs joslas luminiscences intensitātes atkarības un citiem parametriem norāda uz šīs joslas piederību autolokalizēta eksitona luminiscences joslai [35].

Interesants ir pētījums, kurā autori arī ierosmē izmantojuši sinhrotrona radīto ultravioleto starojumu. Tetragonālas struktūras (ar monoklīnas fāzes piejaukumu) ZrO_2 plānām kārtiņām novērota luminiscence pie 3.17 eV un plecs (vājāka josla, kuru daļēji pārklājas ar daudz intensīvāko 3,17 eV joslu) pie 3 eV, tāpat novērojamas vēl divas daudz vājākas joslas pie 3.9 eV un 2.65 eV. [24] Intensīvākajai luminiscences joslai novēroti divi ierosmes maksimumi pie 7.56 eV un 5.12 eV. Abās ierosmes joslās novērojamie fotoluminiscences spektri līdzīgi, bet ar 7.56 eV pret 5.12 eV iegūtās luminiscences intensitātes attiecību 0.75 (ar šo luminiscences intensitātes attiecību saistāma tetragonālās un monoklīnās struktūras koncentrāciju attiecība). Savukārt, monoklīnās fāzes plānajām kārtiņām novērojams luminiscences maksimums pie 2.6 eV un plecs 2.9 eV, kā arī trīs vājākas joslas pie 3.65 eV, 1.92 eV un 1.85 eV. Intensīvākajai joslai novērojams intensīvs ierosmes maksimums pie 5.27 eV un mazāk intensīvas ierosmes joslas pie 7.56 eV un 5.9 eV. Šo ierosmes joslu attiecība ir 0.2. Raksta [24] autori parāda saistību starp luminiscenci un kristāliskās struktūras tipu (dažādu struktūru ZrO_2 novērota atšķirīga luminiscence), bet nedod informāciju par centru dabu. Raksta [24] autori dažādās ierosmes joslas saista ar aizliegtās zonas platumu dažādās kristāliskās struktūrās (bet šāda enerģijas atšķirība tetragonālajai fāzei 8 eV un monoklīnai 5.42 eV šķiet pārspīlēta). Tāpat nav skaidrs - kādēļ ir novērotas vairāk kā viena ierosmes josla un kā tieši struktūra ietekmē ar defektiem saistītu luminiscences joslu novietojumu.

Pēc citu autoru darba [39] luminiscences spektrā tīram monoklīnas struktūras ZrO_2 polikristālam novērojama viena dominējoša josla ar maksimumu ap 2.57 eV. Joslas forma ir tuva Gausa joslai un, pēc autoru domām iespējams, šī luminiscences

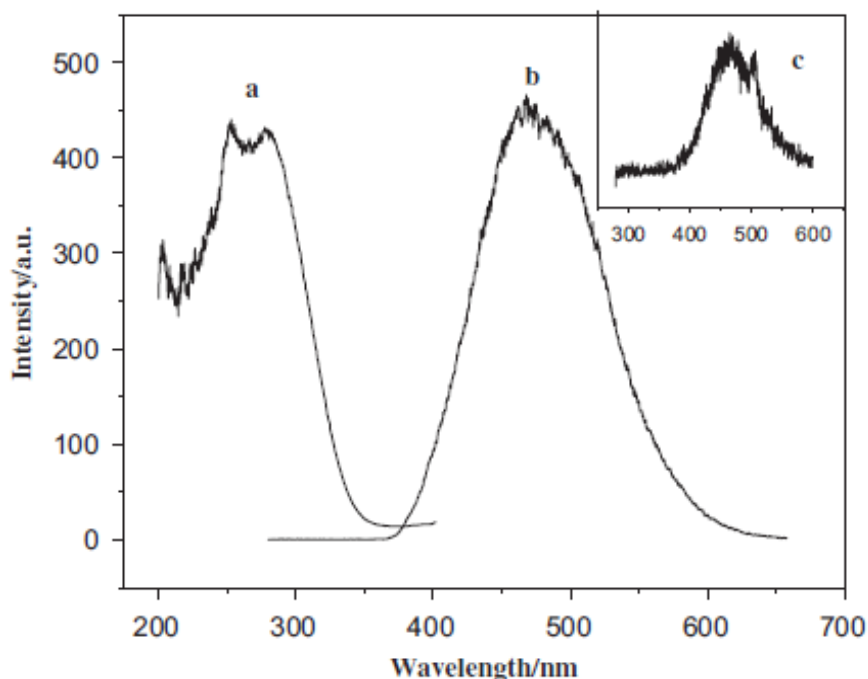
josla saistīta ar autolokalizētu eksitonu. Tomēr jāatzīmē, ka vēlākie citu autoru pētījumi šo plato joslu piesaista ar skābekļa vakancēm saistītiem defektiem [18, 29]. Līdzīga josla pie 2.56 eV novērota gan tīram ZrO_2 gan dažādiem Zr saturošiem jauktiem oksīdiem [40].

Tīriem tetragonālās fāzes ZrO_2 nanokristālu paraugiem ar daļiņu izmēru 4nm, izmantojot 4.13 eV fotoierosmi, novērojama luminiscences josla ar maksimumu pie 3.3 eV, kuras pusplatums ir 0.8 eV. Šai luminiscences joslai novērots ierosmes maksimums pie 3.5 eV, kas arī norāda uz 3.3 eV luminiscences joslas saistību ar defektiem [29]. Savukārt darbā [41] tetragonālās fāzes tīriem ZrO_2 nanokristāliem, izmantojot 4.88 eV fotoierosmi, novērota plata josla ar diviem maksimumiem 2.57 eV un 2.7 eV, kā arī diviem pleciem pie 2.96 eV un 3 eV. Pie ierosmes enerģijas 3 eV novērota viena plata luminiscences josla pie 2 eV [41]. Iespējams, ka abos darbos novērotās atšķirības saistāmas ar dažādām fotoierosmes enerģijām, kā arī ar dažādām paraugu iegūšanas metodēm.

Cirkonija dioksīda monoklīnās fāzes mikrokristāliem (graudu izmērs 10-100 μ m), ierosinot ar 4.6 eV, novērojama apmēram 0.7 eV plata luminiscences josla ar maksimumu pie 2.7 eV. Šai luminiscences joslai atbilst divi ierosmes maksimumi pie 4.6 eV un 3.75 eV [18]. Iegūtajām luminiscences joslām pie maksimumiem 2.7 eV un 3.3 eV ir iespējama ierosme aizliegtajā zonā, kā arī ar enerģijām virs aizliegtās zonas, kas norāda uz to piederību pašvielas defektu centram, kur viena ierosme atbilstu tiešai defektu ierosmei otrā gadījumā notiek elektronu un caurumam saķeršana, kas arī noved pie pašvielas defekta ierosinātā stāvokļa izveidošanās.

Luminiscences josla pie 2.63 eV (skatīt 6. attēlā) saistāma ar elektronu pārejām F^+ centrā (vakance ar vienu elektronu) [37]. Šai luminiscencei ierosmes spektrā novērojamas divas joslas pie 4.88 eV un 4.25 eV. Šāds centrs pie zona - zona ierosmes (rodas elektronu un caurumu pāri), saķer elektronu un rodas F centrs, tālāk tam pastāv iespējama rekombinēt ar caurumu, emitējot fotonu. Paraugus sintezējot CO atmosfērā, luminiscences joslas intensitāte palielinās. Skatīts arī sintēzes temperatūras iespaids uz luminiscenci. Luminiscences intensitāte ir lielāka pie augstākām ZrO_2 sintēzes temperatūrām, kas skaidrots ar nanokristālu augšanu un to struktūras maiņu, kā rezultātā izmainās zonas platums. To, ka luminiscences centri saistāmi ar skābekļa vakancēm, norāda rezultātu atkarība no apstrādes bezskābekļa atmosfērā. Nav skaidrs apgalvojums - ja pie lielākām sintēzes temperatūrām mainās

struktūra - zonas platums, tad iespējamā struktūras maiņa varētu būt no tetragonālās uz monoklīno, tādējādi zonas platums palielinās, kas ir pretrunā ar autoru [37] skaidrojumu. Nav skaidrs arī, ja modeļa pamatā ir elektronu caurumu pāru veidošanās ar sekojošu, elektronu saķeršanu uz vakancēm vai F^+ centriem un tālāko relaksāciju ar caurumiem, kā šo luminiscences joslu iespējams ierosināt līdz pat 3.6 eV, kas ir stipri zem aizliegtās zonas platuma [37].



6. attēls

a) ZrO_2 ierosmes spektrs luminiscences joslai pie 2.63 eV (471nm), b) luminiscences spektrs pie 4.88 eV (254 nm) ierosmes, c) luminiscences pēcspīdēšana [37]

Katodluminiscences (ierosmē ar elektronu kūli) spektrā cirkonija dioksīdu plānām kārtiņām novērota plata josla ar maksimumu pie 2.48 eV, savukārt fotoluminiscencē bez iepriekš minētā novērojams papildus maksimums pie 2.9 eV, šīm luminiscences joslām novērojami ierosmes maksimumi pie 3.5 eV un 4.13 eV. Savukārt šķidrā slāpekļa temperatūrā katodoluminiscencē novērojamas joslas pie 2.81 eV un 2.25 eV [42]. Atšķirības katodoluminiscencē un fotostimulētā luminiscencē skaidrotas ar dažādo ierosinošā starojuma iespīšanās dziļumu, kā arī ar atšķirīgo starojuma ierosmes dabu.

Aprakstītais labi ilustrē iepriekš minēto, ka dažādos darbos, aprakstītās luminiscences spektrālais sastāvs ir atšķirīgs, un tas liek domāt, ka novērotā luminiscence nāk no dažādiem luminiscences centriem. Kaut arī literatūrā atrodama informācija par neaktivētu ZrO_2 luminiscenci ir dažāda, tomēr ir iespējami daži secinājumi. Tetragonālās un monoklīnas struktūras ZrO_2 luminiscences spektri atšķiras. Tetragonālās struktūras paraugiem novērota luminiscences josla pie lielākām enerģijām. Tāpat jāatzīmē, ka luminiscences joslām apgabalā no 3.5 eV uz mazāko enerģiju pusi novērotas ierosmes joslas, kuras novietotas ZrO_2 aizliegtajā zonā, tātad tiek ierosināti vai nu pašvielas defekti, vai arī nekontrolējami piemaisījumi.

Luminiscences centru modeļi ZrO_2 kristālos nav skaidri. Pamatvielas luminiscences centrs varētu būt autolokalizēts eksitons (ar luminiscences maksimumu pie 4.2 eV) [35, 39] un pamatvielas defektu luminiscence varētu būt saistīta ar skābekļa vakancēm. Nav izslēgts, ka luminiscences centrs ir Zr^{3+} , kas ir detektēts ar EPR metodi ZrO_2 kristālos ar skābekļa deficītu, bet pētījumi rāda, ka Zr^{3+} novērojams tikai uz nanokristālu graudu virsmas [43]. Nanokristālu izmēram samazinoties, relatīvajam Zr^{3+} ieguldījumam luminiscencē būtu jāpieaug, taču tas nav novērots. Tetragonālās fāzes ZrO_2 novērojama liela attāluma atšķirība starp cirkoniju un tam esošo tuvāko un tālāko skābekli [20]. Tādejādi iespējams, ka potenciāli, kas saistāmi dažādajiem Zr un O attālumiem dod ieguldījumu luminiscencē.

2.4.3. Aktivētu ZrO₂ kristālu luminiscence

Aktivētajiem kristāliem, ja aktivatora koncentrācija neliela un notiek pamatvielas ierosme, ir novērojama gan pamatvielas, gan aktivatora luminiscence. Jāsaka gan, ka ne visiem aktivatoriem ZrO₂ ir novērojama to specifiskā luminiscence. Ierosinot aktivatora absorbcijas joslā pārsvarā novērojama tikai aktivatora luminiscence. Ja aktivators stabilizē tetragonālo vai kubisko fāzi, tad to sauc arī par stabilizatoru. Ļoti bieži tiek izmantots stabilizēts ZrO₂, kuram ir pievienots struktūru stabilizējošs elements, būtībā tiek pētīta aktivatora luminiscence jauktā oksīdu kristālā.

Plaši pētīti arī ar retzemju elementiem aktivēti ZrO₂ kristāli. Tāpat kā daudzos citos materiālos arī ZrO₂ novēro retzemju elementiem raksturīgās šaurās luminiscences joslas – līnijas un, protams, arī atbilstošās ierosmes (absorbcijas) līnijas. Visvairāk ziņu ir par Pr, Tb un Eu aktivētiem ZrO₂ kristāliem. Aktivētu ZrO₂ materiālu luminiscences īpašību apskatu sadalīju 3 daļās: (I) ZrO₂ ar populārākajiem stabilizatoriem (Y, Ca, Ce); (II) grūti atdalāmie piemaisījumi (Ti, Hf, Fe); (III) aktivatori ar labām luminiscences īpašībām un potenciālām izmantošanas iespējām

ZrO₂:Y luminiscence

Itrijs ir populārākais ZrO₂ aktivators- stabilizators. Atkarībā no nanokristālu izmēriem (10-40nm apgabalā) pilnībā tetragonālu fāzi stabilizē ar 2.5-5 mol% itrija piedevu, bet ar 7.5-10 mol% iespējama pilnīga kubiskas fāzes stabilizēšana [1]. Luminiscences joslas no 2- 4 eV nav saistāmas ar Y klātbūtni ZrO₂ [39]. Y stabilizēta un neaktivēta ZrO₂ luminiscences pētījumi, kas rāda, ka šādos kristālos novērojama luminiscences josla ar maksimumu pie 2.7- 2.8 eV, kura ierosinās virs 5eV, kā arī divas luminiscences joslas ar maksimumiem pie 2.3 eV un 2.5 eV. Abas pēdējās luminiscences joslas ierosinās spektra apgabalā starp 3.7 eV un 5.0 eV [44], tās saistītas ar defektu luminiscenci. Iespēju, ka itrija stabilizētos ZrO₂ kristālos varētu būt novērojama Y₂O₃ luminiscence, var izslēgt, jo pētījumi rāda, ka neaktivētiem Y₂O₃ kristāliem ir raksturīga plata luminiscences josla ar maksimumu ap 3.6 eV. Ierosmes maksimums 3.6 eV luminiscences joslai ir ap 6 eV. [45]. Vairākos darbos tiek atzīmēts, ka luminiscences joslas forma nemainās, mainot Y koncentrāciju, bet citos atzīmēts, ka luminiscences joslu novietojums ir atkarīgs no Y koncentrācijas - palielinot Y koncentrāciju, luminiscences joslas un to ierosmes joslas pārbīdās spektrā uz augstāko enerģiju pusi. Viens no minētajiem skaidrojumiem ir iespējamā zonu

struktūras maiņa atkarībā no Y koncentrācijas jauktajā oksīdu kristālā [44]. Citi autori Y stabilizētos paraugos novēro pat 5 luminiscences joslas ar maksimumu pie 3,54 eV un mazāk intensīviem maksimumiem pie 3,1 eV; 3 eV; 2,75 eV un 2,64 eV [46], taču šajā darbā esošo luminiscences spektru forma pieļauj domu par nekorektu eksperimentu.

Apskatot literatūras datus, var secināt, ka nav novērojama Y specifiskā luminiscence, bet novērotās joslas un to spektrālās izmaiņas saistāmas ar ZrO₂ un ZrO₂:Y jaukto kristālu pašvielas defektiem un šo defektu koncentrācijas atkarību no Y piemaisījuma koncentrācijas. Kā iepriekšējā nodaļā jau tika apspriests, pašvielas defektu luminiscences joslas tetragonālās un kubiskās fāzēs ZrO₂ nanokristāliem atrodas pie augstākām enerģijām nekā monoklīnās fāzes ZrO₂, bet tā kā Y stabilizē tetragonālo vai kubisko fāzi, tad arī ZrO₂:Y pašvielas defektu luminiscēs joslas atrodas pie augstākām enerģijām.

ZrO₂:Ca luminiscence

Līdzīgi kā Y stabilizēts ZrO₂ arī Ca stabilizēts ZrO₂ ir kubiskas struktūras. Ca stabilizētam ZrO₂ arī novēro 2.5 eV luminiscences joslu, kā arī papildus joslu ar maksimumu pie 2 eV [32]. Ca ir otrs visplašāk izplatītais ZrO₂ kubiskās fāzes stabilizators pēc Y.

ZrO₂:Ce luminiscence

Ce arī minams kā populārs tetragonālās un kubiskās fāzes stabilizētājs. ZrO₂ aktivētam ar Ce luminiscences spektrā novērojamas trīs platas joslas: 2.63 eV, 2.34 eV un 1.94 eV, pie 3.58 eV ierosmes. Apskatot luminiscenci atkarībā no Ce koncentrācijas pie 5mol% Ce koncentrācijas novērojama lielākā luminiscences intensitāte. Novērojama relatīvi liela luminiscences intensitāte, kas parāda dotā materiāla potenciālo izmantošanas iespēju lāzeru optikā. [47]. Jāatzīmē arī, ka CeO₂-ZrO₂ veido nepārtrauktu cieto šķīdumu rindu [48], tādēļ ZrO₂ iespējama jebkura Ce koncentrācija.

ZrO₂:Ti luminiscence

Titāns ir viens no elementiem, kas sastopams kubiskās fāzes dabiskās izcelsmes ZrO₂ kristālos. Ti dod ZrO₂ oksīdam dzeltenbrūnu nokrāsu, tātad satur savas specifiskās absorbcijas joslas. Mākslīgi sintezējot šādus dārgakmeņus, Ti cirkonija dioksīdā tiek jaukts kopā ar Y.

Situāciju labi demonstrē iepriekš minētais piemērs (ZrO₂-Y₂O₃):Ti, kur Y koncentrācija ir 12% un Ti koncentrācija 0,3%. Novērotās luminiscences joslas

maksimums ir pie 2.2 eV, un tās ierosmes maksimums ir pie 3.75 eV, kas atbilst iespējamam Ti absorbcijas joslas maksimumam. Tādēļ secināts, ka 2.2 eV luminiscences josla ir aktivatora luminiscence [30].

Savukārt nestabilizētam ZrO₂, aktivējot to ar Ti, palielinās pašvielas defektu luminiscences josla pie 2.63 eV, bet spektra forma nemainās. Pašvielas defektu koncentrācijas palielināšanās skaidrota ar Ti⁴⁺ valences maiņu uz Ti³⁺ sintēzes procesā, tādējādi lādiņu kompensē skābekļa vakances, ar kurām arī saistāma pašvielas defektu koncentrācijas palielināšanās un attiecīgi luminiscences intensitātes pieaugums. [37].

ZrO₂ aktivētu ar 8% TiO₂ un 8% Y₂O₃ iespējams izmantot toksisko NO_x gāzu elektriskai detektēšanai.[49]. Tāpat no Ti un Y₂O₃ stabilizētiem paraugiem iegūtas caurspīdīgas keramikas [22].

ZrO₂:Hf luminiscence

Hafnijam un cirkonijam ir zināmas līdzības ārējo elektronu čaulu konfigurācijā, tādēļ sagaidāms ka Hf un Zr oksīdiem būs līdzīgas īpašības. Pašvielas luminiscence un tās ierosme apstiprina šo pieņēmumu. Līdzīgi ZrO₂ luminiscencei arī HfO₂ autolokalizēta eksitona josla novērojama pie 4.43 eV un pašvielu defektu joslas 2.5-3 eV apgabalā. [35]. Ne tikai luminiscences īpašības Zr un Hf oksīdiem ir līdzīgas, jonu rādiuss Hf ir 0.78 Å un 0.79 Å Zr joniem. Abi oksīdi plaši tiek izmantoti keramiskajos materiālos, abiem ir augsta ķīmiskā stabilitāte, tie ir labi dielektriķi un novērojama zema vadītspēja, labas katalītiskās īpašības, kā arī citas līdzīgas īpašības. Tādēļ tos bieži sauc par dvīņiem [50]. Kā jau minēts iepriekš, Hf ir biežs ZrO₂ piemaisījums, no kura ZrO₂ grūti attīrīt, tādēļ, apskatot ZrO₂ īpašības, jāņem vērā HfO₂ piemaisījuma koncentrācija un HfO₂ īpašības.

ZrO₂:Fe luminiscence

Dzelzs arī ir viens no dabiskajiem Zr piemaisījumiem. Ar dzelzi aktivētiem un itrija stabilizētiem paraugiem ir plata luminiscences josla, kuru iespējams apksimēt ar divām gausa līknēm ar maksimumiem pie 2.43 eV un 2.8 eV, kas atbilst neaktivēta ZrO₂ pašvielas defektu luminiscencei [51]. Raksta [51] autori šīs joslas saista ar vakancēm tilpumā un vakancēm uz virsmas. Luminiscences intensitāte Fe aktivētiem paraugiem ir par kārtu vājāka nekā tādiem pašiem neaktivētiem. Iespējamais skaidrojums ir tāds, ka Fe darbojas kā bezistarojuma centrs. Palielinot Fe koncentrāciju, 2.43 eV un 2,8 eV luminiscences joslu intensitāšu attiecība mainās, kas, iespējams, skaidrojams ar dažādo Fe iebūvēšanos nanokristālos.

ZrO₂:Ni luminiscence

Ar Ni aktivētiem tetragonālas fāzes ZrO₂ nanokristāliem ir izteikta luminiscences josla ar maksimumu ap 2eV, luminiscences ierosmes maksimums ir pie 2.56 eV. Mainoties Ni koncentrācijai, luminiscences spektra forma nemainās. Palielinot Ni koncentrāciju līdz 1mol%, luminiscences intensitāte palielinās, bet, to vēl palielinot, parādās koncentrācijas dzēšana [52]. Šie fakti liecina, ka minētā 2 eV luminiscences josla ir aktivatora Ni luminiscence. Aktivatora luminiscence novērota ne tikai ierosinot aktivatora absorbcijas joslā, bet arī, ja tiek ierosināta pamatviela. Pēdējā gadījumā aktivators satver pamatvielas ierosinājumus.

ZrO₂:Sc un ZrO₂:In luminiscence

Y stabilizētiem un ar Sc aktivēti (ar 5 dažādām Sc koncentrācijām) un Y stabilizēti un In aktivēti (9 dažādas In koncentrācijas). ZrO₂ paraugi gan Sc, gan In aktivētiem paraugiem novērojama plata luminiscences josla 2- 3 eV, kas saistīta ar ZrO₂ pašvielas defektiem. Palielinot Sc vai In koncentrāciju, palielinās luminiscences joslas plecs pie lielākām enerģijām. Platā luminiscences josla sadalīta 6 apakšjoslās un skatīta šo joslu atkarība no aktivatoru koncentrācijas. Novērots 2.7 eV joslu intensitātes pieaugums, paaugstinot aktivatoru koncentrāciju [53].

ZrO₂:Pr luminiscence

ZrO₂:Pr luminiscences spektrā novēro līdz deviņām līnijām (2.53 eV, 2.45 eV, 2.31 eV, 2.18 eV, 2.1 eV, 2.0 eV, 1.92 eV, 1.71 eV un 1.66 eV), kas atbilst elektronu pārejām Pr³⁺ jonā. Visintensīvākā ir līnija pie 2.0 eV, kuras ierosmes maksimums ir pie 4.2 eV [18, 54, 55]. Aktivējot ar Pr, pazūd neaktivētiem ZrO₂ kristāliem raksturīgās luminiscences joslas pie 2.5 eV un 2.7 - 2.8 eV, kas norāda, ka notiek enerģijas pārnese no pamatvielas uz aktivatoru [56]. Tāpat, ierosinot pie 4.96 eV, novērojama ZrO₂ pašvielas un Pr luminiscence, kas norāda uz enerģijas pārnesei caur ZrO₂ matricu, bet, ierosinot 4.18 eV, kas atbilst Pr ierosmei, novērojama tikai Pr luminiscence [57].

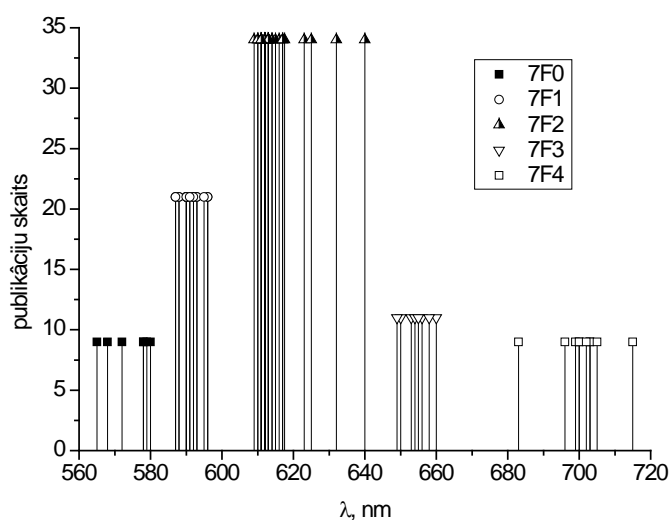
ZrO₂:Tb luminiscence

Līdzīga aina kā ZrO₂:Pr novērota ZrO₂:Tb. Tb³⁺ ZrO₂ matricā raksturīgas izteiktas luminiscences līnijas pie 2.53 eV, 2.25 eV, 1.99 eV, 1.82 eV, kur 2.25 eV josla ir intensīvākā [58, 59]. Jāatzīmē, ka papildus ievadot CdS, Tb luminiscences intensitāte ZrO₂ kristālos pieaug seškārtīgi [58].

ZrO₂:Tb kristālos ar CdS nanokristāliem luminiscences intensitātes pieaugums varētu būt saistīts ne tikai ar enerģijas pārnēsi, bet arī ar luminiscences dzišanas laika samazināšanos, kas norāda uz tiešu sadarbību starp Tb³⁺ un CdS nanokristāliem.

ZrO₂:Eu luminiscence

Eu ir plaši izmantots aktivators. Eu parasti iebūvējas ar lādiņu stāvokli Eu²⁺ (luminiscences joslām zilajā spektra apgabalā) vai Eu³⁺ (luminiscences joslām sarkanajā spektra apgabalā). Eu³⁺ luminiscence mainās atkarībā no kristāliskās struktūras un tuvākajiem kaimiņiem, tādēļ tas bieži tiek lietots kā kristāliskās apkārtnes indikators. Daļā no tālāk aprakstītajiem pētījumiem ir izmantoti ar Eu aktivēti ZrO₂ paraugi, tādēļ literatūras izklāstu par šo aktivatoru veikšu detalizētāk.



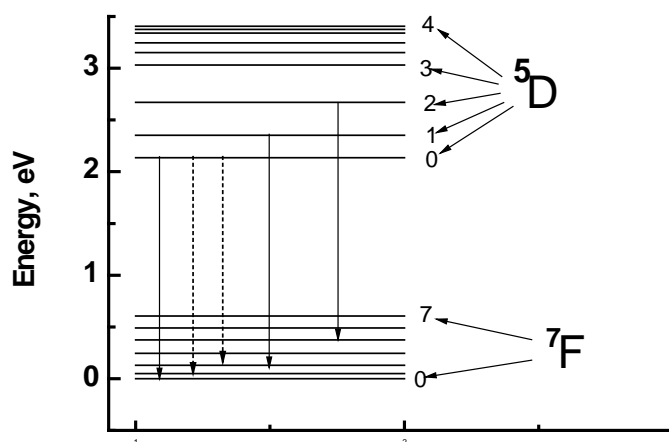
7. attēls

Luminiscences joslas novietojums Eu³⁺ jonu no ⁵D₀ → ⁷F_j elektronu pārejām dažādās oksīdu matricās, kur j=0,1,2,3,4.

