



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

**Promocijas darba
kopsavilkums**

Katrīna Laganovska

**DEFEKTI UN OPTISKĀS
ĪPAŠĪBAS NEDOPĒTĀ UN
RETZEMJU DOPĒTĀ
 $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$**

Rīga 2024



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Katrīna Laganovska

DEFEKTI UN OPTISKĀS ĪPAŠĪBAS NEDOPĒTĀ UN RETZEMJU DOPĒTĀ $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai dabaszinātnēs

Nozare: Fizika un astronomija

Apakšnozare: Materiālu fizika

Darba vadītājs: *Dr. Phys.* Krišjānis Šmits

Rīga, 2024

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2017.gada oktobra līdz 2024. gada janvārim.

Darba forma: Disertācija materiālu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs:

Dr. Phys. Krišjānis Šmits, vadošais pētnieks, Mikroskopijas laboratorijas vadītājs, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts.

Recenzenti:

1. Dr. phys. Laima Trinklere, Latvijas Universitāte
2. Dr. habil. Phys. Artūrs Medvids, Rīgas Tehniskā universitāte
3. Dr. Valter Kiisk, Tartu Universitāte, Igaunija

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2024. gada 17. janvārī, Ķengaraga ielā 8, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Kalpaka bulvārī 4, Rīgā un Latvijas Universitātes Akadēmiskajā bibliotēkā (Rūpniecības iela 10, Rīga).

Latvijas Universitātes Fizikas un astronomijas zinātņu nozares, materiālu fizikas apakšnozares promocijas padomes priekšsēdētājs

Promocijas padomes sekretāre

Dr. habil. phys. Ruvins Ferbers

Sintija Siliņa

ISBN 978-9934-36-143-2

ISBN 978-9934-36-144-9 (PDF)

© Katrīna Laganovska, 2024

© Latvijas Universitāte, 2024

Anotācija

Hafnija dioksīds ir kļuvis par iecienītu silīcija dioksīda aizstājēju lauktranzistoros, pateicoties tā augstajai dielektriskajai konstantei, plašajai aizliegtajai zonai, ķīmiskajai stabilitātei un kopējai saderībai ar silīcija dioksīda komponentēm. Turklāt, segnetoelektriskās fāzes esamības atklāšana hafnija dioksīdā ir atvērusi iespējas tā izmantošanai segnetoelektriskajās brīvpiekluves atmiņās, segnetoelektriskajos lauktranzistoros, kā arī citos veidos.

Galvenais izaicinājums izmantojot hafnija dioksīdu, ir tā relatīvi augstais pašvielas defektu daudzums. Šie defekti izraisa noplūdes strāvas plānājās kārtiņās, samazina ķīmisko stabilitāti, ietekmē segnetoelektrisko fāžu stabilitāti, kā arī citus materiāla raksturlielumus un īpašības kopumā.

Šo iemeslu dēļ, šis darbs koncentrējas uz **hafnija dioksīda un tā dvīņu oksīda cirkonija dioksīda pašvielas defektu pētīšanu**, izmantojot luminiscences izmeklējumus, lai iegūtu informāciju par defektu apkārtni un izcelsmi, papildus izmantojot termoluminiscenci, lai noteiktu konkrēto defektu veidu un to ierosmes enerģijas. Lai gan par šo tēmu ir veikti daudzi teorētiskie pētījumi, sistemātiska eksperimentāla izpēte līdz šim nav bijusi realizēta.

Galvenās tēmas, kas tiek apskatītas šajā disertācijā, ir:

1. Skābekļa vakanču sadalījuma un koncentrācijas ietekme uz retzemju jonu luminescenci.
2. Retzemju jonu zonžu izmantošana saķepināšanas procesu kontrolēšanai keramikās.
3. Skābekļa vakanču veidu identificēšana monoklīnajā hafnija dioksīdā.
4. Skābekļa vakanču rašanās un to ietekme uz retzemju jonu iebūvēšanos pamatmatricā.