7. attēlā redzamas Eu³⁺ luminiscences joslu novietojums dažādos materiālos, kas dod iespēju identificēt Eu³⁺ elektronu pārejas, savukārt Eu²⁺ parasti novērojama plata josla spektra zilajā daļā apgabalā no 2.5 eV līdz 3.2 eV

ZrO₂ biežāk novērotās luminiscences joslas ir 2.13 eV (580nm), 2.09 eV (592nm), 2.04 eV (606nm), 2.02 eV (613nm), 1.97 eV (629nm), 1.89 eV (653nm) un 1.76 eV (703nm), kas atbilst ZrO₂ Eu³⁺ luminiscencei no pārejām ⁵D₀ → ⁷F_j, kur j=0;1;2;3;4. Eu³⁺ elektronu pāreju shēmu skatīt 8. attēlā. Intensīvākās pārejas parasti ir

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ un ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, kuru luminiscence intensitāšu attiecība tiek izmantota kā Eu^{3+} apkārtnes simetrijas raksturojošs lielums.



8. attēls

Eu^{3+} elektronu pāreju shēma (ar raustītu līniju atzīmētas pārejas ar intensīvākajām luminiscences joslām).

Eu^{3+} jona luminiscenci ZrO_2 materiālā iespējams ierosināt divējādi: lādiņa pārneses procesā un, ierosinot Eu jonu absorbcijas joslās (tieša Eu jonu ierosme). Intensīvākajai luminiscences joslai no ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ novērojama intensīva ierosmes josla pie 5.2 eV (240nm), kas saistīta ar lādiņa pārnesi (CT), kā arī daudz vājāka ierosmes josla pie 3.13 eV (396nm), kas atbilst Eu tiešai ierosmei elektronu pārejā ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ [60] līdzīgi novērojumi par Eu aktivētām plānajām ZrO_2 kārtiņām ir aprakstīti darbā [61], bet novērota arī luminiscences intensitātes palielināšanās pie ierosmes fotonu enerģijām virs 5.2 eV joslas. Pēc citu autoru novērojumiem ierosmes maksimums atrodas pie 4.82 eV (257nm) [62]. Šeit jāatzīmē, ka darbā [63] novēroti atšķirīgi ierosmes maksimumi pie 5.4 eV un 4.96 eV luminiscences joslām 2.04 eV (606nm) un 2.02 eV (614nm), kuru izcelsme ir viena un tā pati pāreja. Šādu divu luminiscences joslu parādīšanās saistāma ar Eu jonu iebūvēšanos dažādās kristāliskā režģa apkārtņēs.

Apstrādājot ar Eu aktivētu ZrO_2 plānās kārtiņas, pie dažādām temperatūrām novērots, ka, palielinoties apstrādes temperatūrai, pie 4.76 eV ierosmes Eu^{3+} luminiscences intensitāte joslā 2.02 eV palielinās, savukārt samazinās ar ZrO_2 pašvielas defektiem saistītā luminiscence intensitāte ar maksimumu pie 2.75 eV [60].

Darbā [63] parādīta arī kristāliskās fāzes, kā arī nanokristālu formas ietekme uz Eu^{3+} luminiscenci.

Savukārt sekojošajos pētījumos [25, 64] novērota pārejai ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ atbilstošās luminiscences joslas bīdīšanās atkarībā no atkarsēšanas temperatūras- pie augstākas atkarsēšanas temperatūras paraugam luminiscences josla no lielākām enerģijām pārvietojas uz mazākām, kas saistīta ar fāzu pāreju no tetragonālās fāzes uz monoklīno fāzi.

Palielinoties Eu koncentrācijai, ZrO_2 plānās kārtiņās novērojama ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ pārejai atbilstošo luminiscences joslu 2.04 eV (606nm) un 2.02 eV (613nm) savstarpējo intensitāšu izmaiņa [65], kas norāda Eu apkārtnes maiņu atkarībā no Eu koncentrācijas. Dati par Eu^{3+} luminiscences koncentrācijas dzēšanu atšķiras, sākot no dažiem mol% līdz padsmītiem mol% [65, 62, 66], ko iespējams skaidrot ar struktūras maiņu, dažādo Eu iebūvēšanos, kā arī mērīšanas metodiku. Līdzīgam materiālam Y_2O_3 atkarībā no Eu koncentrācijas lielākā luminiscences intensitāte ir materiālam ar 7 mol% Eu jonu piejaukumu [26].

Publicētajos darbos aprakstītie dati par Eu luminiscenci ZrO_2 atšķiras, jo jāņem vērā, ka Eu luminiscence atkarīga no iebūvēšanās pozīcijas, tādējādi arī mainās Eu luminiscences ierosmes enerģijas. Svarīgi ir ZrO_2 sintēzes parametri, kā arī pēcapstrāde. [67]. Nav informāciju par Eu^{2+} ZrO_2 , kaut arī līdzīgos materiālos kā, piemēram, TiO_2 ilgstoši apstrādājot H_2/N_2 atmosfērās, iespējams novērot gan Eu^{2+} gan Eu^{3+} luminiscenci [68].

$\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ kristālos, kas satur vēl CdS nanokristālus- kvantu punktus (quantum dots) - luminiscences intensitāte šajā Eu luminiscences joslā kļūst 18 reizes intensīvāka. Luminiscences josla ar maksimumu pie 2.0 eV ir raksturīga elektronu pārejām Eu^{3+} jonā. Domājams, ka Eu^{3+} luminiscences intensitātes palielināšanās ir saistīta ar enerģijas pārnesi no CdS nanokristāliem uz Eu^{3+} , jo izmantotā ierosme vāji ierosina Eu, taču stipri CdS nanokristālus [58].

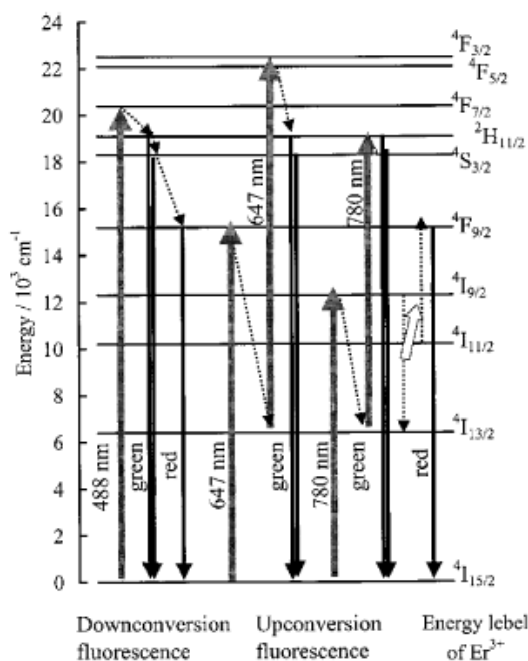
$\text{ZrO}_2:\text{Dy}$ luminiscence

ZrO_2 nanodaļiņām aktivētām ar disproziju novērojamas luminiscences joslas pie 2.15 eV, kas atbilst ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ pārejai, un 2.58 eV, kas atbilst ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ pārejai. Luminiscencei novērojama intensīva ierosmes josla pie 3.54 eV. Luminiscences intensitātes atkarība no Dy jonu koncentrācijas uzrāda maksimumu pie 2 % Dy [69]. Jāatzīmē, ka Dy bieži tiek lietots kopā ar Eu fosforiscento (ar pēcspīdēšanu vairāku stundu garumā) materiālu izstrādē [70].

ZrO₂:Er luminiscence

ZrO₂ kristālu juvelierizstrādājumos Er tiek izmantots krāsu veidošanai, jo tam ir absorbcijas joslas 2.38 eV un 1.90 eV apgabalā [71, 72].

Er aktivētā ZrO₂ novērojama „upconversion” luminiscence (absorbēti divi kvanti ar mazāku enerģiju un emitēts viens ar lielāku enerģiju) joslas 2.25 eV apgabalā, kas atbilst $^2H_{11/2}$, $4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ pārejām, kā arī joslas 1.88 eV apgabalā, kas atbilst $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ pārejām pie ierosmes 1.26 eV. Palielinot Er koncentrāciju, joslas 2.25 eV apgabalā kļūst vājākas un dominē joslas 1.88 eV apgabalā. Er novietojums spektrā ir atkarīgs no ZrO₂ struktūras. Zaļās luminiscences joslas saistāmas ar monoklīnās struktūras ZrO₂, bet luminiscences joslas sarkanajā spektra apgabalā saistītas ar Er luminiscenci tetragonālā un kubiskā struktūrā. Darbā [73] apskatīta luminiscences spektrālā sadalījuma atkarība līdz pat 20 mol% Er koncentrācijai ZrO₂ nanokristālos, bet diemžēl nav ziņu par luminiscences intensitātes atkarību no Er jonu koncentrācijas. Savukārt darbā [74], ierosinot ZrO₂ aktivētu ar Er pie 41 eV, novērota ZrO₂ pašvielas defektu luminiscences josla, bet nav novērota papildus Er luminiscence. Dažādo Er enerģijas līmeņu pāreju shēmu var apskatīt 9. attēlā, kurā redzams arī „upconversion” procesa shēma.



9. attēls

Luminiscences joslas Er elektronu pāreju shēma ar atbilstošajām luminiscences joslām, kā arī „upconversion” mehānisms [75]

Matricas struktūras iespaids uz Er luminiscences spektrālo sadalījumu, kā arī luminiscences dzīves laikiem apskatīts darbos [76, 77, 78, 79].

Bieži papildus Er joniem tiek pievienoti Yb joni, kas palielina gaismas absorbciju uz aktivatoriem un palielina ierosināto stāvokļu koncentrāciju, tādējādi palielinot „upconversion” efektivitāti. Bez Yb joniem, kā papildus luminiscences centrs vēl tiek lietoti Tm un Sm [80, 81, 48].

ZrO₂:Sm luminiscence

Autori [82] apskatījuši Sm luminiscenci ZrO₂, TiO₂ un HfO₂ matricās. Jāatzīmē, ka visi minētie metālu oksīdi ir ar ļoti līdzīgām optiskām īpašībām. Novērota labi izšķirama Sm joniem raksturīgā luminiscence, kas norāda, ka Sm labi un regulāri iebūvējas šajos oksīdos. Parādīts, ka Sm joni ir jūtīgi pret kristālisko struktūru un pret citu piemaisījumu jonu klātbūtni. ZrO₂ paraugiem šķidrā slāpekļa temperatūrā ir daudz lielāka ZrO₂ pašvielas defektu luminiscences josla pie 2.43 eV, kurai novērota ierosmes josla pie 3.75 eV [83], kas norāda, ka pie zemām temperatūrām ir traucēta enerģijas pārnese no defektu centriem uz aktivatoriem. Tāpat atkarībā no ierosmes enerģijām mainās Sm luminiscence, kas norāda uz dažādiem ierosināšanas procesiem [84].

ZrO₂:Tm luminiscence

Jāatzīmē pētījums, kurā ZrO₂ nanokristāli aktivēti ar tūliju. Palielinoties tūlija koncentrācijai, novērojama nanokristālu struktūras maiņa no monoklīnās uz tetragonālo struktūru. Tūlija luminiscence novērojama 2.63- 2.8 eV (440-470nm) apgabalā ar ierosmes joslām 3.26- 2.54 eV (350-380nm) apgabalā. Tm luminiscencei monoklīnās fāzes ZrO₂ nanokristālos novērojami 3 maksimumi pie 2.73 eV (454nm), 2.71 eV (457nm) un 2.69 eV(460nm), savukārt tetragonālās fāzes ZrO₂:Tm ir novērojamas tikai divas joslas pie 2.74 eV (452nm) un 2.69 eV (460nm), kas skaidrojams ar Tm³⁺ ¹D₂ līmeņa sašķelšanos atšķirīgos kristāliskos laukos. Vēl jāatzīmē, ka novērota luminiscences intensitātes atkarība no Tm jonu koncentrācijas ar maksimumu pie 1 mol% [85]. Arī Tm joni izmantojami „upconversion” luminiscencei. Tāpat kā Er gadījumā kā papildus aktivators izmantojams Yb, kas palielina „upconversion” procesa efektivitāti. [86].

Pārskats par aktivatoru luminiscenci ZrO_2

Daļa no aktivatoriem maz maina luminiscences intensitāti, citi zemāka lādiņa stāvokļa joni ZrO_2 veic fāzes stabilizācijas funkcijas, kā rezultātā izmainās defektu sadalījums un attiecīgi mainās arī luminiscences intensitāte un spektrālais sadalījums.

No datiem par aktivētu ZrO_2 kristālu luminiscenci izriet, ka aktivatoru luminiscences vispārējās īpašības ir līdzīgas citos materiālos novērotajām un, ka retzemju elementi ZrO_2 kristālos iebūvējas kā joni ar lādiņa stāvokli $3+$.

Jāpiezīmē, ka daudzos darbos parādītas ZrO_2 matricas labās īpašības dažādu reto zemju elementu ievadīšanai un tālākiem pielietojumiem. Šeit jāatzīmē, ka arī par viena veida elementiem novērojumi atšķiras, kas atkal saistāms ar ZrO_2 pašvielas defektiem. Piemēram, parādīts, ka ar retzemju elementiem aktivētos ZrO_2 atkarsējot pie $1400^{\circ}C$ parādās izteikta retzemju jonu (Gd, Tb, Dy) luminiscence pie elektronu kūļa ierosmes, bet pazūd ZrO_2 pašvielas luminiscence. Tas skaidrots ar to, ka pašvielas defekti labi saķer elektroniskos ierosinājumus [6]. Līdzīgs efekts ir novērojams arī fotoluminiscences gadījumā [75]. Tāpat jāatzīmē retzemju jonu izmantošana ZrO_2 struktūras un pašvielas defektu pētījumiem. Šāda ZrO_2 materiāla aktivēšana un luminiscento datu analīze dotu metodi ZrO_2 kvalitatīvai analīzei. Retzemju jonus iespējams izmantot kā struktūras stabilizatorus, piemēram, daļa retzemju jonu stabilizē tetragonālo struktūru jau virs 2mol% [87]. Atzīmējams, ka ZrO_2 , ir labs „upconversion” materiāls. Visbiežāk šī procesa realizēšanai tiek izmantoti Sm, Tm, Er un Yb aktivatori.

Atsevišķi izdalāma ir ZrO_2 aktivēšana ar nanodaļiņām, respektīvi, ZrO_2 tiek izmantots kā matricas materiāls (ZrO_2 kristālā cita oksīda ieslēgumi). To varētu apzīmēt arī kā kompozītmateriālu. [58, 88, 89] Tas parāda, ka ZrO_2 matricā šīs daļiņas neizšķīst, un saistībā ar ZrO_2 labo optisko caurlaidības apgabalu paver perspektīvas izmantošanas iespējas. Tāpat šādās sistēmās iespējams pētīt nanodaļiņu kvantu efektus.

2.4.4. Luminiscence ar laika izšķiršanu

Luminiscences dzišanas kinētikas vienkāršākajos gadījumos analītiski ir aprakstāmas ar eksponenti (monomolekulārs process, iekšcentru luminiscence), vai pirmās kārtas hiperbolu (bimolekulārs process, rekombinatīva luminiscence). Taču ir zināmi arī procesi, kuru aprakstam minētās vienkāršās sakarības nav izmantojamas, piemēram, tuneļrekombinācija un difūzijas kontrolēta rekombinācija. Aktivatora luminiscence ļoti bieži ir iekšcentru luminiscence un tās dzišanas kinētika ir eksponenciāla.

Tā kā ZrO_2 pašvielas defektu luminiscencē novērojama plata josla, kuras izcelsme visticamāk ir vairāki luminiscences centri, tad luminiscences pētījumi ar laika izšķirtspēju, iespējams, dotu iespēju plato joslu sadalīt šaurākās joslās un tādējādi iespējams noteikt šo defektu izcelsmi.

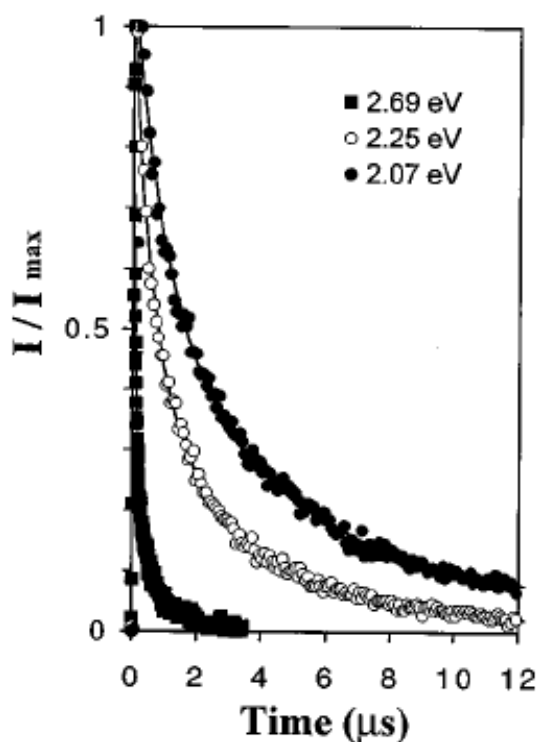
Diemžēl ir maz literatūras datu par neaktivēta ZrO_2 luminiscences dzišanas kinētiku pētījumu. ZrO_2 nanokristāliem ar graudu izmēru 52 nm pēc elektronu kūļa ierosmes novērojama luminiscēs dzišanas kinētika, kas aprakstāma ar divu eksponentu summu [90]. Ātrākajai no eksponentēm dzišanas laiks atbilst 17ns un otrai dzišanas laiks atbilst 1μs. Mazāko izmēru nanokristāliem garākās eksponentes laika konstanti nav iespējams noteikt. Ātrās eksponentes laika konstantes ir atkarīgas no nanokristālu graudu izmēra, jo mazāks graudu izmērs, jo īsāks luminiscences dzišanas laiks.

Savukārt luminiscences kinētiku mērījumi Y stabilizētiem ZrO_2 paraugiem parāda, ka luminiscences dzīves laiks ir īsāks luminiscences joslām pie lielākām enerģijām [44], skatīt 10. attēlu. Redzams, ka luminiscences dzišana galvenokārt notiek mikrosekunžu laika diapazonā. Iespējams ātrā komponente nav novērota mērījumu iekārtas tehnisko ierobežojumu rezultātā.

Tāpat ir novērota arī ilgstoša pēcspīdēšana- fosforscence ar dzišanas laiku līdz 1h [37, 91] un ZrO_2 saturošās keramikā luminiscences dzišana novērojama milisekunžu diapazonā [92].

Pēc autoru [44] domām, luminiscences dzišanas kinētikas forma ir hiperboliska (dzišanas kinētikas taisnojas hiperboliskajās koordinātēs), kas norāda, ka visās luminiscences joslās novēro rekombinatīvo luminiscenci. Savukārt pēc citu autoru novērojumiem [93, 90], luminiscences dzišanu iespējams analītiski aprakstīt ar

saliktu eksponenciālu sakarību šāda atkarība bieži sastopama relaksācijas procesos nesakārtotās sistēmās.



10. attēls

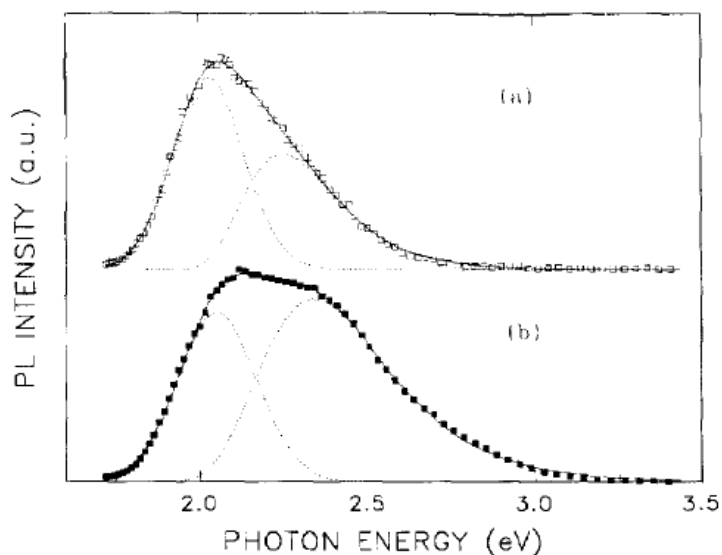
Luminiscences dzišanas kinētikas 3 spektra punktos 9,5mol% Y_2O_3 stabilizētam ZrO_2 Luminiscence dziest ātrāk pie lielākām enerģijām [44]

ZrO_2 aktivatora luminiscences eksponenciāla dzišanas kinētika apskatīta [54] $ZrO_2:Pr$ nanokristālos un 2,53eV Pr^{3+} luminiscences līnijas dzišanas laika konstante ir 6,1 μs un 1,8 μs atbilstī pie 30 K un 295 K. Citām Pr^{3+} luminiscences līnijām ir atšķirīgi dzišanas laiki. $ZrO_2:Pr$ aktivatora luminiscences dzišanas laiki ir atkarīgi no Pr koncentrācijas un no kristālu izgatavošanas parametriem [94].

Luminiscences dzišanas laiki $ZrO_2:Eu$ un $ZrO_2:Eu$ papildus aktivētam ar CdS nanokristāliem ir vienādi ar 0,5ms un dod iemeslu domāt, ka Eu un CdS nanokristālu savstarpējie attālumi ir relatīvi lieli. Par Eu^{3+} luminiscences intensitātes palielināšanās cēloni CdS nanokristālus saturošā ZrO_2 uzskata enerģijas pārnesei [58].

2.4.5. Skābekļa efekts

Kā jau iepriekšējās sadaļās tika atzīmēts, dažādās publikācijās aprakstīta ZrO_2 luminiscences un citu īpašību izmaiņa atkarībā no šī materiāla termiskās apstrādes gaisā un vakuumā, kā arī gāzēs. ZrO_2 luminiscence ir atkarīga arī no materiāla ķīmiskās apstrādes. Pirmajā gadījumā materiāla termiskās apstrādes iespaids uz luminiscenci varētu būt saistāms ar kristāliskās struktūras maiņu. Savukārt termiskā apstrāde gaisā un dažādās gāzēs dod atšķirīgus rezultātus. Atšķirīgo rezultātu cēlonis varētu būt skābekļa iztrūkums no gaisa atšķirīgās gāzēs - ņemot vērā, ka ZrO_2 skābekļa joni ir kustīgāki par Zr joniem var pieļaut iespēju, ka skābeklis no ZrO_2 daļēji aiziet termiskās apstrādes laikā.



11. attēls

Ca 12mol% stabilizēta ZrO_2 luminiscences spektrs a) pirms apstrādes, b) pēc karsēšanas pie $1000^{\circ}C$ reducējošā atmosfērā [32]

Pēc ar Ca stabilizēta ZrO_2 kristāla termiskās apstrādes bezskābekļa atmosfērā novērojams, ka ZrO_2 pašvielas luminiscences joslas novietojums ir pie lielākām enerģijām (11. attēla spektrs b) nekā pirms apstrādes (spektrs a) [32]. Šāda luminiscences spektra izmaiņa norāda, ka ir apkārtējo gāzu ietekme uz ZrO_2 pašvielas luminiscences spektru. Šāda apkārtējo gāzu mijiedarbība uz defektu centriem dod papildus luminiscences centru studiju iespējas, taču šī iespēja līdz šim ir nepilnīgi izpētīta un maz izmantota.

2.5. Kopsavilkums par literatūras pārskatu

Pārsvārā visi pētījumi veikti viena tipa ZrO_2 materiāliem. Bet neizdevās atrast pētījumus, kuros salīdzinātas monokristālu, mikrokristālu, keramiku un nanokristālu īpašības. Tādējādi nav izdarāma sistemātiska struktūras un morfoloģijas iespaids uz luminiscenci analīze.

Luminiscences joslas, kas saistītas ar pašvielas defektiem apgabalā 2 – 4 eV saistāmas ar skābekļa deficītu, tomēr nav zināma šo centru daba. Tāpat nav skaidri cēloņi zinātniskajā literatūrā aprakstītās ZrO_2 luminiscences datu lielajai dažādībai.

ZrO_2 ir labs materiāls aktivēšanai ar retzemju elementiem, kā arī 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 „upconversion” matricas materiālu.

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 skābekļa koncentrācijas.

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. Materiāli un to izgatavošana

3.1. Paraugu sintēze

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

Ar dažādām metodēm iegūtajiem paraugiem būtu minamas pāris galvenās atšķirības, kas nosaka vienu vai otras metodes priekšrocību. Vieni 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, lai apskatītu metožu ietekmi uz optiskajām un strukturālajām īpašībām, kā arī izvairītos 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, Institut for Non- Ferrous and Rare Metals, Prof. R.Piticescu
3. Latvijā, RTU Neorganiskās ķīmijas institūtā, Prof. J.Grabis

3.1.1. Sol-gel metode

Plaši izmantota ķīmiskā metode, kas atšķirībā no citām šķidrās fāzes metodēm sastāv no vairākiem etapiem: sola iegūšanas, sola pārvēršanās par gelu, kserogēla iegūšanas, termiskās apstrādes (žāvēšana), termiskās apstrādes (kristāliska produkta iegūšana). Metodei ir daudz etapu, un katram no šiem etapiem ir liels iespaids uz gala produktu, tādēļ metodikas izstrāde un vēlāmā produkta iegūšana ir darbietilpīgs process. Katrs no etapiem uzskatāms kā sintēzes parametrs. Sintēzes priekšrocības ir: viegla un salīdzinoši lēta metode materiālu sintēzei ar dažādiem aktivatoriem, zemas sintēzes temperatūras, nav vajadzīgas dārgas sintēzes iekārtas.

ZrO_2 nanopulvera iegūšanai ar sol-gel metodi izmanto 0,8 M cirkonija oksihlorīda ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) ūdens šķīdumu, kā reducējošo vielu ņemot aminoetiķskābi, etilēnglikolu vai citronskābi. Eksperimentāli noteikts, ka metāla jonu koncentrācija molos pret organisko vielu ir 1:2. Kā oksidētāju izmanto HNO_3 .

Attiecība organiskā viela un $\text{NO}_3=0,7$ nosaka slāpekļskābes daudzumu, kas nepieciešama sintēzes norisei. Paraugu maisot karsē līdz izveidojas gēls, turpina maisīt, paceļot temperatūru līdz 250 - 300°C. Izveidojušos kserogelu turpina karsēt gaisā vēl 3-4h. Tālākā karsēšana notiek 700C 2h. Rezultātā iegūst ZrO_2 nanokristālu pulveri.

3.1.2. Hidrotermālā metode

Metode balstās uz dažādu izejvielu sāļu ūdens šķīdumu sintēzi autoklāvos paaugstinātā spiedienā un temperatūrā. Metodes sintēzes tehnoloģiskie parametri ir temperatūra, spiediens, procesa ilgums un sintēzes vides īpašības. Sintēze ļauj iegūt bezūdens nanokristālu pulveri ar augstas tīrības pakāpi un kontrolētu daļiņu augšanas procesu. Metode pieļauj zemākas tīrības pakāpes izejvielu lietošanu. Atšķirībā no sol-gel metodes produktu sintēze norit vienā tehnoloģiskā etapā.

Darbā izmantotā neaktivētā ZrO_2 sintēze veikta sekojoši: izejmateriālu šķīdums izgatavots šķīdinot dejonizētā ūdenī analītiski pārbaudītu cirkonija hlorīdu (ZrOCl_2) ($\text{Zr}= 106,60 \text{ g/l}$, $\text{H}^+= 2,34 \text{ g/l}$), šķīduma $\text{pH} = 9$, ieregulē ar 25% NH_4OH (S.C. MICROMCHIM SRL, Bucharest) ūdens šķīdumu. Maisījumu iepilda autoklāvā ar tilpumu 1300ml (Bucharest, Romania), paraugu silda divas stundas 230°C (pirms sintēzes nepieciešama viena stunda temperatūras stabilizēšanai). Iegūtās nogulsnes atdzesē līdz istabas temperatūrai, tad mazgā ar dejonizētu ūdeni, lai atdalītu Cl^- jonus. Beigās nogulsnes skalo ar etanolu, lai samazinātu daļiņu aglomerāciju. Paraugus žāvē 24h 100°C temperatūrā. Rezultātā iegūst tikai aptuveni 8g ZrO_2 nanokristālu pulvera [95].

3.1.3. Mikroviļņu stimulētā hidrotermālā metode

Šī ir viena no ķīmiskajām metodēm, ar kuru iespējams iegūt nanokristālus ar relatīvi šauru graudu izmēra sadalījumu. Reakcija notiek mikroviļņu reaktorā, kurā mikroviļņus virza uz teflona konteinerā ievietotiem šķidrās fāzes reaģentiem. Karsēšana mikroviļņos nodrošina strauju un kontrolējamu procesu norisei nepieciešamās temperatūras sasniegšanu. Tas dod iespēju precīzi kontrolēt pulvera

graudu augšanu un to izmēru sadalījumu. Ar šo metodi sagatavota lielākā paraugu daļa.

Izejmateriālu šķīdums sagatavots no dejonizēta ūdens un tīra cirkonija (IV) oksihlorīda oktahidrāta ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), kas izgatavots Riedel-de Haen (Vācija). Ieregulēt šķīduma pH=10 ar nātrija hidroksīdu (NaOH) (Chempur, Poland). Iegūto izejmateriālu šķīdumu iepilda 110ml PTFE traukā. Sintēze veikta mikroviļņu reaktorā ERTEC pie 6 MPa spiediena. Sintēzes temperatūra $270^{\circ}C$ (aprēķināta pēc pievadītā mikroviļņu starojuma jaudas ūdenī). Reakcijas laiks 30 min (20 min sildīšana un 10 min dzesēšana). Iegūtās nogulsnes pēc hidrotermālās sintēzes filtrētas un skalotas dejonizētā ūdenī, lai atdalītu hlorīdus. Daļiņu aglomerācijas samazināšanai, iegūtās nogulsnes skalo ar izopropanolu. Pēc skalošanas daļiņas karsē, žāvē 24h $90^{\circ}C$ temperatūrā. Šādi vienā reizē iespējams izgatavot aptuveni 2g ZrO_2 nanokristālu pulvera.[95]

3.1.4. Plazmas sintēze

Plazmas ķīmijas tehnoloģija nanopulveru iegūšanai balstās uz izejvielu iztvaicēšanu augstfrekvences bezelektrodu izlādes termiskajā plazmā un tai sekojošu produktu kondensāciju no tvaika fāzes. Eksperimentos izmantota tehnoloģiskā iekārta, kura izveidota RTU Neorganiskās ķīmijas institūtā uz augstfrekvences ģeneratora AFI-63/5,28 bāzes un paredzēta grūti kūstošu savienojumu sintēzei.

Tehnoloģiskā iekārta sastāv no augstfrekvences ģeneratora ar svārstību jaudu 63kW, kvarca izlādes caurules ar diametru 70 mm, ar ūdeni dzesējama reaktora, kurā izveidots mezgls izejvielu ievadīšanai, siltummaiņa divfāžu strūklas dzesēšanai un blīva auduma piedurknes tipa filtra reakcijas produktu uztveršanai. Iekārtā ietilpst arī darba gāzu un izejvielu pulveru padeves sistēma, kā arī procesa vadīšanai paredzētās mērierīces. Cirkonija dioksīda iegūšanas procesā kā plazmu veidojošo gāzi izmanto gaisu (patēriņš $8,5-9 \text{ m}^3/\text{h}$), kā izejvielu – rupjgraudainus ZrO_2 pulverus vai ZrO_2 un Y_2O_3 maisījumu, kura daļiņu izmērs ir robežās no 10 līdz 40 μm . No dozatora, kurš darbojas pēc pneimotransporta principa, caur 8 kanāliem ar diametru 3 mm izejvielu pulverus ar nesējgāzes palīdzību ievada plazmas strūklā. Plazmas strūklas vidējā temperatūra ir ap $4500-4800 \text{ K}$. Izejvielas patēriņš sasniedz $0,6-0,9 \text{ kg/h}$. Gaisa un

nesējgāzes patēriņu nosaka pēc gāzu rotametru rādījumiem, bet plazmas strūklas jaudu – mērot spriegumu uz ģenerators lampas anoda un lampas anodstrāvu [96].

Plazmas sintēzes metode, izmantojot augstfrekvences vai superaugstfrekvences izlādes plazmatronus, nodrošina tīru materiālu iegūšanu, jo ar šīm metodēm plazma nenonāk kontaktā ar elektrodiem, tādējādi novērš plazmas piesārņošanu ar elektrodu erozijas produktiem.

Plazmas sintēzes metodei raksturīgs augsts ražīgums, laba daļiņu kristalizācijas pakāpe, laba tīrība no organiskajiem piemaisījumiem. Trūkumi saistāmi ar iekārtas ierobežojumiem uz ātru jauna tipa paraugu iegūšanu, aktivēšanu u.c., kā arī ar nevienmērīgo un plašo nanokristālu daļiņu izmēru sadalījumu.

3.2. Paraugu sagatavošana



12.attēls

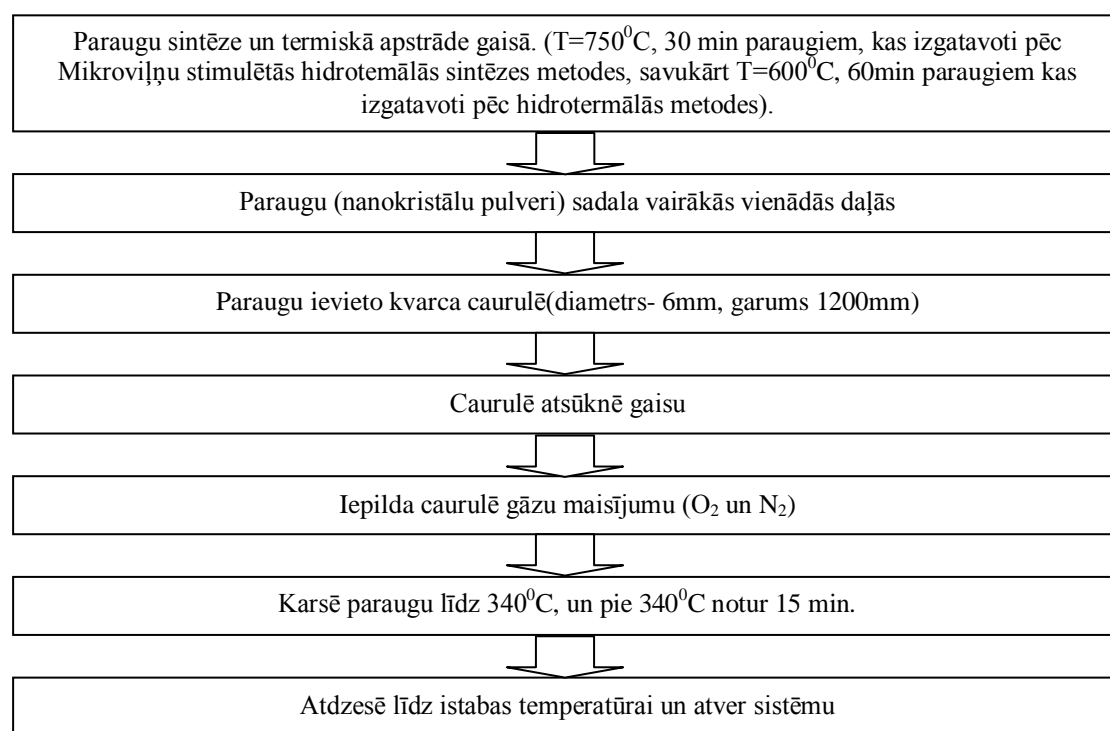
Tukša un ar paraugu piepildīta ķivete

Lai vieglāk būtu iespējams nomērīt nanokristālu luminiscenci parauga pulveris tiek iepresēts („green ceramics”) speciālās ķivetēs (skatīt 12. attēlā), kuras izgatavotas no nerūsējošā tērauda. Visas ķivetes ir ar vienādiem izmēriem, tāpēc sagatavoto paraugu virsmas ir ar salīdzinoši vienādiem laukumiem, kas ļauj tālāk salīdzināt paraugus savstarpēji pēc luminiscence intensitātes. Šādiem metālā iepresētiem paraugiem tika izmantots atbilstošs paraugu turētājs, kurš sildīšanas režīmā nodrošina labu siltumkontaktu.

3.3. Apstrāde dažādās gāzēs

ZrO₂ atdedzinot atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju, iespējams iegūt nanokristālus ar dažādu skābekļa defektu daudzumu tajos. Šādu parādību varētu skaidrot tā, ka ZrO₂ ir jonisks vadītājs un joniskā vadītspēja uzlabojas pie augstākām temperatūrām. Pie apstrādes noteiktā temperatūrā skābekļa koncentrācija kristālā samazinās proporcionāli apkārtējo gāzu skābekļa koncentrācijai.

Lai izpētītu apkārtējās atmosfēras gāzes ietekmi uz paraugu īpašībām, nanopulveris sadalīts sešās vienādās porcijās, katrai no tām veikts sekojošs apstrādes cikls. Nanokristālu pulveris ievietots kvarca caurulē no kuras atsūknēts gaiss. Pēc gaisa atsūknēšanas caurulē tiek ielaista gāze ar noteiktu skābekļa un slāpekļa sastāvu. Pēc tam pulveris karsēts 15 minūtes 340⁰C temperatūrā, tad atdzesēts līdz istabas temperatūrai. Konkrētu paraugu apstrādes parametrus var apskatīt 13. attēlā.



13. attēls

Paraugu apstrādes shema dažādos gāzu maisījumos

3.4. Pētītie paraugi

Pēdējo gadu laikā tika pētīts plašs ZrO₂ paraugu klāsts (vairāk nekā 100 dažādu ZrO₂ paraugu). Pētījumiem tika izmantoti ZrO₂ paraugi ar plašu aktivatoru klāstu (Y, Ca, Mg, Cu, Pr, Eu, Er, Nd, Ce, Yb), kas iegūti izmantojot dažādas sintēzes metodes. Darbā neapskatīšu dažādo aktivatoru iespaidu, kā arī dažādo sintēžu priekšrocības vai mīnus un tehnoloģisko procesu, bet gan ZrO₂ notiekošos fizikālos procesus, tādēļ pie raugu izklāstā apskatīšu tikai tos datus par paraugiem, kuri izmanto ti 4 un 5 darba sadaļās. Pētnieciskais darbs ir orientēts uz nanokristālu un nanokramiku luminiscento īpašību noskaidrošanu, tādēļ lielākā daļa paraugi ir ar nano izmēru struktūru, bet papildus tika iegādāti makroskopiska izmēra paraugi, lai tos izmantotu kā etalonus. Makroskopiskie paraugi tika iegādāti no Alfa Aeser GmbH.

Turpmākajā izklāstā vienkāršības labad tiks lietoti sekojoši termini:

1. nanokristāli, ar to saprotot būtībā polikristālisku pulveri;
2. nanokeramikas, ar to saprotot keramikas kas iegūtas no nanokristāliem saglabājot nanoizmēru struktūru;
3. keramikas, ar to saprotot keramikas ar makroskopisku struktūru
4. monokristālu, ar to saprotot masīvu monokristālu, kuru izmēri mūsu gadījumā bija 10x10x1mm, kā arī komerciālie paraugi, ar to saprotot makroskopisku pulveri;
5. komerciālie paraugi, ar to saprotot makroskopiskus pulverveidīgus paraugus ar augstu tīrības pakāpi, kas iegādāti no Alfa Aeser GmbH

Luminiscences mērījumiem ZrO₂ nanokristāliem ar dažādu graudu izmēru paraugi iegūti ar mikroviļņu stimulētas hidrotermālās sintēzes metodi. Nanokristālu vidējais izmērs paraugos ir sekojošs: N2 – 11nm, N4 – 13nm, N6 – 15nm, N8 – 24nm, N9 – 42nm, N10 – 77nm. Luminiscences atkarība no graudu izmēra tika apskatīta arī ZrO₂ nanokristāliem, kas iegūti pēc sol gel metodes, kā arī paraugiem ar Eu aktivatoru klātbūtni, tā kā iegūti līdzīgi rezultāti darbā apskatīta tikai viena paraugu kopa.

ZrO₂ pētījumiem atkarsējot to atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju tika izmantoti ZrO₂ paraugi, kas iegūti gan pēc mikroviļņu stilmulētā hidrotermālā metodes, gan pēc sol-gel metodes. Izvēlētais paraugs sadalīts vairākās daļās un katra daļa atkarsēta pie savas slāpekļa un skābekļa atmosfēras. Šāda pieeja ļāva izvairīties no sintēzes iespaيدا uz eksperimenta rezultātu.

Aktivētu paraugu pētījumiem izmantotie paraugi. Nanokristālu graudu izmērs no 17 līdz 25nm robežās. Iegūšanas metode mikroviļņu stilmulētā hidrotermālā metode (izņemot paraugu ar 10mol % Eu, kas iegūts pēc Sol Gel metodes).

Kods	Paraugi	Uzrādītais mol%	EDX, mol. %	Y, mol. %
51220033	ZrO ₂ :Eu 0.1	0,1	0,19	0
51220045	ZrO ₂ :Eu 0.5	0,5	0,51	0
51221006	ZrO ₂ :Eu 0.75	0,75	0,72	0
51221018	ZrO ₂ :Eu 1	1	1,06	0
51221030	ZrO ₂ :Eu 2	2	1,75	0
51221054	ZrO ₂ :Eu 5	5	4,54	0
	ZrO ₂ :Y:Eu		0,05	3
	ZrO ₂ :Eu 10	10		0

1.tabula

Eu aktivētu ZrO₂ nanokristālu paraugu kopa.

Komerčiāli iegādātie paraugi:

1. Monokristāls ZrO₂ + 9,5 mol% Y₂O₃ ar izmēriem 10x10x1mm un 100 orientāciju(Alfa Aesar). Virmsa tika pulētas, lai varētu veikt stacionārās un inducētās absorbcijas mērījumus.
2. Makroskopisks pulveris ZrO₂ tīrība 99.7%, ar mazu hafnija koncentrāciju Hf<75ppm (Alfa Aesar).
3. ZrO₂:Ca ar 4mol% Ca tīrība 99.4% ar mazu hafnija koncentrāciju (Alfa Aesar).

4. Pētījumu metodikas, iekārtas

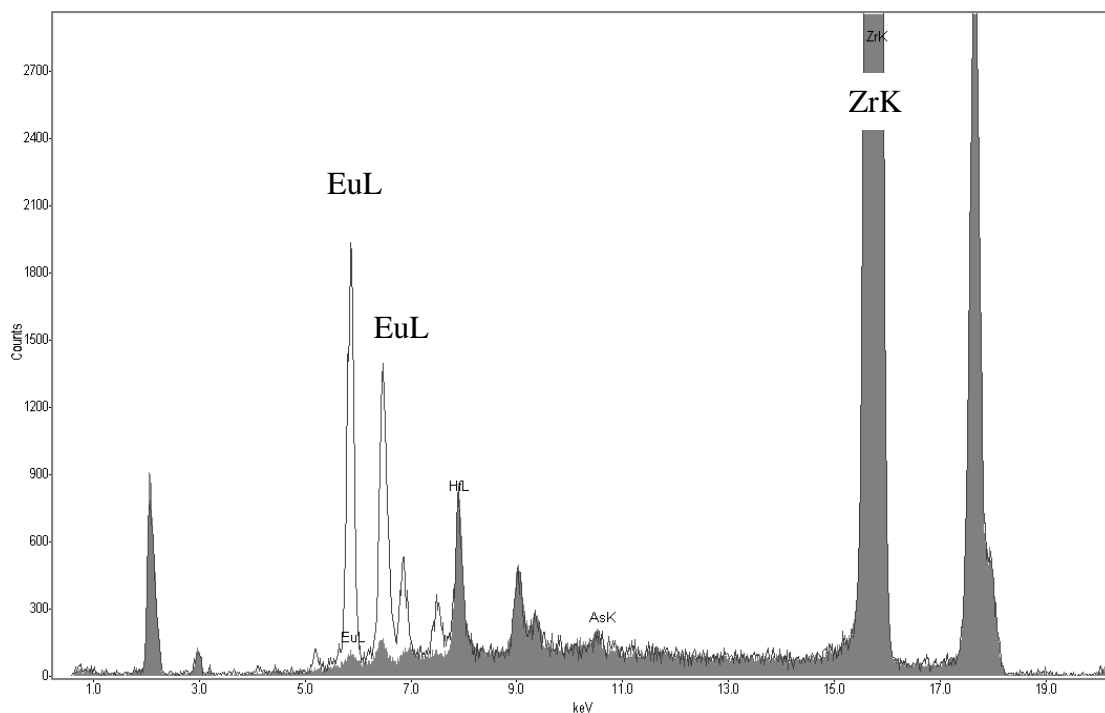
4.1. Paraugu īpašību noteikšana

4.1.1. Ķīmiskā tīrība

Pēc materiālu sintēzes svarīgi ir noteikt iegūtā materiāla īpašības. Viena no svarīgākajām īpašībām dažādiem materiāliem ir ķīmiskā tīrība vai arī ķīmiskā sastāva atbilstība iecerētajam savienojumam. Diemžēl nebija pieejama neviena no masspektroskopijas iekārtām. Tādēļ eksperimentos izmantoto ZrO_2 materiālu tīrības kontroli veicām ar vairākām metodēm: rentgenstruktūras analīzes, rentgenofluariscētās analīzes un luminiscences metodēm.

Rentgendifrakcijas analīze vairāk pielietojama struktūras analīzei, bet dažreiz iespējams noteikt papildus elementu piemaisījumu. Šī metode ļoti noderīga, lai noteiktu aktivatoru oksīdu atsevišķu fāžu veidošanos, respektīvi, apskatītu vai aktivators iebūvējas ZrO_2 vai veido pats savu struktūru.

Rentgenfluorescentā sastāva analīze (EDX) balstās uz atomu jonizēšanu ar rentgenstariem un iegūtā starojuma analīzi. Respektīvi, kad rentgenstarojums ir ar lielāku enerģiju nekā konkrētā kāda atoma iekšējās elektronu čaulas jonizācijas potenciāls, viens vai vairāki elektroni tiek izrauti no zemākām čaulām. Šāda elektronu konfigurācija ir nestabila. Notiek elektronu pāreja no augstākām čaulām, un tiek izstarota konkrētam atomam raksturīga radiācija. Ir ierobežots skaits veidu, kā tas var notikt elektronu pārejai. Galvenajām elektronu pārejām ir nosaukumi - $L \rightarrow K$ pāreju parasti sauc $K\alpha$, $M \rightarrow K$ pāreju sauc $K\beta$, $M \rightarrow L$ pāreju sauc $L\alpha$, un tā tālāk. Katra no šīm pārejām emitē fotonu, kura enerģija ir tā sākotnējās un vēlākās čaulas enerģijas starpība. Analizējot joslas novietojumu un intensitāti, var noteikt konkrēto elementu un tā koncentrāciju savienojumā. Attēlā 14. redzami divi Eu aktivētu ZrO_2 nanokristālu EDX spektri paraugiem ar atšķirīgu Eu koncentrāciju. Pie lielākas Eu koncentrācijas novērojamas intensīvākas Eu joslas.



14.attēls

EDX spektri ZrO_2 aktivētiem ar Eu, aizpildītais spektrs ir paraugiem ar 0.1 mol% Eu un ar līnijām paraugam ar 5 mol% Eu

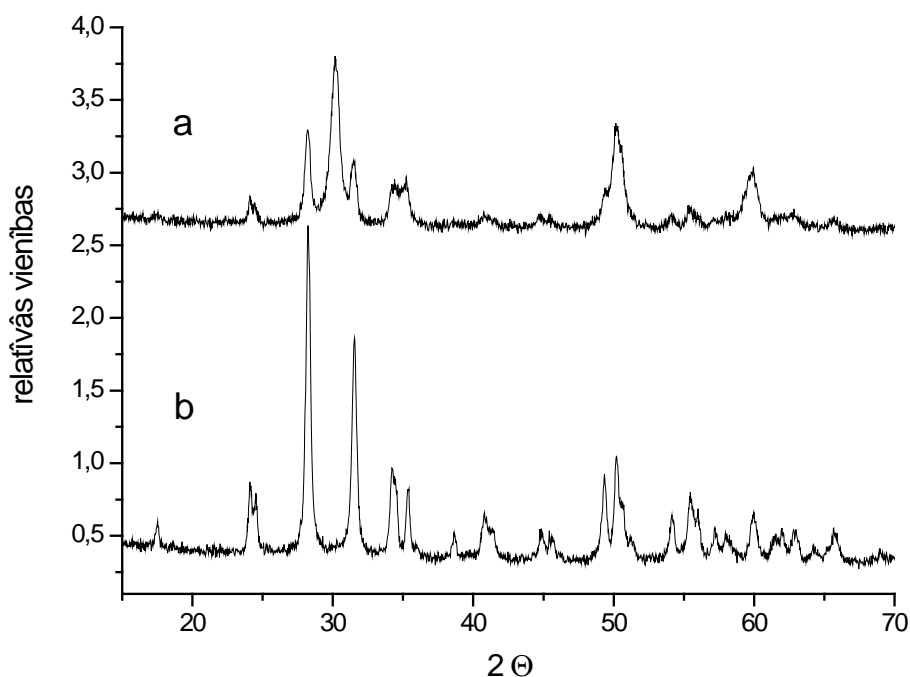
Bet diemžēl EDX metodei pietrūkst precizitātes, kā arī ne visas iekārtas spēj noteikt vieglo elementu klātbūtni, konkrētā gadījumā iekārtas nespēj noteikt skābekļa koncentrāciju, vai vēl vieglāku elementu klātbūtni. Skābekļa koncentrācijas noteikšana parādītu konkrēto oksīdu paraugu stehiometriju. Lielākā daļa EDX spektri tika uzņemti izmantojot Eagle III XPL iekārtas.

Lai noteiktu atsevišķu elementu klātbūtni, ļoti jūtīga metode ir luminiscentā metode, ar šo metodi viegli noteikt retzemju jonu klātbūtni ZrO_2 . Šī metode lieti noderīga Hf klātbūtnes noteikšanai. Kā jau minēts, Hf ir dabiskais ZrO_2 pavadošais elements, un kuru grūti atdalīt no ZrO_2 . Tādēļ bieži lietderīgi noteikt šī elementa klātbūtni. Ar luminiscento metodi iespējams noteikt procentu desmitdaļas vai pat simtdaļas no retzemju elementu klātbūtnes.

4.1.2. Struktūras noteikšana

Kristālu struktūras noteikšanai izmanto rentgenstruktūranalīzes (XRD) metodi. Kā jau minēts iepriekš, ZrO_2 ir iespējami 3 polimorfi: Monoklīnais, tetragonālais un kubiskais ZrO_2 . Šīm dažādajām struktūrām novērojamas dažādas īpašības tādēļ būtiski būtu kontrolēt, kādas fāzes ZrO_2 ir esošais paraugs.

Tāpat nanokristālu gadījumā ir ļoti svarīgi pārbaudīt nanokristālu kristalizācijas pakāpi. Tā kā darbā aprakstītajos pētījumos bieži tiek lietota XRD analīze, tad atzīmēšu, ka ZrO_2 ar rentgendifraktogramās viegli nosakāma monoklīnās fāzes klātbūtne, jo šai struktūrai ir izteikti refleksu joslas pie $\sim 28^\circ$ un pie $\sim 31^\circ$ leņķiem (15.attēls). Taču jāpiebilst, ka tetragonālās un kubiskās struktūras rentgendifraktogrammas atšķiras tikai nedaudz.



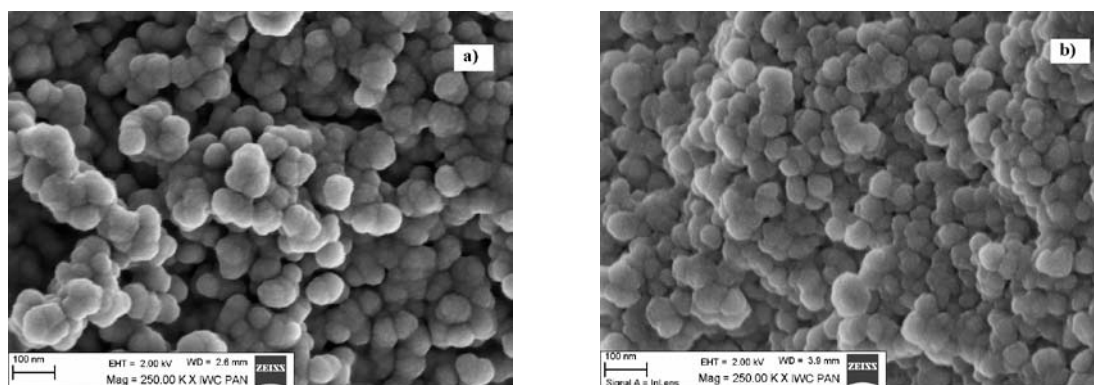
15. attēls

Rentgendifrakcijas spektrs neaktivētiem ZrO_2 monoklīnas struktūras nanokristāliem (b) un nanokristāliem ar 64% tetragonālas un monoklīnas struktūras maisījumu (a).

4.1.3. Morfoloģija

ZrO₂ nanokristāliem iespējama ne tikai lodveida forma, iespējama arī citas formas kā, piemēram, “stienveida” formas [97] cita materiāla nanodaļiņu pārklājumi [98], kā arī citu formu nanodaļiņas. Nanokristālu forma atkarīga no sintēzes veida un parametriem. Zināms, ka plazmas sintēzes gadījumā bez nanokristāliem pastāv iespēja parādīties arī lielāka izmēra daļiņām. Sol Gel metodē novērojama aglomerātu veidošanās. 16. attēlā redzami a) ZrO₂ nanokristālu skenējošā elektrona mikroskopu (SEM) uzņēmumi un no tiem izgatavoto keramiku uzņēmums b). Attēli mūsu pētītajiem nanokristāliem iegūti ar augstas izšķirtspējas lauka emisijas elektronu mikroskopu LEO 1530

Literatūrā atrodami arī raksti par transmisijas elektrona mikroskopa (TEM) izmantošanu. Šī metode dod priekšstatu ne tikai par morfoloģiju, bet augstas izšķirtspējas TEM gadījumā arī par kristalizācijas pakāpi. Diemžēl šādas iekārtas mūsu pētījumiem nebija pieejamas.



16.attēls

a) ZrO₂ nanokristāli (iegūti pēc mikroviļņu stimulētās hidrotermālās metodes, kuri atkarsēti 30 min 750 °C grādu temperatūrā) un b) ZrO₂ nanostrukturās keramika, kura iegūta pie spiediena 6GPa un 250 °C temperatūrā no tā pašā nanokristālu pulvera.

4.1.4. Nanokristālu graudu izmēra noteikšana

Nanokristālu pulveris bieži sastāv no dažādu fāžu nanokristāliem. To formas un kristalizācijas pakāpe var atšķirties, tādēļ lai korekti novērtētu nanokristālu izmēru, jāizmanto vairākas metodes graudu izmēru novērtēšanai (BET, XRD struktūras, XRD pīķu paplašināšanās, blīvums un arī TEM vai HR SEM)

BET metode

Īpatnējās virsmas noteikšana, jeb Brunauer- Emmett- Teller metode (BET) .