Hafnija dioksīds ir daudzsološs elektroniskais materiāls un zināšanas par defektu cēloņiem, veidiem un īpašībām sniedz jaunu izpratni par to, kā tos novērst, lai uzlabotu kopējo materiāla kvalitāti.

SATURA RĀDĪTĀJS

1 Ievads	6
1.1 Motivācija	6
1.2 Darba mērķis	7
2 Literatūras apskats	7
2.1 Pašvielas defekti	8
2.1.1 Teorētiskie pētījumi	8
2.1.2 Eksperimentālie pētījumi	9
2.2 Fotoluminiscence	10
2.3 Termoluminiscence	11
3 Metodes	12
4 Rezultāti un analīze	14
4.1 Lādiņu kompensācija hafnija dioksīdā	14
4.1.1 Ievads	14
4.1.2 Rezultāti un analīze	14
4.1.3 Secinājumi	18
4.1.4 Tēze 1	19
4.2 Puscaurspīdīgas nanostrukturētas cirkonija dioksīda keramikas veidošana	20
4.2.1 Ievads	20
4.2.2 Rezultāti un analīze	20
4.2.3 Secinājumi	27
4.2.4 Tēze 2	27

4.3	Skābekļa vakanču pētījumi HfO ₂ izmantojot termoluminiscenci	28
4.3.1	Ievads	28
4.3.2	Rezultāti un analīze	29
4.3.3	Secinājumi	33
4.3.4	Tēze 3	34
4.4	Eiropija jonu iebūvēšanās HfO ₂	35
4.4.1	Ievads	35
4.4.2	Rezultāti un analīze	36
4.4.3	Secinājumi	38
4.4.4	Tēze 4:	39
5	Kopsavilkums	40
6	Tēzes	42
7	Konferenču un publikāciju saraksts	43
7.1	Publikācijas, kas saistītas ar darbu	43
7.2	Citas publikācijas	45
7.3	Konferences	47
8	Pateicības	48
9	Atsauces	49

1. IEVADS

1.1 Motivācija

Sekojojot Mūra likumam (Moore, 1975), standarta prakse, kā samazināt tranzistoru izmēru komplementārā metālu oksīda pusvadītāju (CMOS) tehnoloģijās bija silīcija dioksīda dielektriķu slāņa biezuma samazināšana. Samazināts silīcija dioksīda aizvara dielektriķa biezums ir ļāvis iegūt lielāku tranzistoru skaitu mikroshēmās ar uzlabotu shēmu funkcionalitāti un veiktspēju par zemām izmaksām pēdējās desmitgadēs.

Tomēr, ierīcēm sasniedzot mērogu, kas mazāks par 45 nm, tipiskajiem silīcija dioksīda dielektriķiem efektīvā dielektriķa biezumam jābūt mazākam par 1 nm, kas ir aptuveni 3 monoslāņi un tuvu fiziskajai robežai, rezultējoties lielās noplūdes strāvās, kas rodas saistībā ar kvantu tunelēšanas efektu. Lai turpinātu samazināt izmērus, tiek izmantoti dielektriķi ar augstāku dielektrisko konstanti (high-k), lai saglabātu tādu pašu tranzistoru veiktspēju, vienlaikus realizējot mazu fizisko biezumu (Chau et al., 2004).

Tā kā hafnija dioksīds demonstrē atbilstošas īpašības, piemēram, plašu aizliegto zonu 5.25–5.95 eV (Jiang et al., 2010) un augstu dielektriskās konstantes vērtību (25 F/m) (Huang A.P., 2010), tas ir kļuvis par populāru izvēli augstas dielektriskās konstantes materiālos CMOS tehnoloģijās. Hafnija dioksīdam ir augstāka termiskās stabilizācijas enerģija nekā silīcija dioksīdam un tam ir izcilas ķīmiskās saderības ar silīciju īpašības. Tā kā tranzistoru vārtu slāņi tiek pakļauti intensīviem termiskās apstrādes procesiem, tas ir būtisks aspekts. Papildus, nesen atklātā segnetoelektriskās fāzes eksistence un iepriekš minētās īpašības padara hafnija dioksīdu par daudzsološu materiālu segnetoelektriskajiem lauka efektu tranzistoriem (FeFET) un segnetoelektriskās brīvās piekļuves atmiņai (FeRAM) (Böscke et al., 2011).

Salīdzinot ar SiO_2 , HfO_2 ir augstāka defektu koncentrācija, kas rezultējas augstākā lādiņu ķērājcentru blīvumā, nestabilitāti aizvara sliekšņa spriegumā, Kulona izkliedi nesējiem substrāta kanālā un avota līmeņa sprieguma nestabilitāti. Tādēļ ir ļoti svarīgi pētīt defektus HfO_2 un ZrO_2 (īpašības, kas izpaužas HfO_2 dvīņu oksīdā ZrO_2 var tikt attiecinātas arī uz HfO_2 , to līdzīgās uzbūves dēļ), kas arī ir šī darba mērķis.

1.2 Darba mērķis

Šī darba mērķis ir defektu un optisko īpašību pētīšana nedopētā un retzemju dopētā HfO_2 un ZrO_2 , lai izprastu defektu un skābekļa vakanču ietekmi uz šo materiālu īpašībām.

Tika izvirzītas četras hipotēzes un attiecīgi pierādītas četras tēzes:

Tēze 1: Retzemju jonu luminiscences intensitāti HfO_2 nosaka skābekļa vakanču attālums un sadalījums, nevis fāzes pāreja no monoklīnās uz tetragonālo.

Tēze 2: Erbija jonu luminiscentās zondes ir efektīvs veids, kā novērot defektu veidošanās un fāzes pārejas procesus nanostrukturētās ZrO_2 keramikās saķepināšanas procesa laikā.

Tēze 3: Trīskārtīgi (VO_3^{1+} , VO_3^{2+}) un četrkārtīgi ($\text{VO}_4^{1+} + \text{VO}_4^{2+}$) koordinētās skābekļa vakances monoklīnā HfO_2 var identificēt, izmantojot termoluminiscenci.

Tēze 4: Monoklīnā HfO_2 , Eu^{3+} joni iebūvējas atsevišķi, kā arī pāros, radot VO_3^{2+} un VO_3^{1+} skābekļa vakances.

2.LITERATŪRAS APSKATS

Daudzos fizikālajos un ķīmiskajos aspektos, HfO_2 līdzinās tā dvīņu oksīdam ZrO_2 , pateicoties to strukturālajai un elektroniskajai uzbūvei. Hf

un Zr jonu radiusi ir 0.78 Å un 0.79 Å respektīvi (Zhao and Vanderbilt, 2002). Tāpēc šajā darbā pārmaiņus tiek izmantoti abi materiāli.

2.1 Pašvielas defekti

2.1.1 Teorētiskie pētījumi

Kā daudzi materiāli, arī hafnija dioksīds var saturēt defektus, kuri būtiski ietekmē tā veiktspēju. Pašvielas defekti hafnija dioksīdā - skābekļa vakances un starpmezglu joni - ir bijis aktīvs izpētes temats pēdējos gados, koncentrējoties uz to ietekmi uz elektriskajām, optiskajām un mehāniskajām materiāla īpašībām.

Fostera et al. (Foster et al., 2002). pētījumi liecināja par to, ka starpmezglu skābeklis un skābekļa lādētās vakances var darboties kā elektronu ķērājcetri. Skābekļa vakances izrāda arī "negatīva-U" dabu, t. i., VO^{1+} vakances nav stabilas attiecībā pret pārdalīšanos VO^0 and VO^{2+} vakancēs, lai gan to uzvedību ir grūti paredzēt, aizliegtās zonas platuma novērtējuma kļūdas dēļ Fostera darbā.