Īpatnējo virsmu nosaka hromatogrāfiski ar termiskās adsorbcijas- desorbcijas metodes palīdzību, mērot nepieciešamo slāpekļa daudzumu, kas nepieciešamas monomolekulāra adsorbcijas slāņa veidošanai uz parauga virsmas [99]. Kad noteikta īpatnējā virsma ,daļiņu izmēru aprēķina sekojoši:

$$\bar{d} = \frac{6 \cdot 1000}{\rho \cdot S_{BET}}, \text{ kur } \rho\text{-parauga teorētiskais blīvums un } S_{BET} \text{ – īpatnējā virsma [m}^2\text{/g]}.$$

Bet, tā kā cirkonija dioksīda nanokristāli bieži sastāv no dažādu fāžu maisījumiem, kā arī aktivatoriem, tad šie papildus parametri jāieved blīvuma aprēķinos.

$$\rho = \frac{(C_{mZrO_2} \cdot d_{mZrO_2} + C_{tZrO_2} \cdot d_{tZrO_2} + C_{kZrO_2} \cdot d_{kZrO_2}) \cdot (100 - C_{AO}) + C_{AO} \cdot d_{AO}}{100}, \text{ kur}$$

C_{mZrO_2} , C_{tZrO_2} , C_{kZrO_2} - monoklīnās, tetragonālās, kubiskās fāzes koncentrācija %

C_{AO} - aktivatora koncentrācija %; d_{AO} - aktivatora teorētiskais blīvums

d_{mZrO_2} , d_{tZrO_2} , d_{kZrO_2} - cirkonija dioksīda teorētiskie blīvumi dažādās fāzēs (monoklīnai- 5,68g/cm³; tetragonālai-6,10g/cm³; kubiskai- 6,27g/cm³)

Šrēra metode

Rentgendifrakciju iespējams izmantot ne tikai struktūras noteikšanai, bet izmanto arī nanokristālu izmēra noteikšanai. Praktiski tas notiek apskatot refleksu pīķu paplašināšanos [100].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \text{ kur } k \text{ Šrēra konstante } (\lambda = 0.15405 \text{ nm}) \text{ un } \beta \text{ joslas}$$

pusplatums un θ leņķiskais novietojums

ZrO₂ materiāliem šai metodei jāņem vērā, ka nanokristālu pulveris var sastāvēt no dažādu struktūru maisījuma, pie kam, kā aprakstīts iepriekš, struktūra atkarīga no nanokristālu izmēriem. Tādēļ sākumā jānosaka dažādo struktūru fāžu attiecība kristālos, un graudu izmērs jāapskata konkrētai struktūrai raksturīgajos refleksos, piemēram, monoklīnai fāzei ~28° 2 θ un tetragonālai fāzei pie 30° 2 θ .

4.2. Iekārtas

Darba pamatā galvenokārt ir luminiscences pētījumi, bet tika veikti FTIR un UV-VIS stacionārās absorbcijas, kā arī inducētās absorbcijas pētījumi. Atsevišķi izdalāma ZrO_2 citu īpašību pārbaude (graudu izmērs, struktūra, ķīmisko elementu analīze utt.), kuru metodika jau tika aprakstīta iepriekšējās nodaļās.

4.2.1. Luminiscences mērījumu metodikas

Luminiscences mērījumi tika veikti uz vairākām principiāli līdzīgām, bet tehniskajā izpildījumā un metodikā stipri atšķirīgām iekārtām. Tā kā luminiscences pētījumi ir vieni no galvenajiem šajā darbā, tad tālākā izklāstā detalizētāk apskatīšu tieši šīs iekārtas un metodikas.

Luminiscences mērījumi sadalāmi divās daļās: (1) stacionārās luminiscences un (2) luminiscences kinētiku mērījumiem. Stacionārās luminiscences gadījumā luminiscences intensitāte ir laikā nemainīga vienā spektra punktā pie noteiktas intensitātes ierosmes, tas ir, iestājies stacionārs elektronu sadalījums pa līmeņiem. Praktiski, lai iegūtu labu precizitāti, luminiscences signāls tiek integrēts laikā. Ja mērāmā luminiscences signāla intensitāte salīdzināma ar tumsas signāla (fona signāls fotodetektoriem) intensitāti, tad īpaša uzmanība jāpievērš pareizai fona signāla noteikšanai. Iespēja lietot arī sinhrodetekcijas metodi, kas izslēdz tumsas signāla ieguldījumu luminiscences spektrā.

Luminiscences kinētikas pētījumi arī iedalāmi divās daļās luminiscences augšana līdz signāla maksimumam, darbojoties ierosmei, un luminiscences dzišana pēc ierosmes beigšanas. Pastāv arī speciālgadījumi, kad luminiscences augšana notiek arī vēl pēc ierosmes beigām. Informācija par luminiscences augšanu vai dzišanu var dot atbildi par luminiscences centru dabu, ierosināto stāvokļu veidošanos utt. Mērījumos pētītas tikai luminiscences dzišanas kinētikas, tāpēc apskatīšu luminiscences dzišanas pētīšanas metodikas, kas iedalāmas divās - analogā režīmā un fotonu skaitīšanās.

Fotonu skaitīšanas metodēs tiek izmantota fotoelektronu daudzkārtotāja (FED) spēja reģistrēt atsevišķus fotonus. Šāda atsevišķu fotonu reģistrācija notiek, kad FED ir ieslēgts diskrētajā režīmā. Lai izvairītos no vienfotonu impulsa pārklāšanās. FED izejā, gaismas intensitāte jāizvēlas tāda, lai izejā nonākošo strāvas impulsu atkārtotāšanās frekvence nepārsniegtu metodes optimālo frekvenci, ko nosaka

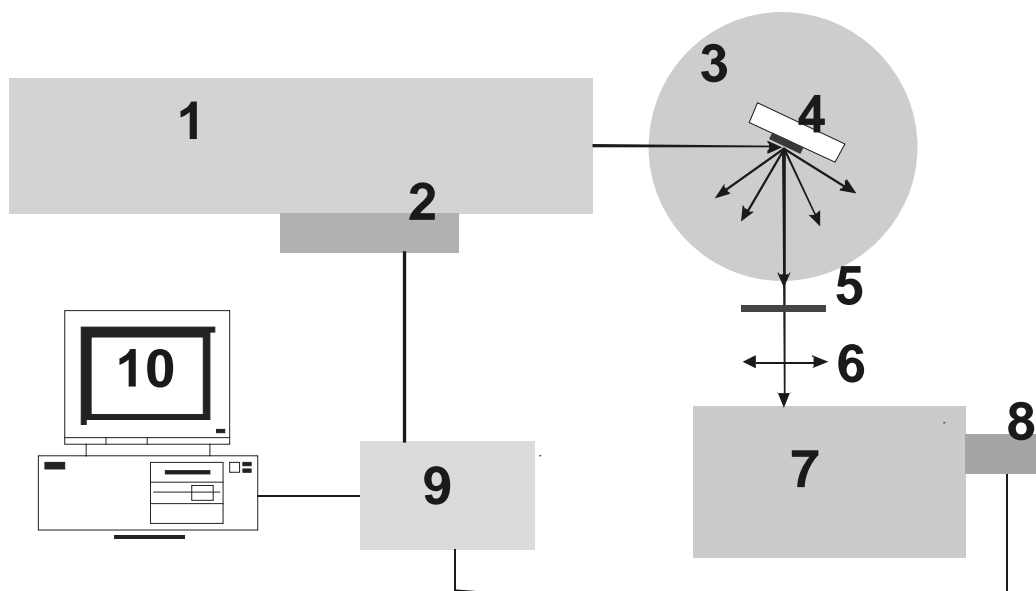
vairāki faktori. Galvenais faktors ir vienam fotonam atbilstošā strāvas impulsa ilgums FED izejā. Tāpat arī jāizslēdz impulsi, kuru amplitūda ievērojami pārsniedz viena fotona radīto impulsu amplitūdu (piem. kosmiskā starojuma radītie), kā arī tie impulsi, kuru amplitūdas ir mazākas par vienu fotonu impulsiem. Mazas amplitūdas impulsi FED izejā rodas, elektroniem emitējoties no dinodēm un nevis no fotokatoda. Šo impulsu izslēgšana fotonu skaitīšanas režīmā, salīdzinot ar analogo signālu reģistrāciju, ļauj samazināt fotodetektora tumsas signālu. Viena fotona radītie strāvas impulsi tiek apstrādāti selektorā, kura izejā katram fotonam formē vienu taisnstūra veida elektrisko signālu, kuru tālāk var reģistrēt citi mēraparāti. Fotonu skaitīšanas metodē rezultāts laikā tiek krāts, katrā ierosmes ciklā reģistrē vienu, dažus vai arī nevienu impulsu (atbilst vienam fotonam). Ierosmes ciklu atkārtotāns frekvenci nosaka - luminiscences dzišanas laiks un tehniskās iespējas (lāzeriem ir noteikta maksimālā un minimālā darba frekvence).

Analogā luminiscences mērīšanas metodika no fotonu skaitīšanas metodes atšķiras ar to, ka FED izejā netiek mērīti impulsi no atsevišķiem fotoniem, bet tiek mērīts strāvas stiprums (reālā gadījumā spriegums- potenciāla kritums uz pretestības). Luminiscences kinētikas iegūst nomērot FED strāvas intensitātes izmaiņu laikā. Kā saprotams šādā metodei nepieciešama lielāka luminiscences intensitāte fotodetektora ieejā. Vēl jāatzīmē ka analogā metode dod iespēju nomērīt luminiscences kinētiku no viena ierosmes impulsa. Mīnusi ir, ka šai metodei ir mazāks dinamiskais diapazons (tā ir atšķirība starp intensitāti laika momentā ar intensīvāko luminiscenci un momentu ar mazāko intensitāti. Analogai metodei dinamiskais diapazons parasti nepārsniedz ~3 decimālās kārtas, savukārt fotonu skaitīšanas metodei iespējamas 5 un pat vairāk decimālās kārtas), ierobežots laika intervāls un kā jau minēts nepieciešama lielāka luminiscences intensitāte.

4.2.2. Luminiscences mērījumu iekārtas

Gandrīz visi luminiscences mērījumi, kā jau minēts tika veikti uz idejiski līdzīgām iekārtām, kas ļāva reģistrēt luminiscences kinētikas, luminiscences spektrus kā arī luminiscences ierosmes spektrus. Iekārtas blokshēma redzama 17.attēlā. Taču 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.

17. attēlā redzamās iekārta, ko izveidoju promocijas darba laikā. Konkrētā iekārta veic luminiscences spektru un luminiscences kinētiku reģistrāciju izmantojot fotonu skaitīšanas metodes. Izveidota programmatūra iekārtas vadīšanai spektru iegūšanai un kinētiku reģistrācijai. Jāatzīmē, ka šai iekārtai ir uzstādīts slēgtā cikla hēlija kriostats, kas ļauj veikt mērījumus temperatūras diapazonā no 10K līdz 400K.



17. attēls

Fotoluminiscences reģistrācijas iekārta, ar laika izšķiršanu līdz 2ns

Iekārtas galvenie tehniskie mezgli un sastāvdaļas:

A. Ierosmes daļa

1. YAG lāzers QSS266-Q (Crylass GmbH) ar fotonu enerģiju 4.66eV un 2.33eV (impulsa pusplatums ~2ns),
2. Lāzera vadības bloks un iespējams papildus frekvenču ģenerators, lāzera impulsu atkārtotānās frekvences vadībai.

B. Mehānikas un optikas daļa

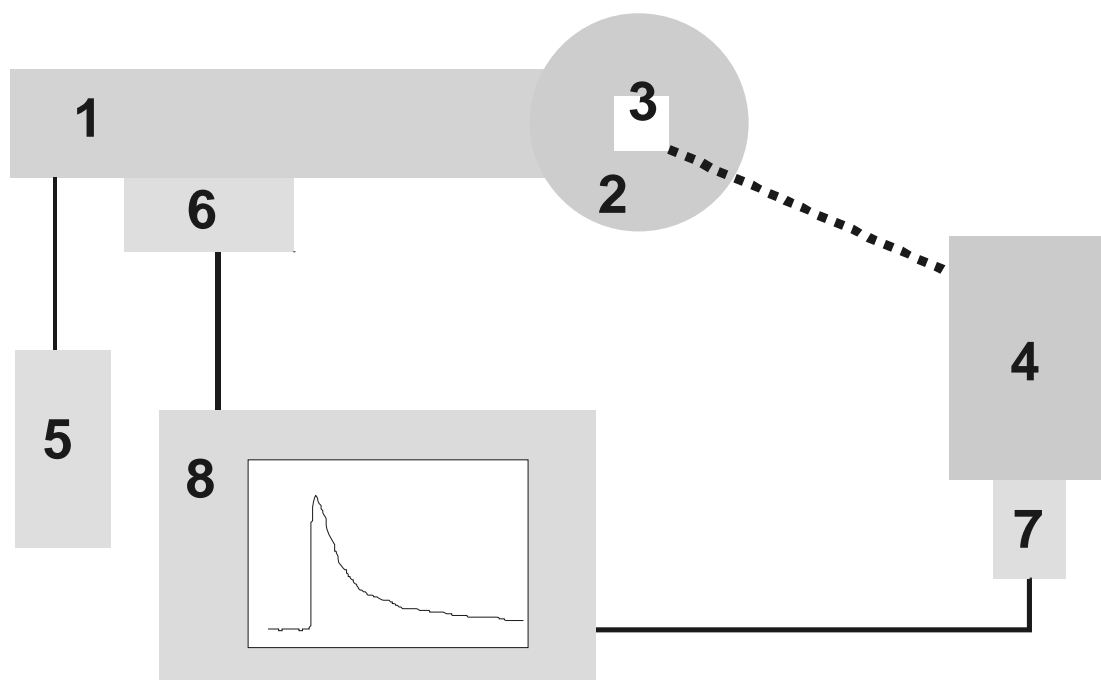
3. Vakuuma kamera (hēlija kriostats), parauga turētājs ar iespējamu temperatūras regulāciju no 10K līdz 400K.
4. Pētāmais paraugs,
5. Optiskie filtri,
6. Kvarca stikla lēcas.

C. Reģistrējošā daļa

7. Monohromators MDR-3 (ar maināmiem difrakcijas režģiem, diapazons 200-1200nm, izšķirtspēja ~1,3nm pie 1mm spraugām),
8. FED, (piemēram H8259 vai H8259-02)
9. Impulsa skaitīšanas datora PCI plate (FastComTec GmbH) ar laika izšķirtspēju līdz 250ps uz kanālu
10. Dators ar atbilstošu programmatūru.

Kā jau minēts tika izmantotas vēl vairākas fotoluminiscences mērīšanas iekārtas, kuras no iepriekšminētās iekārtas galvenokārt atšķīrās ar izmantoto foto ierosmes avotu, kā arī ar reģistrējošo daļu. Divām no iekārtām reģistrācijas daļā tika lietots Andor Shamrock 303i-B monohromators, kuriem pievienota CCD kamera (Andor DU-401A-BV). Šāda reģistrācijas sistēma nodrošina vienlaicīgus luminiscences intensitātes mērījumus noteiktā spektra apgabalā (FED gadījumā intensitāte tiek mērīta vienā spektra punktā). 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.

Papildus aprakstīšu luminiscences mērīšanas iekārtu kur ierosmē tiek lietots elektronu paātrinātājs, 18.attēls. Šai iekārtai ir ne tikai cits ierosmes avots, bet atšķiras arī luminiscences kinētiku mērīšanas metode, kas tiek realizēta analogā režīmā. Respektīvi tiek mērīta FED izejas strāva.



18. attēls

Luminiscences iekārta ar elektrona kūļa ierosmi iekārta.

A. Ierosmes daļa

1. Elektronu paātrinātājs, 270keV paātrinātais potenciāls, elektronu kūļa blīvums $10^{12} \text{e}/\text{cm}^2$ impulsā, impulsa platumums 10ns (iespējams variēt - saīsināt līdz 1 ns)

B. Mehānikas un optikas daļa

2. Vakuma kamera un parauga turētājs, mērījumu temperatūras diapazons iespējams robežās no 85K līdz 700K, dzesēšana ar šķidro slāpekli,

3. Paraugs.

C. Reģistrējošā daļa

4. MDR2 monohromators, spektrālais diapazons no 6 eV līdz 0.5 eV,

5. Elektrona paātrinātāja palaišanas iekārta,

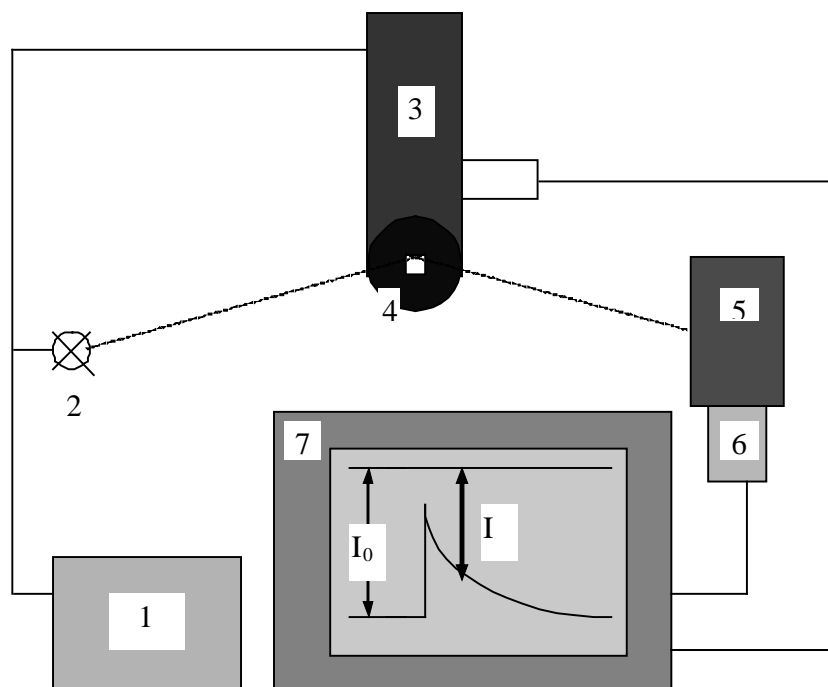
6. sinhronizācijas bloks,

7. FED,

8. Oscilogrāfs Tektronix TDS 5052, ar laika izšķirtspēju līdz 700ps.

4.2.3. Inducētās absorbcijas reģistrācijas iekārtas

Inducētās absorbcijas reģistrācija tiek realizēta modificējot 18.attēlā redzamo iekārtu. Paraugam cauri no gaismas avota 2 tiek laista cauri gaisma, kuras intensitāte laikā tiek reģistrēta. Palaižot elektronu paātrinātāju uz paraugu iedarbojas elektronu kūlis, kas paraugā var radīt jaunus absorbcijas centrus, šo absorbcijas centru rašanās un sabrukšanas laika atkarību var reģistrēt.



Inducētās absorbcijas mērīšanas iekārta.

Iekārtas galvenie tehniskie mezgli un sastāvdaļas:

1. Sinhronizācijas iekārta (iedarbina gaismas avotu 2, tad ar laika aizzinātāju un tad elektronu paātrinātāju)
2. Xe-lampas gaismas avots;
3. Elektronu paātrinātājs.
4. Vakuuma kamera un parauga turētājs, mērījumu temperatūras diapazons iespējams robežās no 85K līdz 700K;
5. MDR2 monohromators, spektrālais diapazons no 6 eV līdz 0.5 eV;
6. FED;
7. Oscilogrāfs Tektronix TDS 5052, ar laika izšķirtspēju līdz 700ps.

5. Rezultāti un to analīze

Pētījumos iegūtie rezultāti un to analīze ir izklāstīti vairākās sadaļās. Pirmajā sadaļā ietverti rezultāti, kas iegūti neaktivēta ZrO_2 nanokristālu pētījumos. Lai gan neaktivētā ZrO_2 novērojamas gan luminiscences joslas, kas saistītas ar defektu, gan luminiscences joslas, kas saistītas ar autolokalizētiem eksitoniem, tomēr lielāko uzmanību pievēršīšu defektu luminiscences pētījumu izklāstam. Tālākajās sadaļās tiks apskatītas dažādu ZrO_2 materiālu izmēru un stabilizatoru ietekmes uz luminiscenci, kā arī nanokristālu un monokristālu luminiscento īpašību salīdzinājums. Atsevišķa sadaļa veltīta pirmo reizi ZrO_2 veiktajiem inducētās absorbcijas pētījumiem. Ar zinātnisko novitāti atzīmējami arī pētījumi par luminiscento īpašību maiņu atkarībā no apstrādes pie dažādas skābekļu koncentrācijas saturošām atmosfērām un luminiscences joslas novietojuma atkarība no ierosinošo fotonu enerģijas. Rezultātu izklāstu noslēgšu ar ZrO_2 nanokristālos iegūto retzemju aktivatoru luminiscences pētījumu rezultātu analīzi un pārskatu.

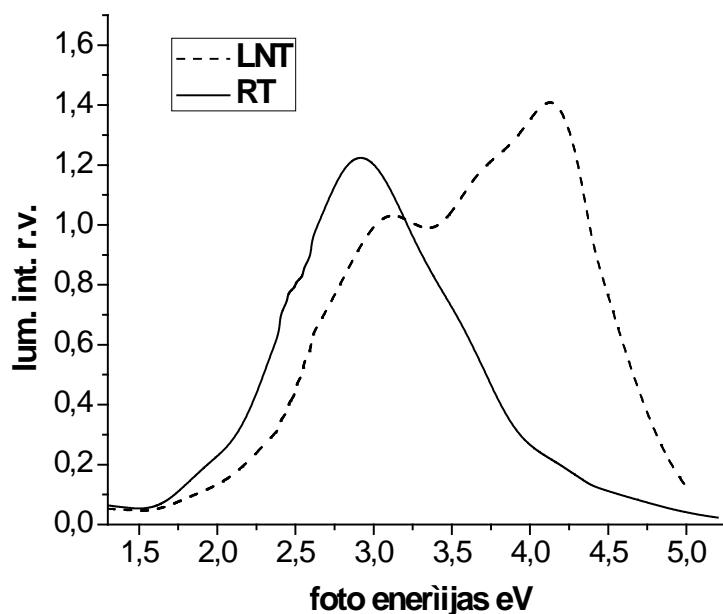
5.1. Neaktivētu ZrO_2 nanokristālu luminiscence

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 kā pamats tālākiem pētījumiem. Istabas temperatūrā elektronu kūļa ierosmes rezultātā novērojama plata luminiscences josla no 2 eV līdz 4 eV ar maksimumu pie 2.9 eV (20.attēls).

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 [33], ir raksturīgas šauras ierosmes un luminiscences līnijas.

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, tad josla pie 4.2- 4.35 eV saistāma ar auto lokalizētu eksitonu [35]. Eksitonu luminiscences joslu atšķirības starp literatūrā aprakstīto un mūsu iegūto ir nenozīmīgas un saistāmas ar atšķirīgo mērījumu temperatūru, kā arī dažādo ZrO₂ fāzu sastāvu, un mērījumu kļūdām.

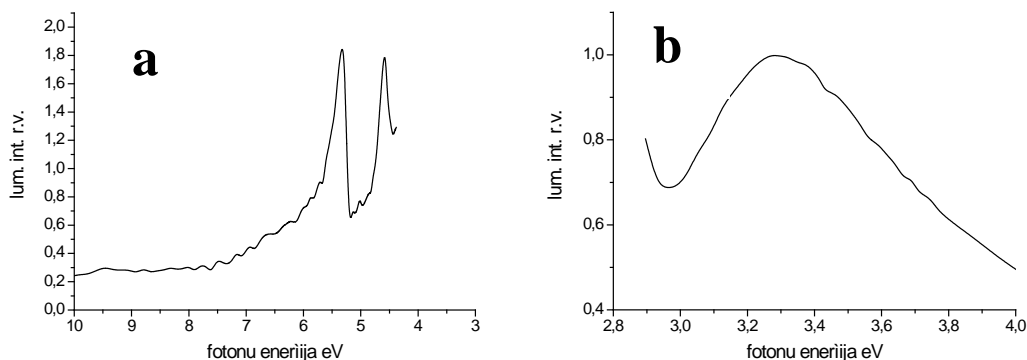


20.attēls.

Luminescences spektrs neaktivētam ZrO₂ nanokristālu paraugam, ierosinot ar elektronu kūli pie istabas temperatūras (nepārtrauktā līnija) un šķidrā slāpekļa temperatūras (pārtrauktā līnija) .

Atbildi par centru izcelsmi var sniegt 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 (21. Attēls, a spektrs) 4.2 eV luminiscences joslai novērojami 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 ZrO₂ aizliegtās zonas platumam. Ierosmes maksimums pie 4.6 eV atbilst eksitona ierosināšanai ZrO₂ tetragonālas struktūras nanokristāliem, bet otrs ierosmes maksimums pie 5.3 eV monoklīnās struktūras nanokristāliem, jo pētījumos izmantotais paraugs bija ZrO₂ tetragonālās un monoklīnās struktūras nanokristālu

maisījums. Tā kā literatūrā maz datu par eksitonu luminiscenci, tad pilnīgākai iegūto rezultātu interpretācijai nepieciešami papildus pētījumi.



21. attēls

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

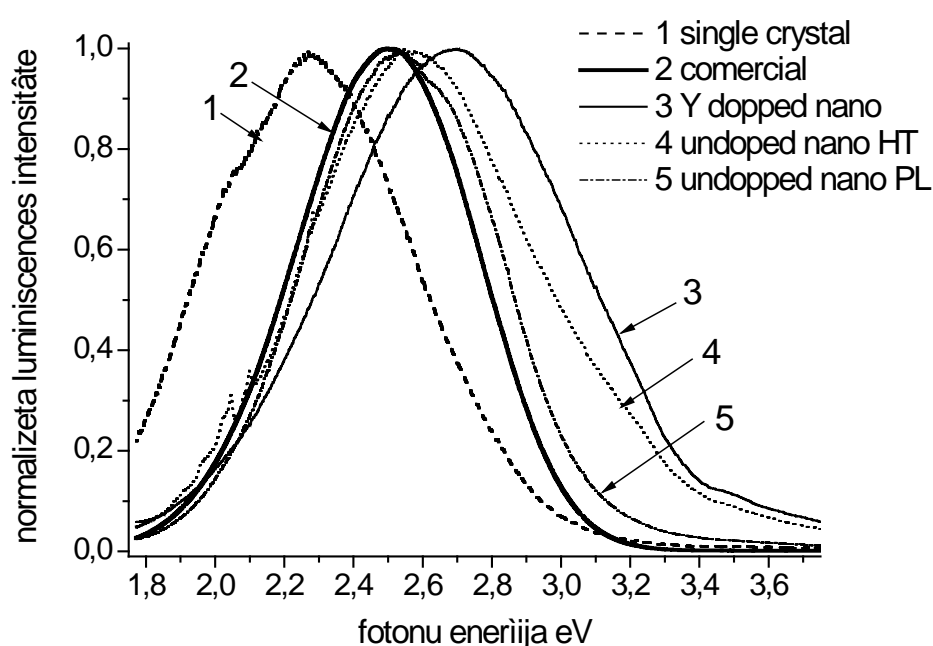
Savukārt 2.9 eV luminiscences joslai ierosmes spektrā novērojama plata josla ar maksimumu pie 3.3 eV, kas ir ZrO_2 aizliegtajā zonā (21.attēls b spektrs). Ierosme aizliegtajā zonā norāda uz šo luminiscences centru piederību defektiem. Šī hipotēze labi saskan ar literatūrā aprakstīto.

Tātad ZrO_2 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.

5.2. ZrO₂ defektu luminiscence

5.2.1. 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. Tādejādi no dažādajiem ZrO₂ novērotajiem 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 nekontrolējama, iespējams tehnoloģisku, piemaisījumu klātbūtne.