Xiong et al. (Xiong and Robertson, 2005) pētījumos tika izmantoti daudz augstāku enerģiju vakanču līmeņi nekā *Foster et al.* aprēķinos. Šie dati labāk sakrīt ar eksperimentālo mērījumu lādiņu saķeršanas datiem, secinot, ka skābekļa vakances ir visbiežāk sastopamais defekts HfO_2 kārtiņās.

Zheng et al. (Zheng et al., 2007) darbs apstiprina, ka skābekļa vakancēm ir "negatīva-U" daba, kas sakrīt ar Fostera pētījumiem. Tā kā skābekļa starpmezgls pievieno trīs $2p$ stāvokļus un četrus $2p$ elektronus vadāmības zonas augšai, tad attiecīgi skābekļa starpmezglu veidošanās enerģijas netiek būtiski ietekmētas Fostera darbā zemāk novērtētās aizliegtās zonas dēļ.

Papildus, *Chimata et al.* (Chimata et al., 2019) dati rāda, ka skābekļa trūkuma apstākļos, pozitīvi lādētiem skābekļa defektiem VO^{1+} un VO^{2+} ir negatīva veidošanās enerģija, kas liecina par to, ka tie veidojas spontāni.

2.1.2 Eksperimentālie pētījumi

Kiisk et al. (Kiisk et al., 2010) uzskata, ka ierosmes josla pie 4.2 eV ir saistīta ar lādiņa pārnese pārejām no valences joslas uz vienkārši vai divkārši jonizētām skābekļa vakancēm. Līdzīgs gadījums ir ar itriju stabilizētā cirkonijā, kur valences joslas cauruma rekombinācija ar elektronu, kas ieslodzīts skābekļa vakancē, ierosina vakanci, kā rezultātā rodas 2.4 eV emisija (Petrik et al., 1999).

Gritsenko et al. (Gritsenko et al., 2016) parāda, ka pie 372 K termiskās aktivācijas enerģija termoluminiscences maksimumam ir 1.25 eV. Šī vērtība ir puse no Stoksa nobīdes un atbilst Gritsenko iepriekš mērītajai termālās aktivācijas enerģijai $W_t = 1.25$ eV. Secināts, ka maksimumu ap 372 K izraisa skābekļa vakances. Gritsenko arī norāda, ka termoluminiscences maksimumus 255, 291 un 315 K temperatūrā izraisa skābekļa polivakances, pamatojoties uz līdzībām ar citiem pētījumiem (Kaichev et al., 2013; Perevalov et al., 2013).

Shilov et al. (Shilov et al., 2022) atzīmē, ka saskaņā ar aprēķiniem (Gavartin et al., 2006; Muñoz Ramo, Gavartin, et al., 2007) skābekļa vakances dažādos lādiņa stāvokļos O_3 un O_4 rada jaunus enerģijas līmeņus aizliegtajā zonā ar raksturīgām optiskajām pārejām. Straujš absorbcijas pieaugums pie $h\nu > 5.5$ eV atbilst tipiskajai monoklīnā hafnija oksīda iekšējās absorbcijas malai, kā arī sakrīt ar autolokalizētu (STE) eksitonu ierosmes enerģiju (Franta et al., 2011; Manikantan et al., 2017).

Tiek uzskatīts, ka pēc tam caurumi grupējas valences joslas augšpusē pie O_3 atomu $2p$ orbitālēm (Muñoz Ramo, Shluger, et al., 2007). Turklāt, līdzīgi kā citiem pārejas metālu oksīdiem, vairāk kustīgu elektronu var atrast stāvokļos, kas atrodas netālu no vadāmības zonas un, kuros dominē šaurās hafnija atomu $5d$ orbitāles (Muñoz Ramo, Shluger, et al., 2007). Rezultātā šie raksturlielumi norāda, ka monoklīnā HfO_2 eksitoniem ar 4.2 eV luminiscenci ir autolokalizējošs raksturs (Gritsenko et al., 2016; Kirm et al., 2005; Kong et al., 2019; Villa et al., 2018).

2.2 Fotoluminiscence

Šajā pētījumā tiek izmantotas eiropija un erbijas luminiscences zondes. Luminiscences zondes, kas sastāv no retzemju materiāliem, piedāvā iespēju iegūt visaptverošāku izpratni par pamatmateriāla simetriju un lokālajām struktūrām. Turklāt, tās palīdz mums nonākt pie secinājumiem par skābekļa vakanču izcelsmi hafnijā.

Nelegētu HfO_2 un ZrO_2 fotoluminiscences spektru parasti raksturo plaša fotoluminiscences (PL) josla, kuras centrs ir aptuveni 2.5 eV un, kura sastāv no vairākām apakšjoslām. PL izcelsmi nelegētos metālu oksīdos bieži izskaidro ar materiāla pašvielas defektiem. Lai gan literatūrā nav sniegta rūpīga šo apakšjoslu iespējamās izcelsmes analīze, visintensīvākā josla (2.5 eV) ir identificēta kā F^+ centrs - anjonu vakanca ar trūkstošu elektronu. Šī josla ir identificēta, jo tās ļoti ātrais ns sabrukšanas laiks ir līdzīgs F^+ centru sabrukšanas laika vērtībām vairākos oksīdos (Aleksanyan et al., 2016; Rosenblatt et al., 1989; Villa et al., 2016).

Isolētam eiropija jonam visas $4f^6$ intrakonfigurācijas pārejas ir aizliegtas elektriskā dipola pārejas. Kad eiropija jons ir iestrādāts matricā, tas mijiedarbojas ar apkārtnes kristāla lauku. Atšķirīgu paritātes stāvokļu sajaukšanās, ko izraisa lokālās simetrijas deformācijas, noved pie daļēji atļautām elektriskā dipola pārejām. Magnētiskās dipola pārejas ir pieļaujamas ar spinu-orbītas saiti starp dažādiem stāvokļiem, kā rezultātā tiek nodrošināta neatkarība no lokālās simetrijas. Tas nozīmē, ka Eu^{3+} apkārtnes deformācijas pakāpi attiecībā pret centrosimetrisko konfigurāciju var noteikt, savstarpēji salīdzinot elektriskā un magnētiskā dipola pāreju intensitātes (Binnemans and Görrler-Walrand, 1996).

Erbijam zaļā emisija tiek novērota no $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ pārejās un $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ pāreja rada sarkano starojumu. Kopējās emisijas intensitātes palielināšanās Yb^{3+} jonu un Er^{3+} jonu klātbūtnē atbilst tēzei: enerģijas pārnese starp šiem joniem ir atkarīgs no to koncentrācijas un atrašanās vietas. Tas vedina domāt, ka, palielinoties Yb^{3+} un Er^{3+} jonu koncentrācijai, palielinās pārnese procesa efektivitāte. Rezultātā iegūtā

sarkanās un zaļās luminiscences joslas attiecība sniedz vērtīgu ieskatu šo jonu apkārtņē (Patra et al., 2002).

2.3 Termoluminiscence

Termoluminiscence šajā darbā tiek izmantota, lai noteiktu hafnija dioksīdā esošo skābekļa vakanču veidus un to aktivācijas enerģijas.

Termoluminiscence (TL) ir gaismas emisija no izolatora vai pusvadītāja, kad tas tiek uzkarstēts pēc iepriekšēja starojuma enerģijas absorbcijas (McKeever, 1983).

Lai šajā darbā noteiktu ķērājcentru enerģijas līmeņus, tiek izmantota *Chen et al.*(Chen and Winer, 1970) izstrādātā otrās kārtas dekonvolūcijas funkcija:

$$I_m = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \left[\frac{skT_m^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) (1 - \Delta_m) + 1 \right]^{-2} \quad (2.1)$$

kur $\Delta_m = 2kT_m/E$, I_m ir luminiscences maksimālā intensitāte, E (eV) aktivācijas enerģija, s (s^{-1}) frekvences koeficients, n_0 noķerto nesēju sākotnējā koncentrācija, k ($eV K^{-1}$) Bolcmaņa konstante, T_m (K) pīķu absolūtā temperatūra.