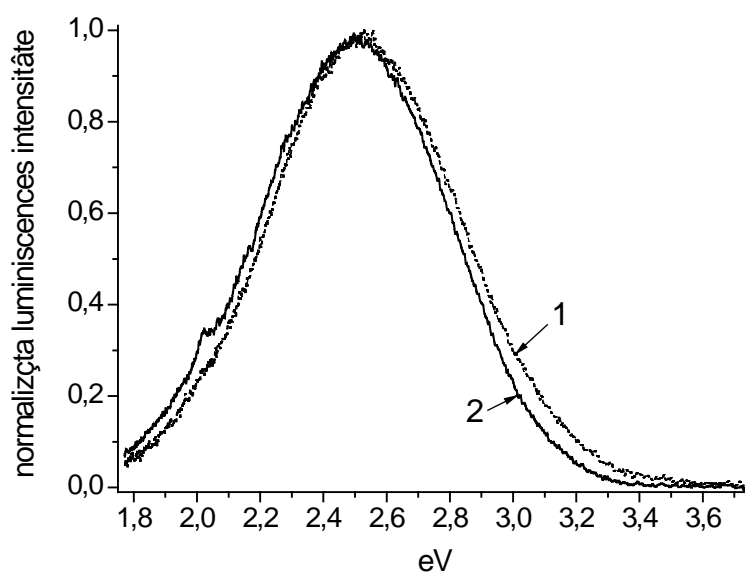
22. attēls

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

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 monokristālam, (2) komerciālam ZrO₂ pulverim, (3) itrija stabilizētam ZrO₂

nanokristāliem, kas iegūti ar mikroviļņu stimulēto hidrotermālo metodi, (4) neaktivētiem ZrO_2 nanokristāliem, kas iegūti ar mikroviļņu stimulēto hidrotermālo metodi, (5) neaktivētiem ZrO_2 nanokristāliem, kas iegūti plazmas sintēzē. Pie istabas temperatūras reģistrētie luminiscences spektri redzami 22. attēlā.

22. attēlā redzami luminiscences spektri dažādiem ZrO_2 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 ZrO_2 paraugiem, gan makroskopiskam ZrO_2 komerciālam pulverim, gan ar divām metodēm iegūtiem nanokristāliem. Šāda viena, patvaļīgi izraudzīta foto ierosmes avota rezultāti, labi atspoguļo literatūras datus novērotu luminiscences joslu maksimumu novietojuma izkliedi.



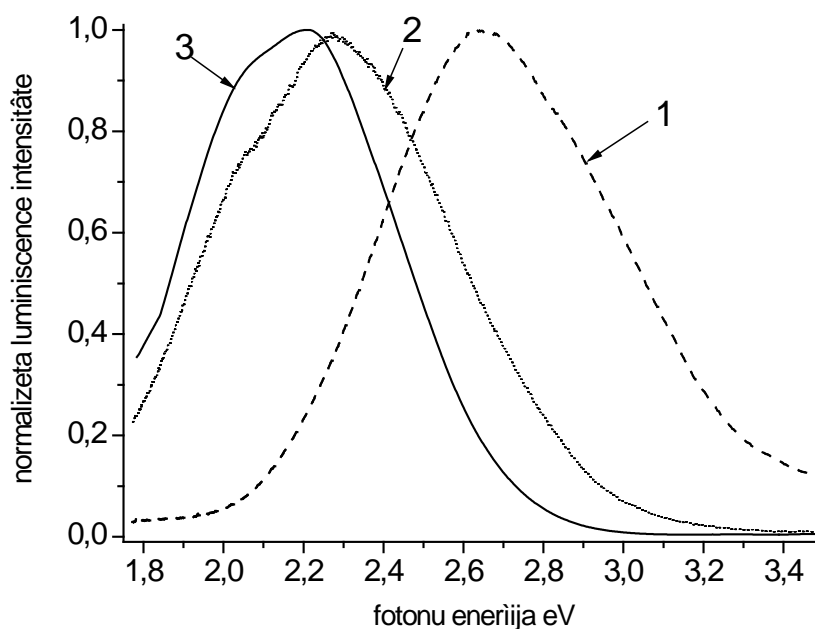
23.attēls.

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

Salīdzinot šo pašu paraugu luminiscences spektrus, kas reģistrēti paraugus ierosinot pie istabas temperatūras ar rentgenstariem, novērojami visai līdzīgi luminiscences spektri ar maksimumu pie ~ 2.5 eV. Tā kā visiem paraugiem luminiscences spektri pie rentgenstaru ierosmes ir ļoti līdzīgi, tad 23. attēlā ir

luminiscences spektri tikai diviem paraugiem, Y stabilizētam monokristālam un ar hidrotermālo metodi iegūtiem neaktivētiem nanokristāliem. Luminiscences 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 luminiscenci atbildīgi rekombinācijas centri visos paraugos ir vieni un tie paši. Šis rezultāts pieļauj hipotēzi, ka visos ZrO_2 paraugos ir vienādi vairāku veidu defekti, taču šo defektu koncentrācijas katrā paraugā ir atšķirīgas.

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



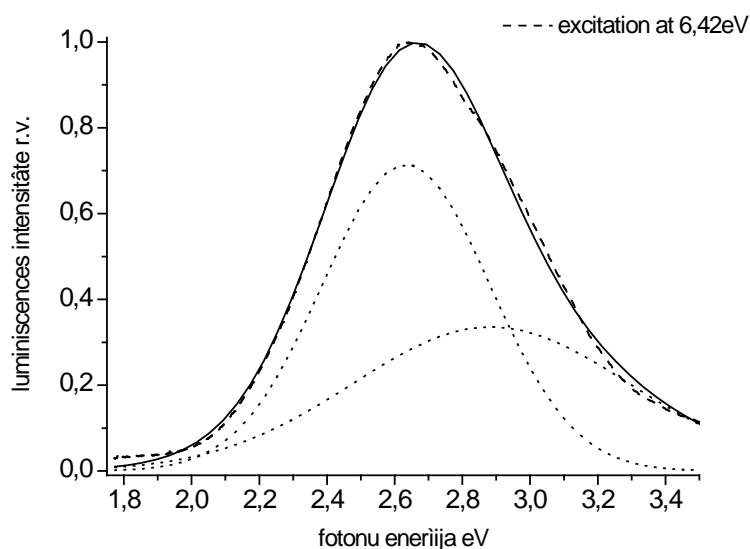
24.attēls

Fotoluminiscence spektri Y stabilizētam ZrO_2 monokristālam ierosinot to ar 3 dažādiem lāzeriem, atbilstošās ierosmes enerģijas: (1) 6.42eV, (2) 4.66eV, (3) 3.67eV.

Atšķirīgi fotoluminiscences spektri atkarībā no ierosmes fotonu enerģijas novērojami ne tikai ZrO_2 monokristālam, bet arī pārējiem ZrO_2 materiāliem. Tāpat jāatzīmē ļoti atšķirīgā spektru forma. No 24.attēla redzams, ka nav iespējams līkni 2 aprakstīt ar līknes 3 un 1 dažādas intensitātes kombinācijām. Analīze parādīja, ka visas 24. attēlā redzamās līknes nav elementāras, tās katra aproksimējamas ar vismaz

2 gausa līknēm. Lai labi aprakstītu no skata vienkāršāko 24. attēla 1. Līkni nepieciešamas 2 gausa komponentes, skatīt 25. attēlu.

Tātad par katru no spektriem ir atbildīgi vismaz 2 luminiscences centri. Varam secināt, ka par luminiscenci ir atbildīgi ir vismaz 3 vai vairāk defektu centri. Jāatzīmē, ka aproksimējot arī ar divām līknēm, šiem pīķiem joprojām ir liels pusplatums.



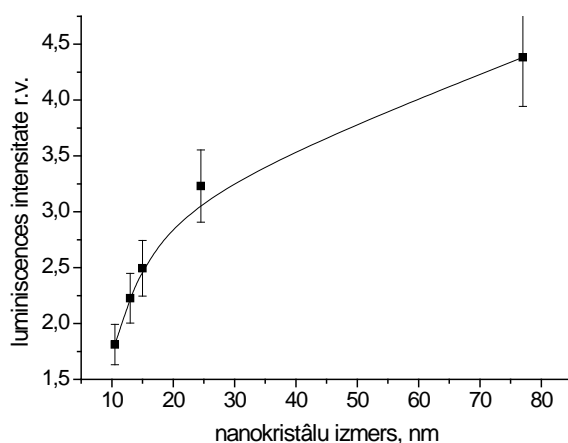
25.attēls

Fotoluminiscences spektra aproksimācija ar divām gausa līknēm

Kopējie secinājumi, kas iegūti no šajā nodaļā aprakstītajiem ZrO₂ defektu luminiscences pētījumiem ir sekojoši. Visos ZrO₂ paraugos, gan neaktivētos, gan itrija stabilizētos, gan masīvā monokristālā, kā arī mikro un nanokristālos elektronu caurumu rekombinācijas spektri ir vieni un tie paši. Visos paraugos ir ne mazāk par 3 veidu defektiem. Iespējams, ka ierosinot aizliegtajā zonā paraugu atšķirīgos luminiscences centrus novērot tādēļ, ka paraugi satur defektus dažādās koncentrācijās. Taču no veikto eksperimentu rezultātiem nav iespējams iegūt secinājumus par ZrO₂ struktūras, nanokristāla izmēru un ZrO₂ stabilizatoru ietekmi uz luminiscenci.

5.2.2. Nanokristālu graudu izmēru ietekme

Viens no pirmajiem eksperimentiem, ko veicu, bija rentgenstaru ierosinātas luminiscences spektru reģistrācija pie istabas temperatūras tīriem ZrO_2 nanokristāliem ar dažādu graudu izmēru. Ar mikroviļņu stimulētas hidrotermālās sintēzes metodi iegūto nanokristālu luminiscences spektrā zem rentgenierosmes parādās plata luminiscences josla, apgabalā no 1.8 eV līdz 3.2 eV. Visi paraugi pirms eksperimenta tika noteiktu laiku un vienādos apstākļos (vienlaicīgi) izkarsēti gaisā, lai izvairītos no dažiem iespējamajiem papildus efektiem.



26.attēls

Neaktivētu ZrO_2 nanokristālu luminiscences intensitāte atkarībā no graudu izmēriem.

Viegli pamanāms, ka, palielinoties nanokristālu graudu izmēram, luminiscences intensitāte palielinās, 26. attēls. Jāuzsver, ka šāda atkarība novērojama ne tikai pie rentgenstaru ierosmes, bet arī ierosinot selektīvi ar foto ierosmi. Tāpat paraugiem ar aktivatoriem palielinoties nanokristālu izmēram palielinās gan aktivatoru luminiscences, gan ZrO_2 pašvielas defektu luminiscence.

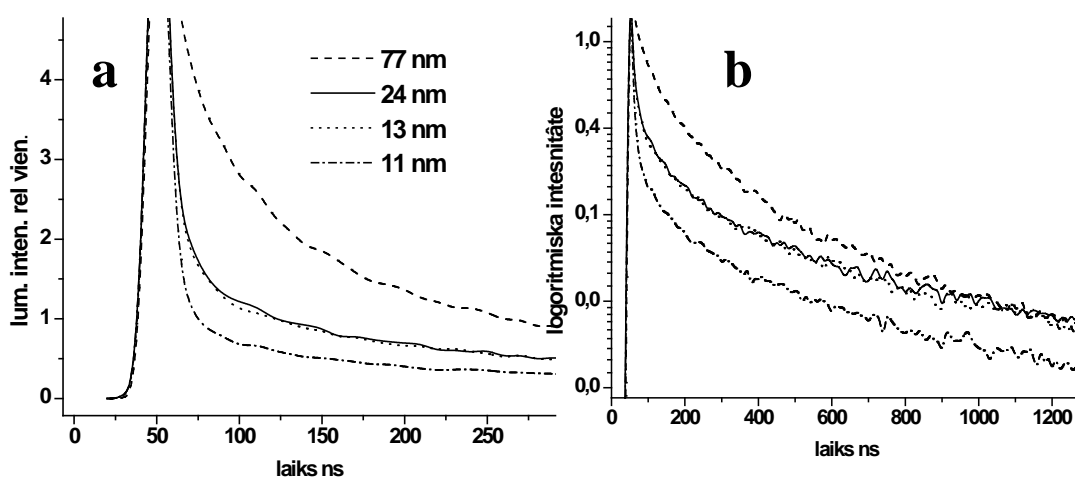
Samazinoties graudu izmēram, virsmas laukuma un tilpuma attiecība palielinās, tādējādi ar virsmas saistīto defektu koncentrācija palielinās. Tātad, ja luminiscences centri būtu ar virsmu saistītie defekti, tad to intensitātei būtu jāpalielinās, bet novērojams pretējs efekts. Tas norāda, ka ar nanokristālu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

izkliedes palielināšanos, samazinoties graudu izmēriem, kaut gan gaismas izkliede no objektiem, kuru izmēri ir daudz mazāki par gaismas viļņa garumu, ir specifiska.

Arī luminiscences dzišanas kinētikām novērojam atkarību no nanokristālu izmēriem. Visu izmēru nanokristāliem luminiscences dzišanas kinētikā saglabājas abas komponentes - ātrā un lēnā, taču mainās ātrās un lēnās komponentes relatīvais ieguldījums, kas labi redzams 27. attēlā

Mazāku izmēru nanokristāliem luminiscences ātrās dzišanas komponentes relatīvais ieguldījums ir lielāks nekā lielākā izmēra nanokristāliem.

Otra atšķirība ir fotoluminiscences dzišanas laika izmaiņas. No luminiscences kinētikām, kas reģistrētas vienai un tai pašai fotonu enerģijai, bet dažādu izmēru nanokristāliem (20. zīm.), redzams, ka mazāku izmēru nanokristāliem luminiscences dzišana ir ātrāka, samazinās luminiscences dzišanas laiks. Tā kā par luminiscenci ir atbildīgi vairāki centri, tad arī puslogaritmiskajā mērogā visā laika diapazonā nav lineāras sakarības, bet šīs sakarības ir lineāras noteiktos laika diapazonos.



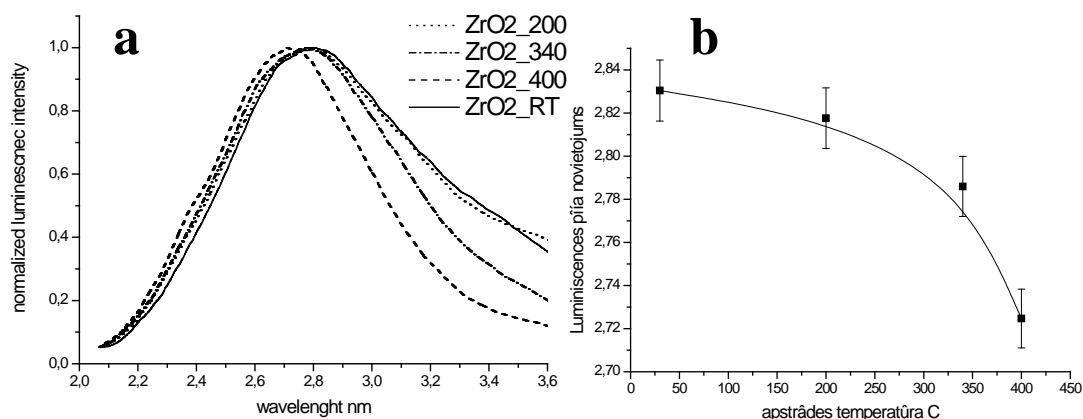
27. attēls

Luminiscences dzišanas kinētikas atkarība no ZrO_2 nanokristālu graudu izmēra lineārā (a) un puslogaritmiskajā mērogā (b).

Luminiscences dzišanas laiki, kas ir robežās no dažiem desmitiem nanosekundēm līdz $1\mu s$, viennozīmīgi rāda, ka par starojuma emisiju ir atbildīgas daļēji aizliegtas elektronu pārejas. Ja luminiscences centru papildus perturbē kāds defekts, kas nav tieši luminiscences centra sastāvdaļa, tad ir iespējama elektronu pārejas aizlieguma samazināšanās, kas eksperimentāli konstatējama, kā īsāks

luminiscences dzišanas laiks. Nav izslēgts, ka minēto perturbāciju izsauc luminiscences centru sadarbība ar nanokristāla virsmu.

ZrO₂ nanokristāliem atkarībā no apstrādes temperatūras novērojama graudu izmēru augšana pie ~300C (atbilst ~30nm) novērojama fāzu pāreja no tetragonālās fāzes uz monoklīno. Tad fotoluminiscencē novērojam, ka luminiscences joslu novietojums un spektra forma dažādu izmēru nanokristāliem atšķiras, 28.attēls. Kā jau iepriekš minēts, palielinoties nanokristālu izmēriem, palielinās luminiscences intensitāte. Tāpat karsējot paraugus pie augstākām temperatūrām palielinās graudu izmērs - palielinās luminiscences intensitāte un arī izmainās fotoluminiscences joslas maksimuma novietojums, kas skaidrojams ar dažādu defektu koncentrāciju izmaiņu. Atkarsējot nanokristālus pie dažādām temperatūrām mainās to struktūra un mainās luminiscences spektrālais sadalījums



28. attēls

Fotoluminiscences spektri (a) un joslu maksimuma novietojuma (b) atkarība no apstrādes temperatūras (graudu izmēra)

Luminiscence pie lielākām enerģijām saistāma ar tetragonālo fāzi. Šāda spektru maiņa norāda uz defektu sadalījumu maiņu. Jāatzīmē, ka tetragonālajā fāzē ir daudz lielāka atšķirība starp Zr - O tuvākajiem un tālākajiem attālumiem, kas, iespējams, arī saistāms ar daudz plašāku defektu spektrālo sadalījumu.

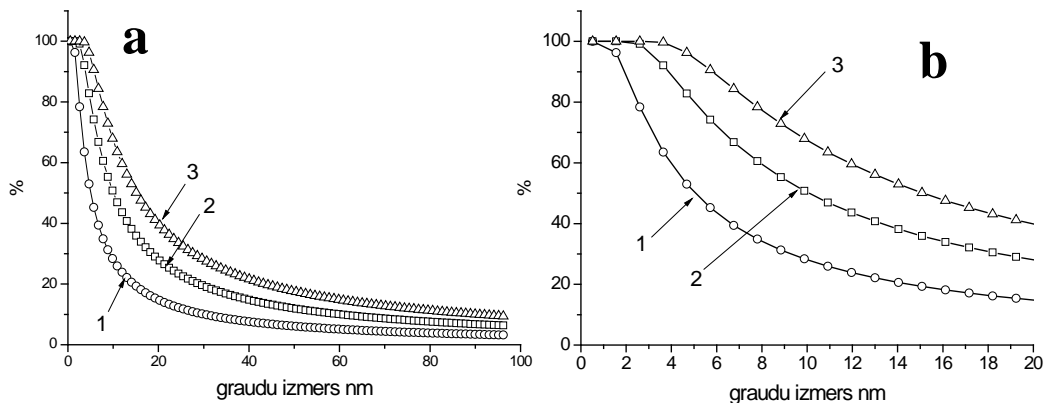
Varam secināt, ka, palielinoties nanokristālu izmēram, luminiscences maksimums nobīdās uz mazāko enerģiju pusi. Tas saistāms arī ar atšķirīgo tilpuma jonu un jonu tuvu virsmai savstarpējo koncentrāciju attiecību. Šī attiecība tieši korelē ar dažādo defektu attiecību. Vislabāk šo attiecību var novērot fotoluminiscencei Y stabilizētam monokristālam un Y stabilizētiem nanokristāliem 22. attēlā līknes 1 un 3.

5.2.3. Virsmas defektu teorētiskais sadalījums ZrO₂ nanokristāliem

Lai labāk izprastu virsmas defektu koncentrācijas un nanokristāla grauda izmēru iespaidu uz luminiscenci un salīdzinātu ar luminiscences intensitātes atkarību no grauda izmēriem tika izmantota sekojoša modelēšana. Vienkāršības labad pieņemts, ka ZrO₂ elementāršūnai ir kubiska singonija, tādējādi kuba centrā atrodas Zr jons un stūros skābekļa joni. Kubiskas struktūras cirkonija dioksīda elementāršūnu režģa konstantes ir: $a=b=c=5,2 \text{ \AA}$. No šādām elementāršūnām tika izveidots kubiskas formas nanokristāls. Uz vienu elementāršūnu ir viens Zr jons, tādējādi viegli šo novērtējumu attiecināt uz Zr joniem, bet sakarība ir līdzīga arī skābekļa joniem cirkonija dioksīdā. „Būvējot” nanodaļiņu vienai elementāršūnai, izmērs būs 0.52 nm, pievienojot šai daļiņai no visām pusēm vēl vienu slāni mēs iegūsim nanokristālu ar grauda izmēru 1,56nm, tad pievienojot vēl vienu slāni iegūsim 2,6nm utt. Analītiskā formā daļiņu izmēra izteiksme no slāņu skaita izskatās sekojoši $d=0.52(2n-1) \text{ [nm]}$, bet elementāršūnu (attiecīgi arī Zr jonu) kopskaits $s=(2n-1)^3$, kur n ir slāņu skaits.

Parasti nanokristālu aprakstā izmanto virsmas un tilpuma attiecību. Tad, lai aprēķinātu attiecību R starp Zr joniem, kuri izvietoti virsmas slānī (ar nanokristālu virsmas slāni sapratīsim ārējo elementāršūnu slāni) un Zr joniem kristāla tilpumā veicām modelēšanu, kurā izmantojam izteiksmes daļiņas izmēram, Zr jonu kopskaitam, elementāršūnu skaitam uz daļiņu virsmas. Iegūto attiecību izteicām procentos un tās grafisks attēls ir 29. Attēlā. Šajā attēlā 1 līkne ir gadījumam, ja uzskatām, ka virsmas slāni veido viena elementāršūnu kārtā, pārējās 2 līknes ir atbilstoši virsmas slāņiem, kurus veido divas un trīs elementāršūnu kārtas.

Šādas elementāršūnas, kas atrodas uz graudu virsmas, attiecībā pret regulāru kristālisko režģi uzskatāmas par defektētām, jo tām nav viendabīga kristāliskā apkārtnē (kristāla elektrisko un magnētisko lauku potenciāli atšķiras), kā rezultātā atšķirsies konkrētas elementāršūnas īpašības. Tāpat bieži ir nesapārotas un defektētas elementu ķīmiskās saites.



29.attēls

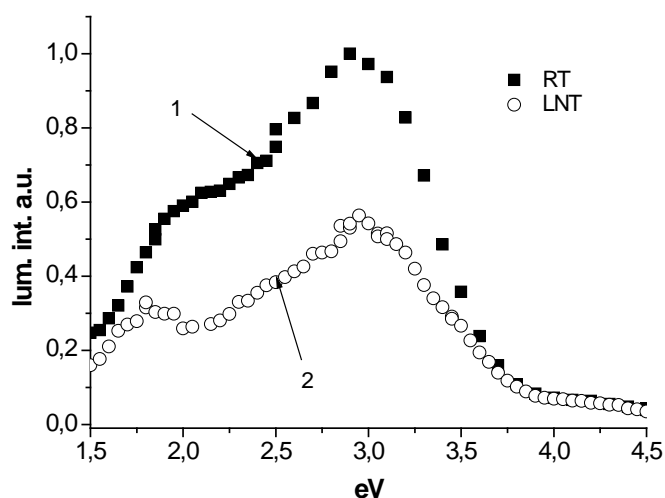
Jonu skaita, kas atrodas uz nanokristāla graudu virsmām attiecība pret tiem, kuri atrodas tilpumā. Zr joni tieši uz graudu virsmas (1), uz virsmas vai caur vienu kaimiņu saistīti graudu virsmu (2) un caur diviem kaimiņiem (3)

Pēc attēliem redzam, ka elementu skaits uz graudu virsmas procentuāli pret elementiem, kuri atrodas nanokristālu tilpumā ievērojami pieaug, nanokristālu graudiem samazinoties zem 40 nm. Nanokristāliem, kuru izmēri ir mazāki par 4 nm gandrīz visi elementi tieši vai caur dažiem kaimiņiem ir saistīti ar virsmu un tas nozīmē, ka šāda izmēra nanokristālu struktūra var būt stipri deformēta. Nanokristāliem, kuru izmēri ir lielāki par 100 nm nebūtiska daļa no kopējā elementu skaita uzskatāma par virsmas elementiem un tādēļ sagaidāms, ka šāda izmēra nanokristālu īpašības maz atšķirsies no makrokristālu īpašībām.

Interesanti šo modeli salīdzināt ar iepriekš aprakstīto nanokristālu stabilizēšanas mehānismu, kur atkarībā no sintēzes metodes nanokristālu tetragonālo fāzi iespējams stabilizēt ar graudu izmēriem, kas mazāki vidēji par ~20-30 nm. Grafīkā redzams, ka nanokristāliem, kas mazāki par 20 nm, ļoti strauji pieaug virsmas defektu skaits, attiecīgi arī kristāliskās struktūras kropļojumi. Šie kropļojumi rada papildus potenciālu nepieciešamu tetragonālās fāzes stabilizācijai istabas temperatūrā. Precīzāks skaidrojums no enerģijas viedokļa atrodams literatūras apskatā kā arī [20]

5.2.4. Y stabilizēti paraugi

Nanokristālos ir liela defektu koncentrācija un apgrūtināta to identificēšana, tādēļ svarīgi ir monokristālu pētījumu salīdzināšana ar rezultātiem, kas iegūti nanokristālu pētījumos. Tā kā monokristālu iespējams iegūt tikai kubiskās struktūras, tās stabilizēšanai izmantojot stabilizatorus, tad iegādājāmajos Y stabilizētu ZrO_2 kubiskas struktūras monokristālu. No literatūras var secināt ka itrija stabilizētam ZrO_2 nav izteiktas Y_2O_3 luminiscences, bet ZrO_2 pašvielas defektu luminiscences izmaiņas saistītas ar struktūras maiņu.

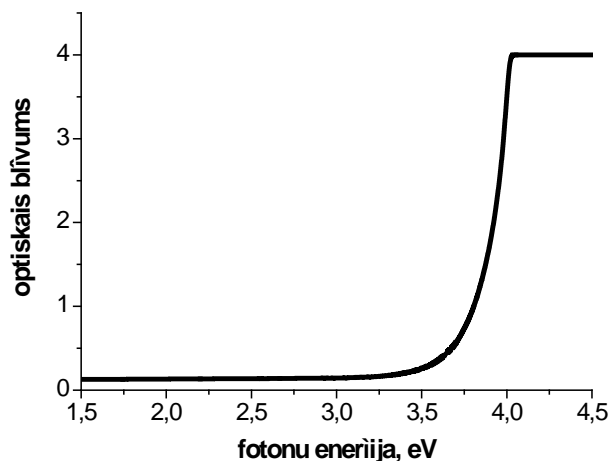


30.attēls

Luminiscences spektrs Y stabilizētam ZrO_2 monokristālam ierosinot ar elektronu kūli pie istabas (1) un šķidrā slāpekļa temperatūras (2).

Tāpat kā neaktivētiem paraugiem Y stabilizētam ZrO_2 monokristālam novērojama plata salikta luminiscences josla ar maksimumu pie 2,9 eV. Tāpat novērojams papildus plecs pie ~2 eV, kas ir daudz izteiktāk novērojams pie slāpekļa temperatūras (~1,8 eV). Pie slāpekļa temperatūras samazinās luminiscences intensitāte, jo samazinoties temperatūrai samazinās lādiņu nesēju kustīgums materiālā un tādējādi apgrūtināta enerģijas pārnese uz defektiem. Diemžēl pie slāpekļa temperatūras nav novērojama pašvielas eksitona luminiscences josla. Monokristālos šādai eksitonu joslai vajadzēja būt ar lielu intensitāti un mazu pusplatumu. Iespējams, ka eksitonu luminiscences josla nav novērojama, jo Y stabilizētam monokristālam stipra absorbcijas josla jau sākas 3,7 - 4 eV apgabalā (31. attēls). Pēc absorbcijas spektra redzams, ka luminiscences joslas virs 3,5 eV tiks pavājinātas, un iespējams

virs 4 eV pilnībā absorbētas. Domājams, ka stiprā absorbcijas josla nav saistāma ar ZrO_2 zonas malu, bet gan ar Y jonu absorbciju. Līdzīga absorbcija aprakstīta arī literatūrā [31, 32].



31.attēls

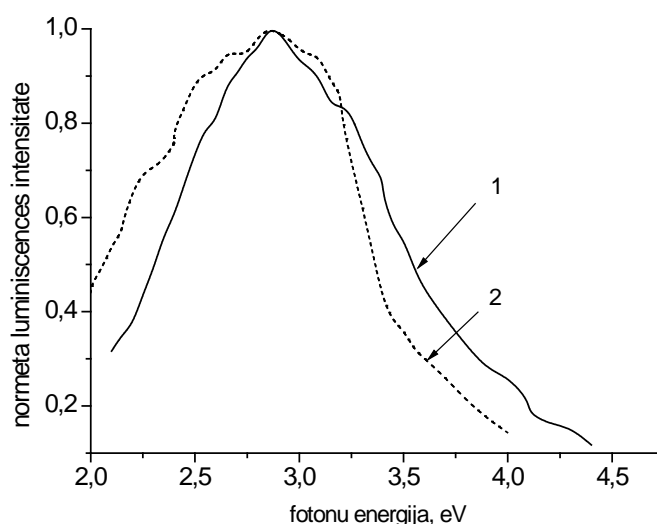
Absorbcijas spektrs Y stabilizētam monokristālam

Pie elektrona kūļa ierosmes novērojami līdzīgi luminiscences spektri pie istabas temperatūras Y stabilizētam monokristālam un Y stabilizētiem nanokristāliem. Tas parāda, ka elektronu – caurumu rekombinācijas centri līdzīgi, gan makroskopiskos gan nanokristāliskos ZrO_2 materiālos. Vēl jo vairāk – šie spektri ir līdzīgi arī neaktivētiem ZrO_2 nanokristāliem, kas parāda to, ka platā luminiscences josla nav saistāma ar Y jonu luminiscenci. Arī literatūras dati parāda, ka Y jonu koncentrācija neiespaido luminiscences spektru 2- 3.5 eV apgalā un nav saistāma ar itrija jonu luminiscenci [53, 44, 39]. Tomēr itrija jonu klātbūtne maina pašvielas defektu koncentrācijas, kas atstāj iespaidu uz fotoluminiscences spektru un intensitāti. [38]. Tā kā šie paraugi pēc formas, veida ir ļoti atšķirīgi, tad luminiscences intensitātes absolūtās vērtības nav iespējams salīdzināt.

Kā jau literatūras pārskatā minēts, vairākos darbos atzīmēta luminiscences joslas pie lielākām fotonu enerģijām virs 3 eV [10, 44, 38]. Luminiscences intensitātes palielināšanās virs 3 eV apgalā saistāma ar ZrO_2 tetragonālo vai kubisko struktūru. Taču absorbcijas spektrs pieļauj ka palielinot Y koncentrāciju luminiscence var tikt reabsorbēta Y absorbcijas joslā, kas varētu izskaidrot dažādos literatūrā aprakstītos luminiscences spektrālos sadalījumus.

Līdzīgi arī Ca stabilizētiem paraugiem pie elektronu ierosmes istabas temperatūrā novērojama plata luminiscences josla ar maksimumu pie 2.9 eV. 32.attēlā salīdzināti Ca un Y stabilizēti ZrO₂ paraugu luminiscences spektri. Abu paraugu luminiscences spektros ir platas joslas ar līdzīgiem maksimumu novietojumu. Tomēr abu paraugu spektri nav vienādi, Ca stabilizētam paraugam luminiscences spektrā novērojama aste virs 3.5 eV, savukārt Y stabilizētam pie 2.5 eV.

Aste pie 3.5 eV Ca stabilizētam paraugam skaidrojama ar to, ka Ca nav novērojama absorbcija virs 3.5 eV, kā arī Ca stabilizētiem paraugiem ir absorbcijas mala ir pie lielākām enerģijām nekā Y aktivētiem paraugiem. Labu Ca un Y aktivētu paraugu absorbcijas spektru salīdzinājumus var apskatīt darbā [32]. Ca aktivētu paraugu katodluminiscencei novērojama daudz lielāka intensitāte nekā Y stabilizētam paraugam, tādēļ atšķirības mazo enerģiju diapazonā (Y paraugam novērojama relatīvi lielāka intensitāte mazo viļņu apgabalā) skaidrojama ar normēšanas efektu .



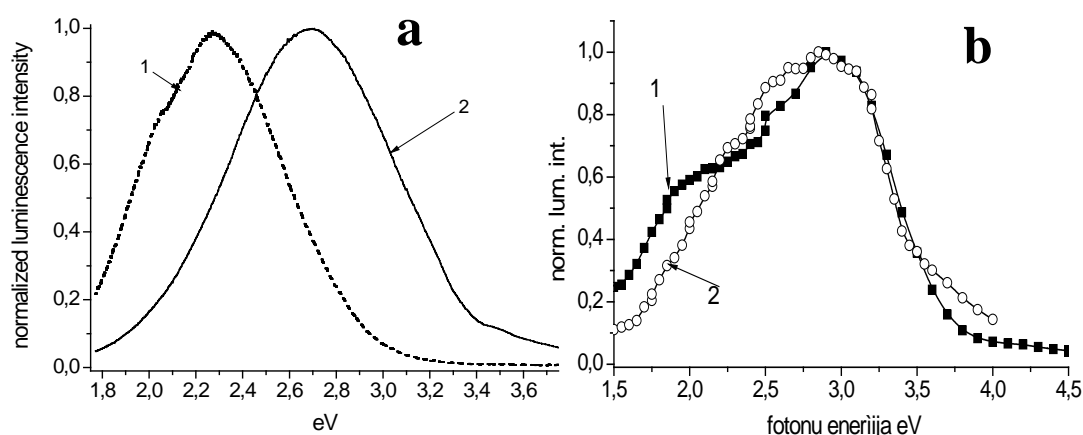
32.attēls

Luminiscences spektri pie elektronu kūļa ierosmes pie istabas temperatūras Ca stabilizētam (1) un Y stabilizētam ZrO₂ paraugam.

Tā kā Y un Ca stabilizētiem ZrO₂ un neaktivētiem ZrO₂ paraugiem novērojamas līdzīgas luminiscences īpašības, tad defektu veidi, kas atbildīgi par luminiscenci arī ir līdzīgi. Turpmākajā izklāstā pie ZrO₂ luminescento īpašību izpētes un analīzes izmantoti gan Y stabilizēti paraugi, gan neaktivēti ZrO₂ paraugi.

5.2.5. Monokristāla un nanokristālu salīdzinājums

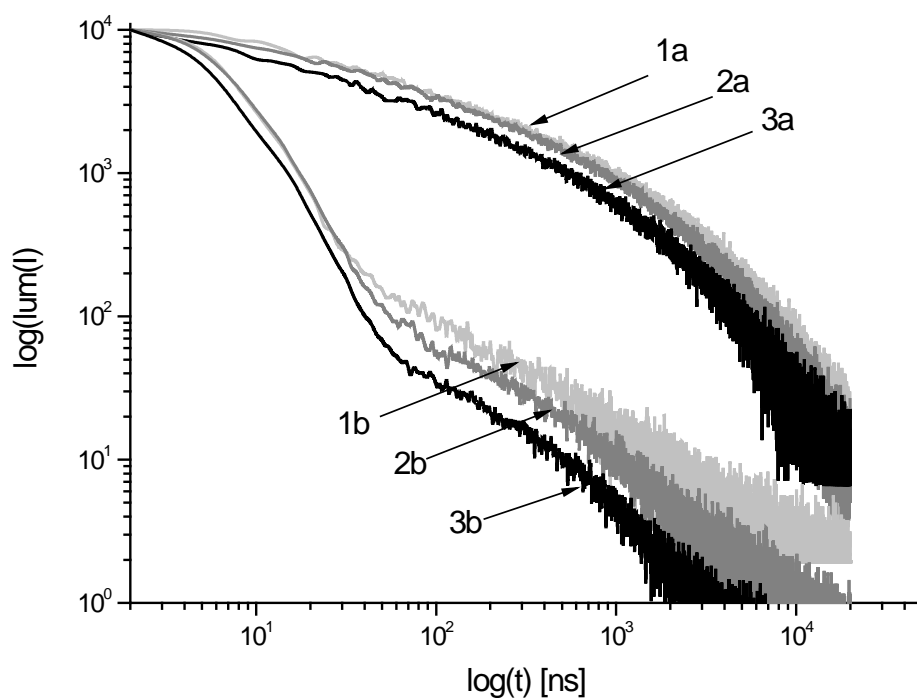
Sadaļā 5.2.1 jau apskatījām luminiscences spektrus dažādiem ZrO_2 . Detalizētāku salīdzinājumu veiksime Y stabilizēta monokristāla un Y stabilizētu nanokristālu luminiscencei. Līdzīgi kā pie rentgenstaru ierosmes, arī ierosmē ar elektronu kūli luminiscence nanokristāliem un monokristālam ir līdzīga, 33.attēls b. Atšķirības starp luminiscences spektriem pie ierosmes ar rentgenstariem (23. attēls) un pie ierosmes ar elektronu kūli (33.attēls b) skaidrojamas ar dažādo starojuma iespiešanos materiālā un to, ka elektronu kūļa ierosmes gadījumā tā ir impulsa ierosme, savukārt rentgenstaru gadījumā stacionāra ierosme.



33.attēls

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

Kā jau tika minēts iespējamais iemesls atšķirīgajiem luminiscences spektriem nanokristāliem un monokristāliem, pie ierosmes ar lāzeru 4.66 eV, skaidrojami ar par luminiscē atbildīgo centru dažādo koncentrāciju. 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 laika komponentes: komponente ar dzišanas laiku ~ 50 ns, otra ar laiku ~ 3 μ s, un trešā ar laiku ms vai pat sekundēs. Tā kā luminiscences kinētikas sastāv no vismaz 3 laika komponentēm, divas no kurām atbilst eksponenciālai sakarībai 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, 34. attēls.



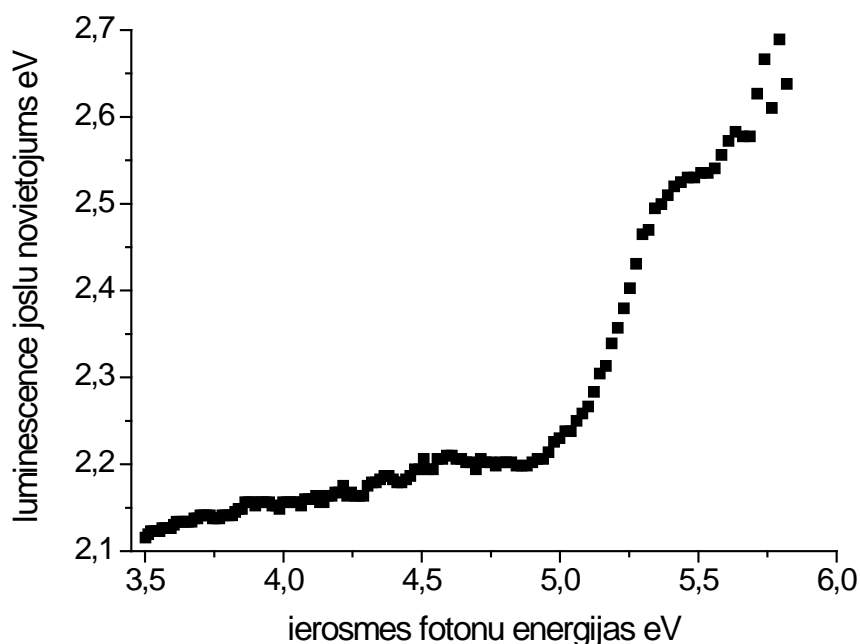
34.attēls

Luminiscences kinētikas monokristālam (a) un nanokristāliem (b), kur 1a un 1b kinētikas atbilst luminiscences joslai pie 2 eV; 2a un 2b jolsai 2.3 eV, savukārt 3a un 3b joslai pie 2.6eV

Pēc luminiscences kinētiskām var novērot, ka luminiscences joslām pie lielākām enerģijām ir daudz lielāks ātrās komponentes ieguldījums nekā joslām pie mazākām fotonu enerģijām. Monokristālam ātrās komponentes ieguldījums ir ļoti mazs.

5.2.6. Foto luminiscences joslu novietojums

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 ierosinošās gaismas viļņu garuma. 24. attēlā redzami luminiscences spektri reģistrēti ierosmei izmantojot triju dažādu lāzeru starojumu. Šī eksperimenta rezultāts lika domāt, ka ZrO_2 varētu būt novērojams arī vairākas luminiscences joslas. Tādēļ tika sagatavotas un veikts eksperiments, kurā tika reģistrēts ZrO_2 luminiscences joslu maksimuma noveidojums atkarībā no ierosinošās gaismas fotona enerģijas. Luminiscences ierosmē tika izmantots OPO skaņojamais lāzers (ražotājs Ekspla). Novērojama nepārtraukta luminiscences maksimuma bīdīšanās atkarībā no ierosmes enerģijas (36. attēls). Luminiscences ierosmes enerģijas mainītas apgalā no 5.82 eV (213nm) līdz 3.5 eV (354nm) ar soli 1nm. Pie katras ierosmes enerģijas reģistrēts luminiscences spektrs un noteikta luminiscences joslas maksimuma pozīcija. Palielinoties luminiscences ierosmes enerģijai arī luminiscences joslas maksimums pārvietojas uz lielākām enerģijām.



36.attēls

Luminiscences joslas maksimuma enerģijas atkarība no ierosmes enerģijas.

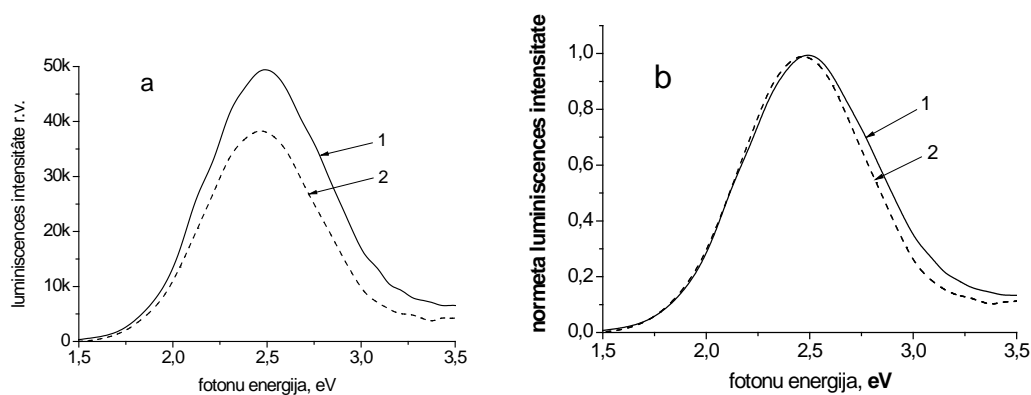
Šai sakarībai novērojami divi apgabali viens ar ierosmes enerģijām zem 5 eV un otrs ar ierosmes enerģijām virs 5 eV. Pirmajam apgabalam novērojamā mazāka luminiscences joslas novietojuma atkarība no ierosmes enerģijām. Tas, iespējams, skaidrojams ar dažādiem enerģijas pārnese veidiem. Pirmajā gadījumā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

Šāda nepārtraukta luminiscences joslas bīdīšanās atkarībā no ierosinošās gaismas norāda ka par luminiscenci atbildīga ZrO_2 pašvielas defektu kopa un luminiscences spektri nav izskaidrojami tikai ar elektronu pārejām F vai F^+ centros. Eksperimenta rezultāti parāda, ka defektu līmeņi ZrO_2 aizliegtajā zonā veido kvazinepārtrauktu enerģētisko spektru, kas dod iemeslu domāt, ka pašvielas defekti varētu būt perturbēti kristāliskā režģa elementi. ZrO_2 kustīgākais ir skābeklis, tādēļ skābekļa vakances un varbūt arī skābekļa starpmezglu joni varētu būt tie, kas izsauc kristāliskā režģa perturbācijas. Hipotēzes pārbaudei veicām pētījumus par ZrO_2 apstrādi dažādas skābekļa koncentrācijas atmosfērās, to ietekmi uz ZrO_2 defektu luminiscenci.

5.3. 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 iespējams 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 (37.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

Tas norāda ka palielinās pašvielas defektu koncentrācija, kā arī uz to, ka luminiscences centri ir saistīti ar skābekļa koncentrāciju, jeb precīzāk sakot skābekļa vakancu koncentrāciju materiālā. Tomēr pašas skābekļa vakances nevarētu būt luminiscences centrs, jo tukšai vakancei nav nekādu elektronu pāreju.



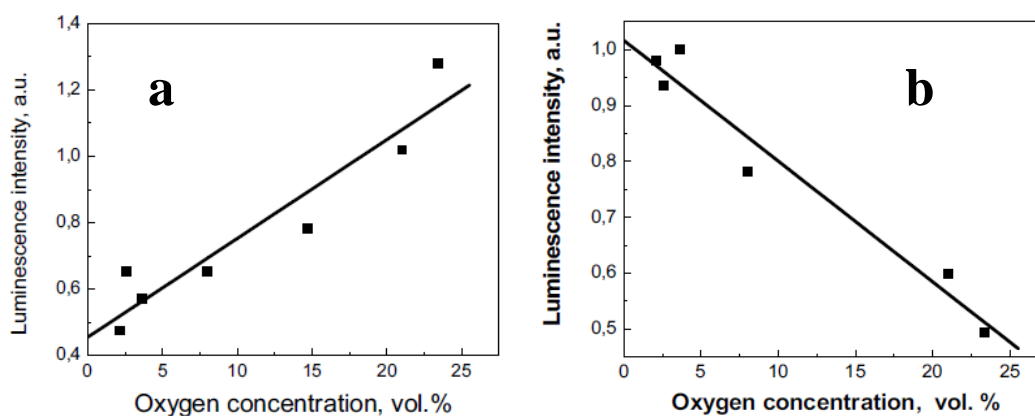
37. attēls

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

. Šāda luminiscences spektra bīdīšanās uz lielāko enerģiju pusi labi saskan ar luminiscences atkarību ZrO₂ kristāliskās struktūras. Tetragonālās struktūras ZrO₂ arī foto luminiscences josla pie 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 apkārtnē ir vairāk skābekļa vakances.

Mainot skābekļa koncentrāciju apstrādes atmosfērā (skābekļa un slāpekļa gāzu maisījumā) iegūta luminiscences intensitātes atkarība no skābekļa koncentrācijas, 38. attēls.



38. attēls

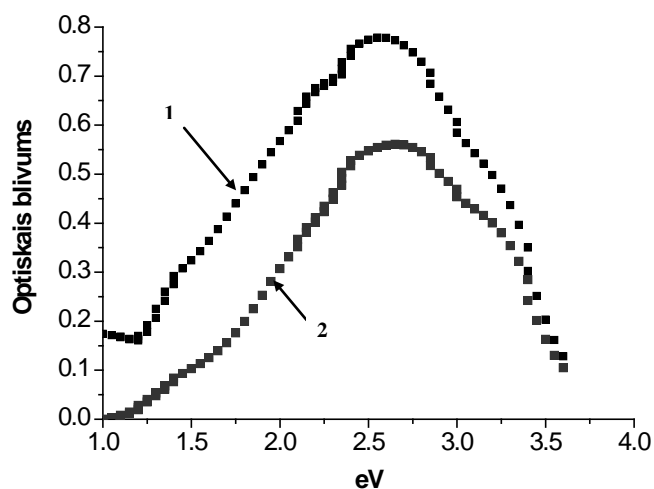
Fotoluminiscences intensitātes atkarība no skābekļa koncentrācijas apstrādes gāzu maisījumos. Luminiscenci ierosinot ar elektronu kūli (a) un ierosinot ar lāzeru- foto ierosme aizliegtajā zonā (b)

Pie elektrona kūļa ierosmes novērojama luminiscences spektru atkarība no apstrādes atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju. Tomēr atšķirībā no fotoluminiscences ar ierosmi pie 4.66 eV, ierosinot ar elektronu kūli novērojama pretējs efekts: luminiscences intensitātes samazināšanās samazinoties skābekļa koncentrācijai apstrādes gāzu maisījumā 38.attēls

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 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.

5.4. Inducētā absorbcija

Ievērojot iepriekšējā nodaļā aprakstītos rezultātus centāmiešs sameklēt datus par inducēto absorbciju ZrO_2 . Diemžēl literatūrā šādus datus atrast neizdevās. Apstarojot ar elektronu kūļu impulsiem pie istabas temperatūras itrija stabilizētam monokristālam novērojama plata inducētās absorbcijas josla ar maksimumu pie 2.6 eV, kas sākas infrasarkanajā spektra daļā ~1.3 eV un ir līdz 3.5 eV, kur itrija stabilizētam ZrO_2 monokristālam novērojama intensīva stacionārā absorbcija, 39.attēls.

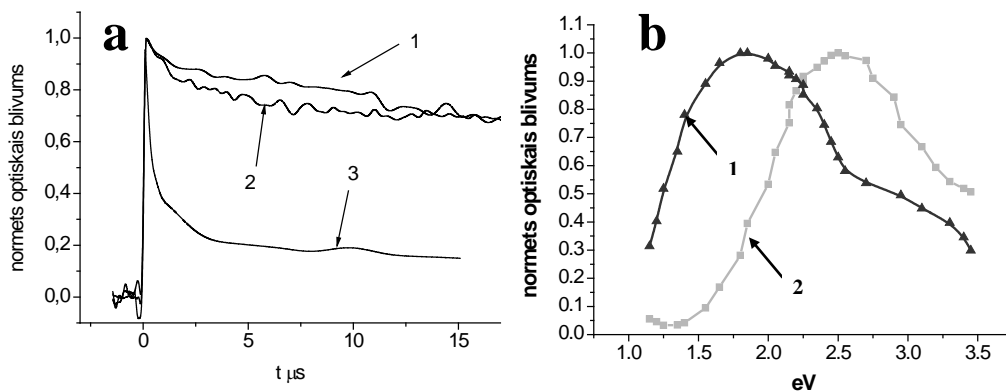


39.attēls

Inducētā absorbcija ZrO_2 monokristālam istabas temperatūrā 10ns elektronu kūļa impulsa beigās (1) un 10 μ s pēc elektronu kūļa ierosmes (2)

Inducētās absorbcijas kinētikās pie dažādām fotonu enerģijām novērojamas atšķirības, kā arī pašā absorbcijas dzišanas formā novērojama vairāk kā viena komponente, tādejādi domājams, ka par inducēto absorbcijas platu joslu atbildīgi vismaz divi defektu centri.

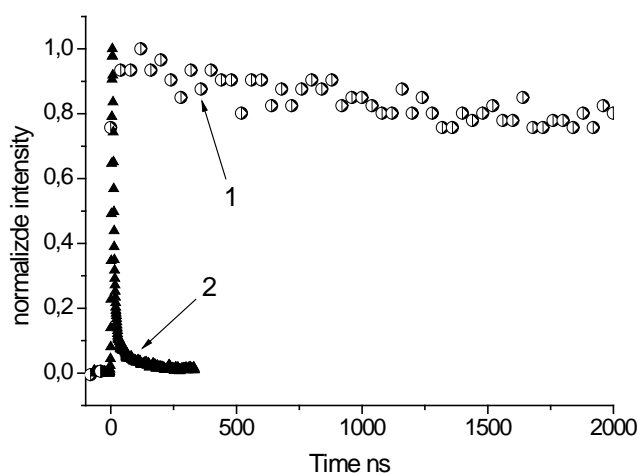
Diemžēl aparātūras ierobežojumi neļauj noteikt ilgās komponentes dzīves laikus. Taču katrā spektra punktā reģistrētās inducētās absorbcijas relaksācijas kinētika satur pietiekami informācijas, lai varētu to sadalīt divās komponentēs. Katrai no minētajām komponentēm atbilst sava absorbcijas josla, 40.attēls.



40.attēls

Inducētās absorbcijas kinētikas pie 3.2 eV (1), 2.5 eV (2) un 1.3 eV (3) enerģijām (a) un spektri (b) divām laika komponentēm „ātrajai” (1) un „lēnajai” (2)

Inducētās absorbcijas spektrs pārklājas ar katodluminiscences spektru. Tomēr apskatot luminiscences un inducētās absorbcijas un katodluminiscences kinētikas novērojamas būtiskas atšķirības to dzīves laikos, 41.attēls, inducētās absorbcijas dzīves laiks ir garāks par luminiscences dzīves laiku. Tādejādi secināms, ka par luminiscenci un inducēto absorbciju ir atbildīgi dažādi defektu centri. Pastāv iespēja, ka centri, kurus novēro inducētajā absorbcijā varētu būt saistāmi ar ilgi dzīvojošu luminiscenci (fosforescenci), kas novērota [91].

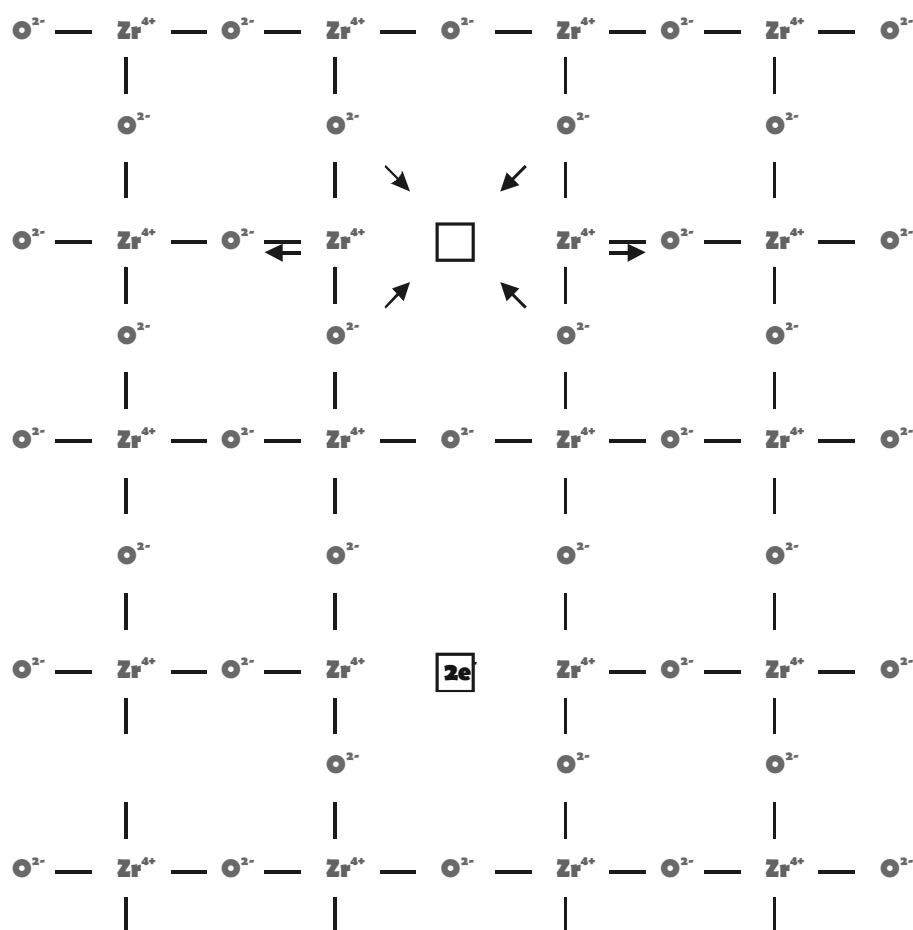


41.attēls

Inducētās absorbcijas kinētika (1) un luminiscences kinētika (2)

5.5. Iespējamie luminiscences centri

Atgriežoties pie jautājuma, kas tad ir luminiscences centri ZrO_2 matricā apskatīsim iespējamus variantus. Tā kā materiāls sastāv no diviem elementiem, tad iespējams cirkonija vai skābekļa jonu iztrūkums, vai viņu atrašanās starpmezglu pozīcijās. Tālākie defekti saistāmi ar šo iztrūkotošo jonu lādiņu kompensāciju. Pēc literatūras analīzes, kā arī eksperimentiem pie atkarsēšanas atmosfērās ar dažādu skābekļa koncentrāciju var izsecināt, ka visticamāk ZrO_2 novērojami skābekļa jonu iztrūkums, jeb skābekļa vakances, respektīvi materiāls nav pilnībā stehiometrisks.



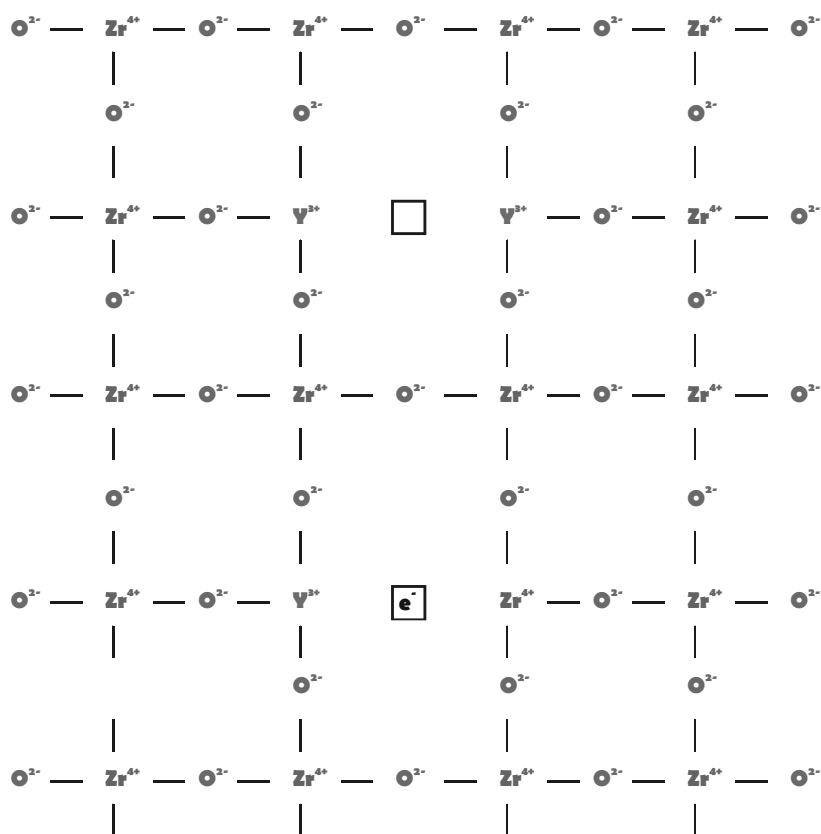
42.attēls

Ar skābekļa vakancēm saistītie defekti divdimensiju ZrO_2

Skābekļa vakances gadījumā cirkonija joni kas saistīti caur šo skābekļa vakanci kulona spēka iespaidā viens no otra atgrūdsies, bet savukārt apkārtējie skābekļa atomi savilksies. Tādejādi veidojas perturbēts kristāliskais režģis.

Savelkoties tuvākajiem skābekļa joniem vakances virzienā (42. attēlā atzīmēts ar bultām) tajā pašā virzienā savilksies arī tālāk esoši skābekļa joni. Atkarībā no attāluma starp skābekļa joniem un vakanci, veidosies dažāda skābekļa jonu pozīcijas izmaiņa. Tādejādi iespējams vesels spektrs ar dažādiem skābekļa jonu pārvietojumiem pret izejas pozīciju. Šādi skābekļa jonu pārvietojumi uzskatāmi par defektiem attiecībā pret ideālu ZrO_2 kristālisko režģi. Iespējams, eksitons šādā kristāliskā lauka apkārtņē relaksē emitējot fotonus ar mazākām enerģijām nekā ideālā kristāliskā lauka gadījumā un atkarībā no perturbācijas lieluma veidojas kvazi nepārtraukts enerģijas spektrs, ko novērojam ierosinot ZrO_2 ar dažādām enerģijām

Skābekļa vakances gadījumā paliek arī atklāts jautājums par to kā notiek lādiņa kompensācija, bet iespējams, ka lādiņa kompensācija nav lokāla. Arī lādiņa kompensācijai iespējami vairāki varianti, bet pašreiz tos neapskatīsim. Tāpat jāatzīmē, ka pašas skābekļa vakances nevar būt luminiscences centri.



43.attēls

Skābekļa vakance un skābekļa vakance ar elektronu (F^+ centrs) Y stabilizētā ZrO_2

Otrs variants ka skābekļa vakance saķērusi vienu elektronu un izveidojas F^+ centrs vai saķerot divus elektronu tādejādi veidojot F centru. Dažādi F centri var būt

luminiscences centri. Taču F centri nevar izskaidrot enerģētiski nepārtraukto defektu sadalījumu, kā arī neizskaidro luminiscences samazināšanos pie elektronu ierosmes palielinot skābekļa vakancu koncentrāciju.

Līdzīga situācija ir ar Y stabilizētiem ZrO_2 , bet papildus var rasties F_A vai F_{AA} tipa centri. Taču tā kā luminiscence Y stabilizētiem un neaktivētiem ZrO_2 ir līdzīga tad visticamāk šo centru luminiscence ir mazintensīva vai vispār nav novērojama. Stabilizējot ZrO_2 ar Y uz katriem diviem Y joniem pietiek ar vienu skābekļa vakanci lādiņu kompensācijai. Šādā gadījumā apkārtējos skābekļa jonus vairs nesavelk kulona spēka iespaidā, bet tikai tukšā kristāliskā režģa vieta. Tādejādi itrija stabilizētiem paraugiem kristāliskā režģa perturbācija vajadzētu būt mazākai vai nebūt vispār, taču itrijs ZrO_2 materiālā iebūvējas vienmērīgi un ne vienmēr veidosies itrija- skābekļa vakance- itrija kompleksi un lādiņa kompensācija nenotiks lokāli, kas savukārt novedīs pie kristāliskā režģa perturbācijām. Šeit jāatzīmē, ka Y stabilizētiem paraugiem luminiscences intensitāte ir mazāka nekā neaktivētiem ZrO_2 paraugiem, kaut arī ar skābekļa vakancēm saistīto defektu skaits palielinās.

Apskatot šajā nodaļā aprakstītos defektu variantus un luminiscences eksperimentu rezultātus secināms:

- novēroto luminiscences spektra maksimumu nobīdi atkarībā no ierosmes enerģijas nevar skaidrot ar F centriem, jo tiem jābūt atsevišķām labi izdalāmām joslām.
- Iespējamā pakāpeniskā režģa relaksācija ap skābekļa vakanci varētu būt labs cēlonis defektu kvazinepārtrauktam enerģētiskam spektram
- Iespējams Y stabilizētā ZrO_2 gadījumā kopējā režģa relaksācija ap skābekļa vakanci ir mazāka nekā tīrā ZrO_2 .

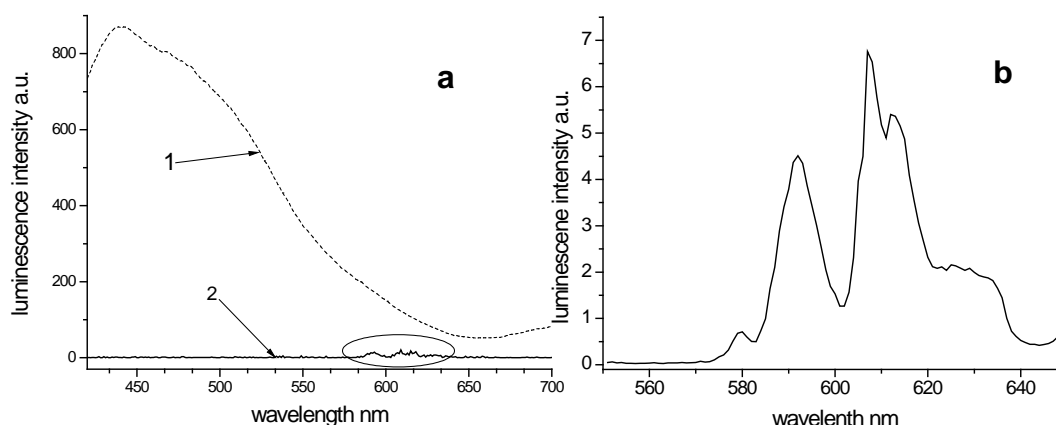
5.6. Eu aktivēti paraugi

5.6.1. Eu^{3+} un Eu^{2+} luminiscence ZrO_2 matricā

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 ZrO_2 matricās. Eu varētu Zr^{4+} vietā iebūvēties kā Eu^{2+} vai Eu^{3+} , tādējādi lādiņu kompensācija varētu notikt ar skābekļa vakancēm. Šādā gadījumā, iespējams, Eu luminiscences spektrālais sadalījums mainītos no defektu klātbūtnes, kā arī ja ierosinātu lādiņu pārneses procesā vakances saķertu elektronu, kas samazinātu Eu luminiscences intensitāti.

Pēc literatūras secināms ka Eu ZrO_2 iebūvējas kā Eu^{3+} , bet nav ziņu vai iespējama arī Eu^{2+} iebūvēšanās ZrO_2 matricā, tādā gadījumā uz katru Eu jonu veidotos viena skābekļa vakance, jo Eu ZrO_2 kristālā iebūvējas Zr jonu vietā. Tāpat jāapskata iespēja Eu^{3+} jonam kombinācijā ar vakanci noķert elektronu un mainīt lādiņu stāvokli uz $2+$. Eu^{2+} luminiscences joslas citās matricās atrodas 2.4 eV – 3.2 eV apgabalā. Jāatzīmē, ka šajā apgabalā atrodas arī ZrO_2 pašvielas luminiscence, tomēr Eu^{2+} , kā arī Eu^{3+} un ZrO_2 pašvielas luminiscences dzišanas laiki ir ļoti atšķirīgi. Tādēļ izmantojot luminiscences spektraskopiju ar laika izšķirtspēju var identificēt gan ZrO_2 pašvielas, gan aktivatora luminiscenci. Eksperimentā $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ nanokristālus ierosināja pie istabas temperatūras ar YAG lāzeru ceturtās harmonikas (4.66 eV vai 266nm) 2ns gariem impulsiem un luminiscences spektru reģistrēja lietojot režīmu, luminiscenci reģistrēja kurā ar noteikta platuma laika vārtiem, kurus savukārt varēja laikā pret ierosmes impulsu bīdīt. 43.attēlā a luminiscences spektri 1 un 2 reģistrēti izmantojot 32 ns laika vārtus, 1 līknei kavējums pret ierosinošo impulsu ir 0 savukārt līkne 2 reģistrēta izmantojot 32 ns laika aizturi pret ierosinošo impulsu. Tā kā ZrO_2 pašvielas luminiscences laikā ātri dziest, tad līkne 1 atbilst summārai pašvielas defektu un aktivatora luminiscencei. Šajā spektrā Eu^{3+} raksturīgās joslas nav izdalāmas, jo tās „pārklāj” daudz intensīvākā pašvielas luminiscence. Taču līknē 2 izdalāmas Eu^{3+} līnijas, jo pašvielas luminiscence pēc 32 ns no ierosmes impulsa jau ir nodzīsusī. Pēc literatūras zināms, ka Eu^{3+} luminiscence novērojama ms laika diapazonā, tādēļ reģistrējot luminiscences spektru platākos laika vārtos (32 ms) ar 32 ns aizturi pret ierosinošo impulsu (lai izdalītu tikai Eu luminiscences joslas), tika

iegūts spektrs kas redzams 44. attēlā b. Šajā spektrā parādās intensīvas Eu^{3+} līnijas, jo kā jau minēts Eu luminiscence dzišana novērojama μs un pat ms apgabalā [101, 102].



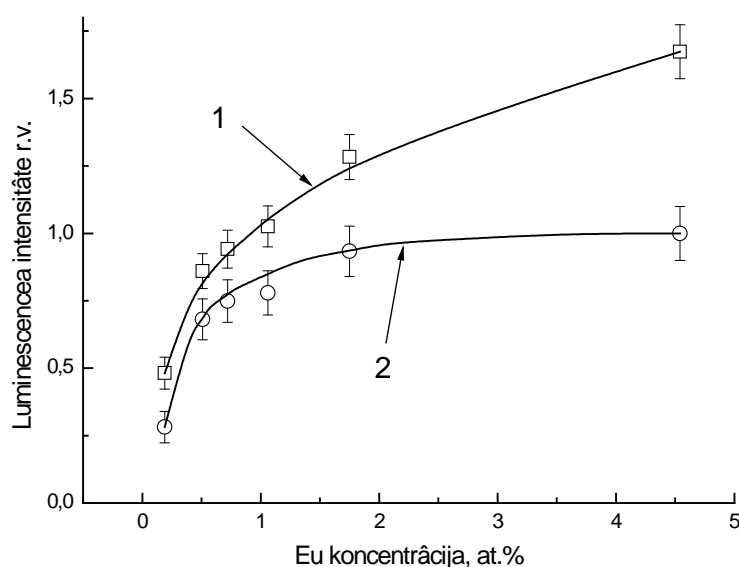
44.attēls

ZrO_2 aktivēta ar Eu at. 5% luminiscence (a) mērīta ar 32ns laika vārtiem, 1- bez aiztures, 2 ar 32ns aizturi pēc ierosmes impulsa (b) ar 32 ns aizturi pēc impulsa, bet ar 32ms laika vārtiem.

Eu^{2+} luminiscence netika novērota. Eu^{3+} saķerot elektronu pastāv iespēja pārlādēties uz Eu^{2+} . Arī izmantojot foto ierosmi enerģiju apgabalā zona - zona, elektronu kūļu ierosmi vai rentgenstaru ierosmi neizdevās novērot Eu^{2+} luminiscenci $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ nanokristālu paraugos. Tas ļauj secināt, ka, ja arī Eu^{3+} saķer elektronu, tad tomēr Eu^{2+} ierosinātais stāvoklis neveidojas. Visticamāk Eu^{3+} elektronus nesaķer, jo aizvietojot Zr^{4+} aktivatora lādiņš pret kristālisko režģi ir negatīvs. Aprakstītais eksperimenta rezultāts par Eu^{3+} novērošanu $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ paraugos sakrīt ar darbā [103] aprakstītajiem Eu iebūvēšanās mehānismiem.

5.6.2. Eu luminiscences atkarība no aktivatora koncentrācijas

Eu³⁺ luminiscence ZrO₂ novērojama no elektronu pārejām $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$). Intensīvākās luminiscences joslas atbilst $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (magnētiskā dipola) pārejai, šo joslu luminiscenci parasti novēro 570nm- 600nm apgabalā un $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (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 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ atbilstošā josla ir pie ~590nm, bet pārejai $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ atbilstošā josla ir pie 613 nm, ja Eu koncentrācija nepārsniedz 1mol%. Pie lielākām Eu koncentrācijām parādās vēl viena $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pārejai atbilstošā luminiscences josla, kura ir pie ~607 nm.



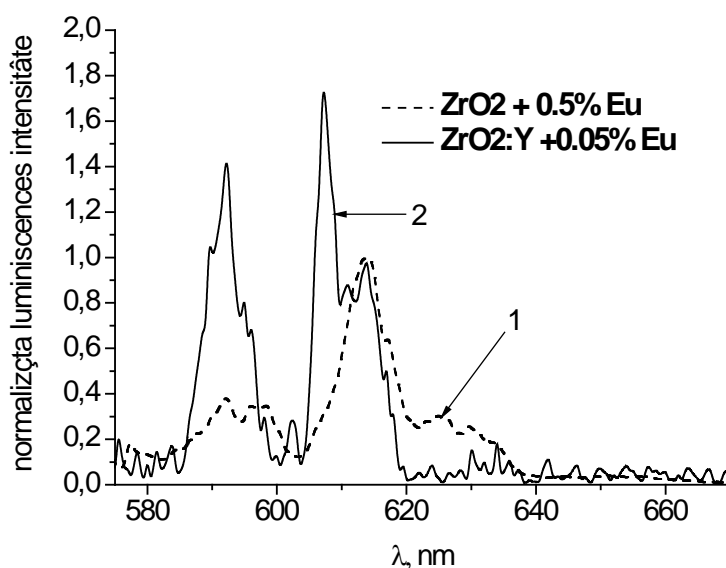
45. attēls

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

Literatūrā neizdevās atrast skaidru aprakstu kā mainās Eu³⁺ luminiscence ZrO₂ matricā atkarībā no Eu koncentrācijas. Tādēļ tika eksperimentos noteikta Eu³⁺ luminiscences intensitātes atkarība no Eu koncentrācijas. Luminiscences intensitāte 613 nm joslā palielinoties Eu koncentrācijai novērojama piesātināšanās virs 2 at% Eu koncentrācijas (45 attēls līkne 2), bet šāda piesātināšanās nenozīmē, ka novērojama

Eu luminiscences koncentrācijas dzēšana. Kā jau minēts, salīdzinot spektrus redzams, ka palielinoties Eu koncentrācijai parādās jauna josla pie ~607 nm, kas arī saistāma ar luminiscenci no $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pārejas. Līdzīga josla pie 605- 607 nm novērota arī darbos [104, 63, 105].

Luminiscences josla pie 607nm nav saistāma ar Eu savstarpējo mijiedarbību pie lielām koncentrācijām, jo šādu joslu var novērtot Y stabilizētos ZrO_2 ar mazu Eu koncentrāciju, 46. attēls. Šajā paraugā ir stabilizēta teragonālā fāze, bet tā kā Y koncentrācija nav liela, tad iespējams arī monoklīnās fāzes piejaukums. Luminiscences josla pie 607 nm saistāma ar teragonālo fāzi, bet 613 nm josla ar monoklīno. Tetragonālā fāze saistāma ar daudz lielāku skābekļa vakanču koncentrāciju tādejādi iespējams, ka šī josla saistāma ar Eu joniem, kuriem kaimiņos atrodas skābekļa vakance.

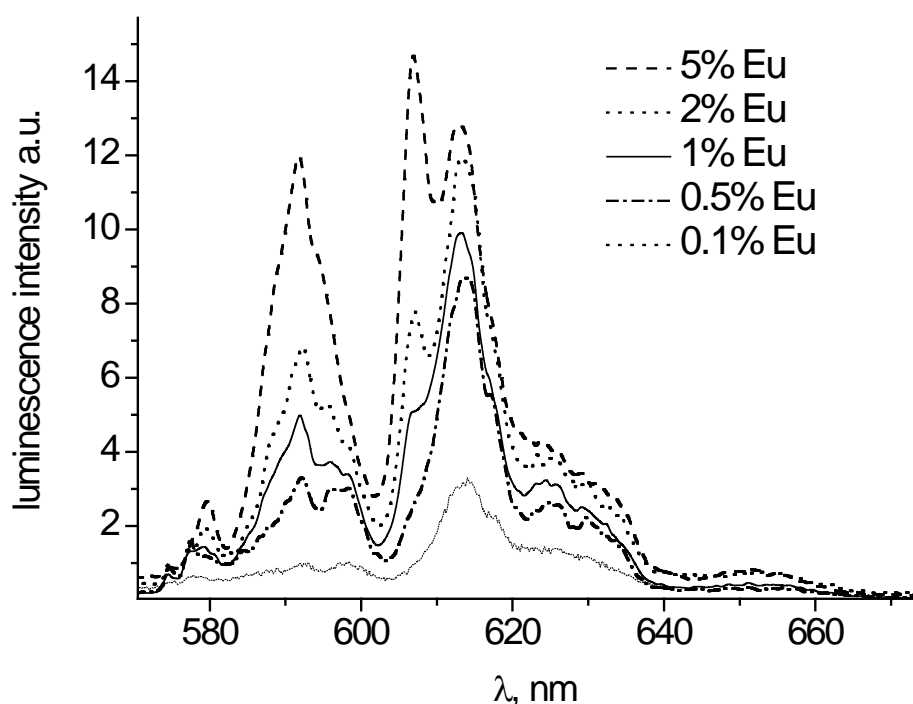


46.attēls

Eu luminiscence 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 luminiscences intensitātes atkarību no Eu koncentrācijas, izmantojam integrālo luminiscences intensitāti 600-620 nm apgabalā, kas atbilst $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ elektronu pārejai. Ar integrālo luminiscenci šeit sapratīsim laukumu zem luminiscences līknes norādītajā spektra apgabalā. Šajā gadījumā ir izmērīta spektra

daļa, kas atbilst $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ elektronu pārejai. Novērojams ka šādā gadījumā (45. attēls) vēl pat pie 5at % nav novērojama luminiscences piesātināšanās, respektīvi nav novērojama luminiscences koncentrācijas dzēšana. Luminiscences spektri dažādām Eu koncentrācijām ir apskatāmi 47. attēlā. Novērojams, ka palielinoties Eu koncentrācijai luminiscences intensitāte no $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pārejas palielinās. Līdzīgi luminiscences intensitāte palielinās palielinoties Eu koncentrācijai, ja apskata luminiscences summu no visām Eu pārejām (integrāla luminiscence visā spektra diapazonā)

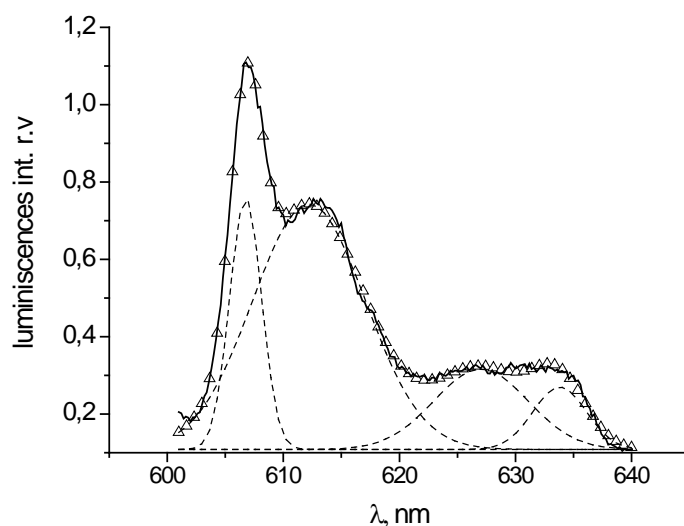


47.attēls

Eu luminiscences atkarība no Eu koncentrācijām ZrO_2Eu nanokristālos.

Vairākas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pārejai atbilstošas luminiscences joslas norāda, ka Eu iebūvējas vairākās pozīcijās ar atšķirīgu apkārtni. Apskatot luminiscences apgabalu, kas saistāms ar pāreju $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ iespējams šo spektra daļu aproksimēt ar 4 gausa līknēm attiecīgi pie 606, 612, 627 un 633 nm (48.attēls). Pēc autoru [63] domām Eu^{3+} ar apkārtni kas atbilst monoklīnajai ZrO_2 struktūrai pārejai $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ novērojamas 3 luminiscences joslas. Tāpat jāatzīmē, ka josla kas saistāma ar Eu apkārtni monoklīnās struktūras ZrO_2 novērojamas daudz platākas nekā, tās ko novēro pie 607 nm. Tādejādi

607 nm nav skaidrojama ar skābekļa vakanci, bet kristālisko struktūru, kura veidojas pateicoties skābekļa vakancēm.

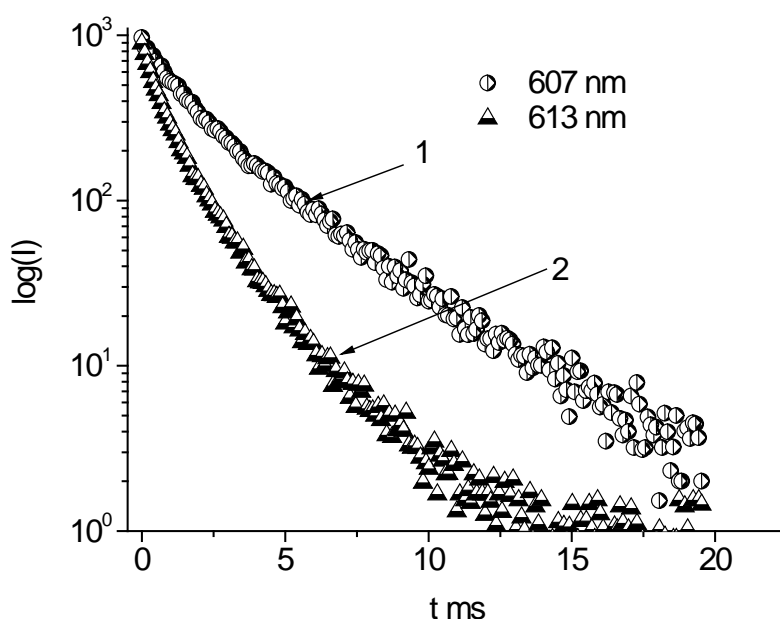


48.attēls

Luminiscences spektra daļa, kas atbilst ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ pārejai ZrO_2 paraugam ar 5at% Eu koncentrāciju (nepārtrauktā līnija) un spektra aproksimācija ar 4 gausu līkņēm (pārtrauktās līnijas) un šo gausu līkņu summa (atzīmēta ar trijstūrīšiem)

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 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ un ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pārejām ($I_{el.dip.}/I_{magn.dip.}$). Jo lielāka minētā attiecība, jo zemāka Eu^{3+} apkārtnes simetrija [106]. Veicām minētās attiecības noteikšanu paraugiem. Lai iegūtu luminiscences intensitātes attiecīgajām pārejām tika aprēķināta integrālā vērtība luminiscencei 570-600 nm un 600-640 nm apgabalā. 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 stabilizētam 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 lēnāk luminiscences dzišana nekā centram ar zemāku simetrijas apkārtni. Luminiscences joslai pie 607 nm novērojama lēnāka dzišanas kinētika nekā 613 nm luminiscences joslai 49. attēls. Tādejādi arī luminiscences dzišanas kinētikas norāda uz to, ka lielākas Eu koncentrācijas paraugiem vismaz daļai no Eu luminiscences centriem ZrO₂ nanokristālos ir augstāka apkārtnes simetrija, nekā mazas Eu koncentrācijas paraugiem.

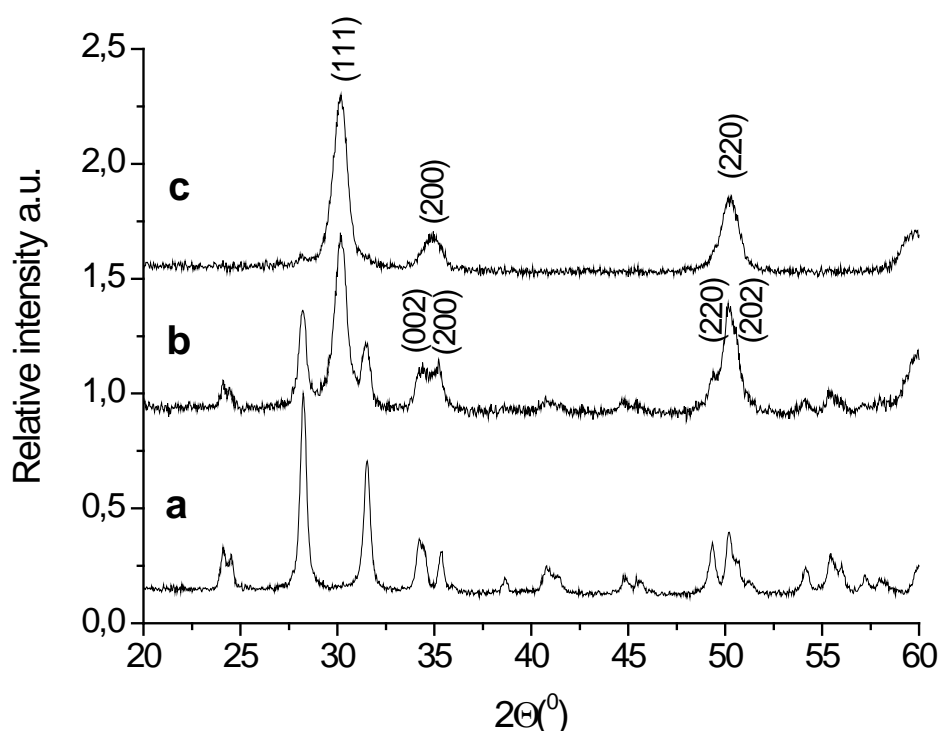


49.attēls

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

Šāda augstākas apkārtnes simetrija nebūtu izskaidrojama ar skābekļa vakanci blakus Eu jonam, bet gan ar to ka Eu iebūvējoties Zr vietā, tas iebūvējas kā Eu³⁺, tādēļ nepieciešama lādiņa kompensācija, kas visticamāk notiek ar skābekļa vakancēm, kas savukārt var novest pie ZrO₂ tetragonālās vai pat kubiskās fāzes stabilizēšanu. Šo hipotēzi iespējams pārbaudīt ar XRD mērījumiem ZrO₂ paraugiem ar dažādu Eu koncentrāciju. XRD spektros 50.attēlā ir redzams ka pie 0,1 at% Eu koncentrācijas novērojami refleksi pie $\sim 28^\circ$, kas atbilst monoklīnās fāzes ZrO₂ refleksiem, savukārt

palielinoties koncentrācijai parādās jauns reflekss pie ~30 grādiem, kas saistāms ar ZrO₂ tetragonālajā fāzē.



49.attēls

XRD spektri ZrO₂ aktivētam ar (a) 0,1 at % Eu , (b) 5 at% Eu un (c) 10 at% Eu.

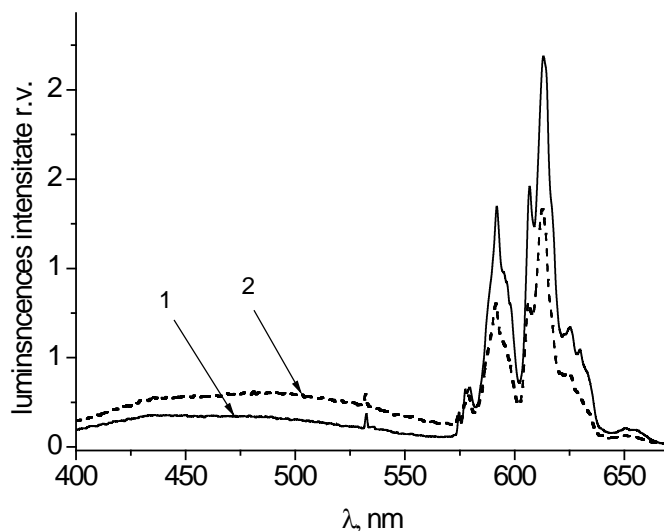
Šādi XRD rezultāti labi saskan ar luminiscences spektru analīzi un apstiprina hipotēzi ka 613 nm un 607 nm joslas saistītas ar vienu un to pašu ⁵D₀→⁷F₂ elektronu pāreju, bet dažādās kristāliskajās struktūrās. Kā arī šie rezultāti parāda ka iespējama ZrO₂ tetragonālas vai pat kubiskas fāzes stabilizācija ar Eu.

5.6.3. Eu luminiscence un pašvielas defekti

Kā jau minēts 5.3 nodaļā iespējams mainīt skābekļa vakanču koncentrāciju ZrO₂ nanokristālos. Eksperimentos novērots, ka vakuumā ZrO₂ nanokristālos skābekļa vakanču koncentrācija pieaug, skābeklis no nanokristāliem aiziet. Pie YAG lāzera ierosmes (4.66 eV), luminiscences spektri ZrO₂:Eu (aktivatora koncentrācija 1at%) nanokristāliskiem paraugiem gaisā, pie normāla atmosfēras spiediena un

vakuumā redzami 51. attēlā. Novērojams, ka vakuumā Eu luminiscences intensitāte samazinās.

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



51. attēls

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

Eksperimentā luminiscences ierosināšanai izmantoja YAG lāzera 4 harmoniku (266nm). Šajā gadījumā ierosme notiek $ZrO_2:Eu$ lādiņa pārneses 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. Tātad luminiscences intensitāte gaisā un vakuumā ir atšķirīga, ja luminiscences ierosmē iesaistītas lādiņu pārneses process, bet tā ir nemainīga (gaisā un vakuumā), ja notiek iekšcentru ierosme. Šis rezultāts parāda, ka vakuumā no $ZrO_2:Eu$ tiešām aiziet skābeklis, radušās skābekļa vakances saķer elektronus. Tajā pašā laikā skābekļa vakanču skaita pieaugums ir radījis papildus pašvielas defektus, kas ir cēlonis pašvielas defektu luminiscences intensitātes pieaugumam.

6. Kopsavilkums un tēzes

6.1. 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. Es veicu visu darbā izmatoto 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 nevienozīmība un pat pretrunas veicu pilnīgu rezultātu pārbaudi.

Strādājot ar eksperimentālām iekārtu veicu vairākus uzlabojumus, kā arī strādāju pie divu jaunu iekārtu izveides, lai iegūtu labākus rezultātus. Lai veiktu mērījumus un kā arī uzlabotu ātrāku apstrādi izstrādāju vairākas datorprogrammas.

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

Pirmo reizi veikta ZrO_2 nanokristālu un monokristāla luminiscento īpašību salīdzināšana. Novērota atšķirīga 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 pie dažādām O_2 koncentrācijām maina pašvielas defektu koncentrāciju ZrO_2 kristālā.

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

6.2. 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 defektu, kuri atbildīgi par luminiscencei, ierosināto stāvokļu līmeņi veido kvazinepārtrauktu spektru aizliegtajā zonā gan masīvā monokristālā, gan nanokristālos.

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

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

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

7. Literatūras saraksts

1. X. Bokhimi, A. Morales, A. Garcoa-Ruiz, T.D. Xiao, H. Chen, P.R. Strutt, Transformation of Yttrium-Doped Hydrated Zirconium into Tetragonal and Cubic Nanocrystalline Zirconia, *Journal of Solid State Chemistry* 142, (1999), 409-418
2. J.F. Haw, J. Zhang, K. Shimizu, T.N. Venkatraman, D-P. Luigi, W. Song, D.H. Barich, J.B. Nicholas, NMR and Theoretical Study of Acidity Probes on Sulfated Zirconia Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000), 12561-12570
3. V.V. Afanasev, M. Houssa, A. Stesmans, M.M. Heyns, Electron energy barriers between (100)Si and ultrathin stacks of SiO₂, Al₂O₃, and ZrO₂ insulators, *Applied Physics Letters*, 78, 20, (2001), 3073-3075
4. S.P.S. Badwal, Ytria Tetragonal Zirconia Polycrystalline Electrolytes for Solid State Electrochemical Cells, *Appl. Phys. A* 50, (1990), 449-462
5. N.M. Balzaretti, J.A.H da Jordana, Pressure dependence of the refractive index of monoclinic and yttria- stabilized cubic zirconia, *Physical Review B*, 52, 13, (1995), 9266-9269
6. 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
7. H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba-Sil, M. Barboza-Flores, E. Belmont, T. Calderon Ionoluminescence of diamond, synthetic diamond and stimulants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 580, (2007), 400–403
8. J.D.Solier, I. Cachadina, A. Dominguez-Rodriguez, Ionic conductivity of ZrO₂- 12 mol % Y₂O₃ single crystals, *Physical Review B*, 48,6, (1993).
9. C. Leon, M.L. Lucia, J. Santamaria, Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia, *Physical Review B*, 55, 2, (1997), 882-887
10. J. Zhang, F. Ye, J. Sun, D. Jiang, M. Iwasa, Aqueous processing of fine ZrO₂ particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 254, (2005), 199–205
11. J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings, K.N. Clausen, Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures, *Physical Review B*, 59, 22, (1999), 14202-14219

12. 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
13. Ping Li and I-Wei Chen, James E. Penner-Hahn, X-ray absorption studies of zirconia polymorphs. II Effect of Y₂O₃ dopant on ZrO₂ structure, *Physical Review B*, 48, 14, (1993), 10074-10081.
14. Ping Li and I-Wei Chen, James E. Penner-Hahn, X-ray absorption studies of zirconia polymorphs. III Static distortion and thermal distortion, *Physical Review B*, 48, 14, (1993), 10082-10089.
15. R. Orlando, C. Pisani, C. Roetti, E. Stefanovich, Ab initio Hartree-Fock study of tetragonal and cubic phase of zirconium dioxide, *Physical Review B*, 45, 2, (1992), 592-561
16. Ping Li and I-Wei Chen, J. E. Penner-Hahn, X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures, *Physical Review B*, 48, 14, (1993), 10063-10073.
17. S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis, A Stabilization Mechanism of Zirconia Based on Oxygen Vacancies Only, *Acta Materialia*, 50, 20, (2002), 5171-5178.
18. F. Ramos-Brito, M. Garcia-Hipolito, R. Martinez-Martinez, E. Martinez-Sanchez, C. Falcony, Preparation and characterization of photoluminescent praseodymium-doped ZrO₂ nanostructured powders, *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 37, (2004), 13-16
19. T. Chraska, A. H. King, C. C. Berndt, On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia, *Materials Science and Engineering A*, 286, 1, (2000), 169-178
20. R.C. Garvie, The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect, *Journal of Physical Chemistry*, (1964), 1238-1243
21. G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso and M. Parrinello, Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia, *Physical Review B*, 59, 2, (1999), 797-810
22. 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

23. M. Auffan, J. Rose, J-Y. Bottero, G.V. Lowry, J-P. Jolivet, M.R. Wiesner, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, *Nature Nanotechnology*
24. L-J. Lai, H-C. Lu, H-K. Chen, B-M. Cheng, M-I Lin, T-C. Chu, Photoluminescence of zirconia films with VUV excitation, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 144–147, (2005), 865–868
25. B.K. Moon, I.M. Kwon, J.H. Jeong, C-S. Kim, S-S. Yi, P.S. Kim, H. Choid, J.H. Kim, Synthesis and luminescence characteristics of Eu^{3+} -doped ZrO_2 nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 122–123, (2007), 855–857
26. A. Camenzind, R. Strobel, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, Luminescence and crystallinity of flame-made $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles, *Advanced Powder Technol.*, 18, 1, (2007), 5–22
27. V. Antonov- Romanovskij, Kinetika fotoljuminescenij kristalafosforof, *Nauka*, (1966)
28. D.W. McComb, Bonding and electronic structure in zirconia pseudopolymorphs investigated by electron energy-loss spectroscopy, *Physical Review B*, 54, 10, (1996), 7094-7102
29. 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
30. V. Aleksandrov, M. Vishnakova, V. Voicickij, J. Voronko, A. Danjilov, E. Lomonova, V. Mizina, S. Ushakov, V. Cvetkov, L. Cimal, Spektroskopija titana v kristalax stabilizirovanim itriem dvuhoksi cirkona, *Optika i spektroskopija*, T66, (1989)
31. V.R. PaiVerneker, A. N. Petelin, F. J. Crowne, D.C. Nagle, Color- center-induced band-gap shift in yttria- stabilized zirconia, *Physical Review B*, 40, 12, (1989), 8555-8557
32. D.I. Torres, S.E. Paje, J. Llopis, G. Morell, R.S. Katiyar, Spectroscopic study of CaSZ and YSZ thermochemically reduced crystals, *Journal of Luminescence*, 72-74, (1997), 724-725
33. V. Aleksadrov, S Batigov, B Kuljvaskaja, E. Lomonova, V. Podgornij, E. Svistova. Isledovanje emisonih I nekotorih opticeskih svoist monokristalam tvordih rastvor $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, *Izvestija akademij nauk*. T46, Nr12, (1982)

34. C.B. Azzoni, L. Bolis, A. Paleari, G. Samoggia, F. Scardina, Disorder- induced optical and paramagnetic properties in zirconium dioxide: Role of low-symmetry crystal fields, *Physical Review B*, 51, 22, (1995), 15942-15946
35. 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
36. 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
37. Y. Cong, B. Li, B. Lei, W. Li, Long lasting phosphorescent properties of Ti doped ZrO₂, *Journal of Luminescence*, 126, (2007), 822–826
38. K. Hachiya, H. Oku, J. Kondoh, Photoluminescence in yttria-stabilized zirconia of aging effects, *Physical Review B*, 71, 064111, (2005), 064111-(1-7)
39. S. Batigov, V. Vasenko, S. Kubrjavcev, I. Klimkovic, E. Lomonova, Avtolokalizovanie elementarniji vobuzdjenja v kristalah stabilizirobanoi dvouksi cirkonija, *Fizika tvordova tela*, T30, Nr3, (1988)
40. D.E. Harrison, N.T. Melamed, E.C. Subbarao, A New Family of Self-Activated Phosphors, *Journal Of The Electrochemical Society*, 110, 1, (1963), 23-28
41. J. Liang, X. Jiang, G. Liu, Z. Deng, J. Zhuang, F. Li, Y. Li, Characterization and synthesis of pure ZrO₂ nanopowders via sonochemical method, *Materials Research Bulletin*, 38, (2003), 161-168
42. H.K.Yueh, B. Cox, Luminescence properties of zirconium oxide films, *Journal of Nuclear Materials*, 323, (2003), 57–67
43. Q. Zhao, X. Wang, T. Cai, The study of surface properties of ZrO₂, *Applied Surface Science*, 225, (2004), 7-13
44. N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando, Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals, *Journal Of Applied Physics*, 85, 9, (1999), 6770-6776
45. A. Konrad, U. Herr, R. Tidecks, F. Kummer, K. Samwer, Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria, *Journal Of Applied Physics* 90,7, (2001).
46. H. Yang, J. Ouyang, X. Zhang, N. Wang, C. Du, Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO₂ nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, 458, (2008), 474–478

47. L.Y. Zhu, X.Q. Wang, G. Yu, X.Q. Hou, G.H. Zhang, J. Sun, X.J. Liu, D. Xu, Effect of Ce³⁺ doping and calcination on the photoluminescence of ZrO₂ (3% Y₂O₃) fibers, *Materials Research Bulletin*, 43, (2008), 1032–1037
48. Yen-Pei Fu, Shao-Hua Hu, Biing-Lang Liu, Structure characterization and mechanical properties of CeO₂–ZrO₂ solid solution system, *Ceramics International*, 35, 8, (2009), 3005-3011
49. B. Mitu, S. Vizireanu, R. Birjega, M. Dinescu, S. Somacescu, P. Osiceanu, V. Parvulescu, G. Dinescu, Comparative properties of ternary oxides of ZrO₂–TiO₂–Y₂O₃ obtained by laser ablation, magnetron sputtering and sol–gel techniques, *Thin Solid Films*, 515, (2007), 6484–6488
50. J. Tang, J. Fabbri, R.D. Robinson, Y. Zhu, I.P. Herman, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, Solid-Solution Nanoparticles: Use of a Nonhydrolytic Sol-Gel Synthesis To Prepare HfO₂ and Hf_xZr_{1-x}O₂ Nanocrystals, *Chem. Mater.*, 16, (2004), 1336-1342
51. H. Nakajima, H. Ishihara, Q. Shen, T. Toyoda, K. Itoh, H. Kaneko, Y. Tamaura, Effect of Fe doping on photoluminescence of yttria-stabilized zirconia, *Journal of Alloys and Compounds*, 441, (2007), 255–258
52. S. fen Wang, F. Gu, M. kai Lü, W.G. Zou, S.W. Liu, G.J. Zhou, G. Xu, D.R Yuan, Optical properties of Ni²⁺ in ZrO₂ nanocrystals, *Optical Materials* 27, (2004).
53. K. Hachiya, K. Suzaki, Y. Tomii, J. Kondoh, Aging-induced change of photoluminescence in yttria-fully-stabilized ZrO₂ with Sc₂O₃ or In₂O₃ doping, *Electrochimica Acta*, 53, (2007), 66–70
54. A. Opalinska, D. Hreniak, W. Lojkowski, W. Strek, A. Presz, E. Grzanka, Structure, morphology and luminescence properties of Pr-doped nanocrystalline ZrO₂ obtained by hydrothermal method, *Solid State Phenomena*, 94, (2003), 141-144
55. J.D. Fidelus, S. Yatsunencko, M. Godlewski, W. Paszkowicz, E. Werner-Malento, W. Lojkowski, Relation between structural properties of Pr³⁺-doped yttria-stabilized zirconia nanopowders and their luminescence efficiency, *Scripta Materialia*, 61, (2009), 415–418
56. D. Millers, L. Grigorjerva, W. Lojkowski and A. Opalinska, Luminescence of ZrO₂ nanocrystals, (2005)

57. M. Godlewski, S. Yatsunenکو, A. Nadolska, A. Opalinska, W. Łojkowski, K. Drozdowicz-Tomsia, E.M. Goldys, Nanoparticles doped with TM and RE ions for applications in optoelectronics, *Optical Materials*, 31, (2009), 490–495
58. 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
59. M. Zawadzki, D. Hreniak, J. Wrzyszczyk, W. Mista, H. Grabowska, O.L. Malta, W. Strezka, Photoluminescence and cathodoluminescence of Tb-doped Al₂O₃–ZrO₂ nanostructures obtained by sol–gel method, *Chemical Physics*, 291, (2003), 275–285
60. H. Zhanga, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, Synthesis and characterization of ZrO₂:Eu nanopowder by EDTA complexing sol–gel method, *Materials Chemistry and Physics*, 91, (2005), 361–364
61. K. Kuratani, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, Synthesis and luminescence property of Eu³⁺/ZrO₂ thin film by the liquid phase deposition method, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412, (2006), 711–716
62. 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
63. L. Chen, Y. Liu, Y. Li, Preparation and characterization of ZrO₂:Eu³⁺ phosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, 381, (2004), 266–271
64. L. Huangqing, W. Lingling, C. Shuguang, Z. Bingsuo, P. Zhiwei, Effect of annealing temperature on luminescence of Eu³⁺ ions doped nanocrystal zirconia, *Applied Surface Science*, 253, (2007), 3872–3876
65. G. Ehrhart, M. Bouazaoui, B. Capoen, V. Ferreira, R. Mahiou, O. Robbe, S. Turrell, Effects of rare-earth concentration and heat-treatment on the structural and luminescence properties of europium-doped zirconia sol–gel planar waveguides, *Optical Materials*, 29, (2007), 1723–1730
66. P. Riello, S. Bucella, D. Brunelli, F. Fossa, A. Benedetti, E. Trave, P. Mazzoldi, Reduction of concentration-induced luminescence quenching in Eu³⁺-doped nanoparticles embedded in silica, *Optical Materials*, 28, (2006), 1261–1265
67. Diane Keith William, Particle Size Dependence on the Luminescence Spectra of Eu³⁺:Y₂O₃ and Eu³⁺:CaO, *Disertācija (Virģinija, ASV)*, 2002, 1-154

68. R.R. Goncalves, Y. Messaddeq, M. Atik, S.J.L. Ribeiro, Optical Properties of ZrO₂, SiO₂ and TiO₂-SiO₂ Xerogels and Coatings Doped with Eu³⁺ and Eu²⁺, *Materials Research*, 2, 1, (1999), 11-15
69. F. Gu, S.F. Wang, M. K. Lu, G.J. Zhou, S.W. Liu, D. Xu, D.R. Yuan, Effect of Dy³⁺ doping and calcination on the luminescence of ZrO₂ nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 380, (2003), 185–189
70. Y. Ding, Y. Zhang, Z. Wang, W. Li, D. Mao, H. Han, C. Chang, Photoluminescence of Eu single doped and Eu/Dy codoped Sr₂Al₂SiO₇ phosphors with long persistence, *Journal of Luminescence*, 129, (2009), 294–299
71. R.I. Merino, J.A. Pardo, J.I. Pena, G.F. de la Fuente, A. Larrea, V.M. Orera, Luminescence properties of ZrO₂-CaO eutectic crystals with ordered lamellar microstructure activated with Er³⁺ ions, *Physical Review B*, 56, 17, (1997), 10907-10915
72. B. Savoini, J.E. Munoz-Santiuste, R. Gonzalez, G.K. Cruz, C. Bonardi, R.A. Carvalho, Upconversion luminescence of Er³⁺-doped YSZ single crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 323–324, (2001), 748–752
73. R. Jia, W. Yang, Y. Bai, T. Li, Upconversion photoluminescence of ZrO₂:Er³⁺ nanocrystals synthesized by using butadinol as high boiling point solvent, *Optical Materials*, 28, (2006), 246–249
74. W-C. Hsieh, C. Su, uv induced thermoluminescence in ZrO₂, doped by Er₂O₃, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 27, (1994), 1763-1768
75. 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
76. R.R. Goncalves, G. Carturan, M. Montagna, M.Ferrari, L. Zampedri, S. Pelli, G.C. Righini, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Erbium-activated HfO₂-based waveguides for photonics, *Optical Materials*, 25, (2004), 131–139
77. C. Rozo, L.F. Fonseca, D. Jaque, J.G. Sole, Luminescence of Er-doped silicon oxide-zirconia thin films, *Journal of Luminescence*, 129, (2009), 696–703
78. A. Patra, Effect of crystal structure and concentration on luminescence in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals, *Chemical Physics Letters*, 387, (2004), 35–39
79. C. Rozo, D. Jaque, L.F. Fonseca, J.G. Sole, Luminescence of rare earth-doped Si-ZrO₂ co-sputtered films, *Journal of Luminescence*, 128, (2008), 1197–1204

80. S.F. Leon-Luis, J. Abreu-Afonso, J. Pena-Martinez, J. Mendez-Ramos, A.C. Yanes, J. del-Castillo, V.D. Rodriguez, Up-conversion and colour tuneability in Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped transparent nano-glass-ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 479, 1-2, (2009), 557-560
81. G.Y. Chen, Y.G. Zhang, G. Somesfalean, Z.G. Zhang, Q. Sun, F.P. Wang, Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals, *Applied Physics Letters*, 89, 163105, (2006), 163105 - (1-3)
82. V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Tätte, M. Kirm, J. Aarik, Photoluminescence characterization of pure and Sm^{3+} -doped thin metaloxide films, *Applied Surface Science*, 247, 1-4, 15 (2005), 412-417
83. Z. Assefa, R.G. Haire, P.E. Raison, Photoluminescence and Raman studies of Sm^{3+} and Nd^{3+} ions in zirconia matrices: example of energy transfer and host-guest interactions, *Spectrochimica Acta Part A*, 60, (2004), 89-95
84. S. Lange, I. Sildos, M. Hartmanova, J. Aarik, V. Kiisk, Luminescence properties of Sm^{3+} -doped polycrystalline ZrO_2 , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, (2008), 4380-4382
85. H. Zhang, X. Fu, S. Niu, Q. Xin, Blue emission of ZrO_2 :Tm nanocrystals with different crystal structure under UV excitation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, (2008), 1559-1563
86. A. Patra, S. Saha, M.A.R.C. Alencar, N.Rakov, G.S. Maciel, Blue upconversion emission of Tm^{3+} - Yb^{3+} in ZrO_2 nanocrystals: Role of Yb^{3+} ions, *Chemical Physics Letters*, 407, (2005), 477-481
87. F. Boule'h, E. Djurado, Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution, *Solid State Ionics*, 157, (2003), 335-340
88. 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 ZrO_2 : Its influence on the fracture toughness, *Materials Chemistry and Physics*, 114, (2009), 407-414
89. 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

90. D. Millers, L. Grigorjeva, A. Opalinska, W. Lojkowski, Luminescence of Nanosized ZrO₂ and ZrO₂: Pr powders, *Solid State Phenomena*, 94, (2003), 135-140
91. 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
92. M.A Garcia, S. E. Paje, J. Llopis, Luminescence properties of ZTA ceramics, *Journal of Luminescence*, 72-74, (1997), 662-663
93. S.E. Paje, J. Llopis, Disorder effects on the luminescence decay in yttria-stabilized zirconia polycrystals, *Journal of Physics D*, 29, (1996), 442-445
94. B. Savoini, J.E. Munoz Santiuste, R. Gonzalez, Optical characterization of Pr³⁺-doped yttria-stabilized zirconia single crystals, *Physical Review B*, 56, 10, (1997), 5856-5865
95. J.D. Fidelus, W. Lojkowski, D. Millers, L. Grigorjeva, K. Smits, R.R. Piticescu, Zirconia Based Nanomaterials for Oxygen Sensors – Generation, Characterisation and Optical Properties, *Solid State Phenomena*, 128, (2007), 141-150
96. J. Grabis, A. Kuzjukevics, D. Rasmane, M. Mogensen, S. Linderorth, Preperation of nanocrystalline YSZ powders by the plasma technique, *Journal of Materials Science*, 33, (1998), 723-728
97. F. Chen, K. Zhu, L. Huang, Y. Chen, F. Kooli, Preparation of rodlike t-ZrO₂ nanoparticles by two-step calcinations of 1,12-diaminododecane–zirconia mesostructured composites, *Materials Research Bulletin*, 41, (2006), 10–18
98. A.S. Nair, R.T. Tom, V. Suryanarayanan and T. Pradeep, ZrO₂ bubbles from core–shell nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 13, (2003), 297–300
99. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, (1938), 309-319
100. A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X- Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56, (1939), 978-982
101. M. Itoh, T. Sakurai, T. Yamakami, J. Fu, Time-resolved luminescence study of CaF₂:Eu²⁺ nanocrystals in glass-ceramics, *Journal of Luminescence*, 112, 1-4, (2005), 161-165

102. F. Meister, M. Batentschuk, S. Dröscher, A. Osvet, A. Stiegelschmitt, M. Weidner, A. Winnacker, Eu^{2+} luminescence in the EuAl_2O_4 concentrated phosphor, *Radiation Measurements*, 42, 4-5, (2007), 771-774
103. P. Dorenbos, Energy of the Eu^{2+} 5d state relative to the conduction band in compounds, *Journal of Luminescence*, 128, (2008), 578–582
104. Z.W. Quan, L.S. Wang, J. Lin, Synthesis and characterization of spherical $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by spray pyrolysis process, *Materials Research Bulletin*, 40, 5, (2005), 810-820
105. 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 $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals, *Optical Materials*, 28, 10, (2006), 1222-1226
106. H.-Q. Liu, L.-L. Wang, S.-G. Chen, B.-S. Zou, Optical properties of nanocrystal and bulk $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, *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 ZrO₂ 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 ZrO₂: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

Iesniegtas publicēšanai

7. K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A.Opalinska, J. D. Fidelus, W. Lojkowski, Europium doped zirconia luminescence, *Optical Materials*
8. K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, Energy transfer in ZrO₂,
9. J. D. Fidelus, W. Łojkowski, D. Millers, K. Smits, L. Grigorjeva, Advanced nanocrystalline ZrO₂ 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 Donata Milleram un Larisai Grigorjevai par lielo atbalstu zinātniskā darba tampšanā un konstruktīvām diskusijām, kritiku zinātnisko rezultātu apspriešanā.

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

Darbs tapis pateicoties Eiropas Sociālā Fonda finansiālajam atbalstam.