3. METODES

Rentgenstaru difrakcija (XRD) tika mērīta, izmantojot PANalytical X'Pert Pro difraktometru ar Cu K α starojumu (1.5418 Å). Visu paraugu morfoloģiju raksturoja augstas izšķirtspējas SEM-FIB elektronu mikroskops Helios 5 UX (Thermo Scientific), kas darbojās ar 2 kV spriegumu, izmantojot TLD (*through-the-lens detector*) detektoru.

Lamellu sagatavošanai paraugi tika pārklāti ar zeltu. Kristālisko izmēru verifikācijas un morfoloģijas pētījumi tika veikti, izmantojot transmisijas elektronu mikroskopu (TEM, Tecnai G20, FEI), kas darbojās ar 200 kV spriegumu. TEM pētījumu paraugi tika novietoti uz caurumaina, ar oglekli pārklāta režģa AGS147-4 (Agar Scientific).

Luminiscences mērījumiem tika izmantoti divi dažādi ierīču komplekti.

1. Andor Shamrock SR-303i spektrometrs, kas savienots ar Andor iDus401 CCD fotoluminiscences spektru uztvērēju, TL pētījumu un XRL mērīšanai.
2. Horiba iHR320 spektrometrs, kas apvienots ar SampleMax parauga kameru un Jobin Yvon/Horiba TRIAX320 ierosmes monohromatoru, ko izmantoja fotoluminiscences un luminiscences dzišanas kinētiku mērīšanai. Šis spektrometrs tika savienots arī ar fotopavairotāju un CCD. Mērījumu parametru saraksts ir sniegts turpmāk:

Papildus Andor Shamrock SR-303i un Andor iDus401 aprīkojumam, TL mērījumus veica **Lexsyg Research TL/OSL reader** (Freiberg Instruments), paraugus apstarojot ar rentgena stariem 30 minūtes pirms TL mērīšanas.

Luminiscences dzišanas kinētikas tika mērītas izmantojot fotonu skaitīšanas galvu **H8259-02 (HAMAMATSU)** un **P7887 skaitīšanas plati** (Fast ComTec GmbH) ar minimālo laika joslu 0.25 ns. Sistēmas laika izšķirtspēja bija 1 ns.

Programmatūra galvenokārt tika izmantota datu grafiskajai attēlošanai, iegūto datu dekonvolūcijas funkciju veikšanai un rentgenstaru difrakto-

grammu analīzei. Izmantotā nespecifiskā programmatūra nav minēta.

OriginPro ir zinātnisku datu analīzes un grafiku programmatūra. Tā nodrošina rīkus datu analīzei, grafiku veidošanai un programmēšanai un šajā darbā tā tika izmantota grafisko attēlojumu izveidei. Programmatūras efektīvākai lietošanai tika izveidoti papildu skripti, izmantojot iebūvēto programmēšanas valodu LabTalk.

Mathematica nodrošina plašu funkciju klāstu skaitliskiem un simboliskiem aprēķiniem, vizualizācijai un programmēšanai. Pielāgots skripts tika izmantots dekonvolūcijas aprēķiniem gan fotoluminiscences, gan termoluminiscences spektriem.

Profex programmatūra tika izmantota rentgenstaru difraktogrammu analīzei un materiālu fāžu noteikšanai, izmantojot Ritvelda metodi.

4. REZULTĀTI UN ANALĪZE

4.1 Lādiņu kompensācija hafnija dioksīdā

Hipotēze 1:

Tiek izvirzīta hipotēze, ka retzemju jonu luminiscences intensitāti HfO_2 nosaka skābekļa vakanču attālums un sadalījums, nevis fāzes pāreja no monoklīnās uz tetragonālo. Tas tika pētīts, pievienojot Eu^{3+} jonus hafnija un cirkonija dioksīdam ar lādiņu kompensējošu elementu, piemēram, Nb^{5+} . Ieviešot lādiņu kompensējošu elementu, skābekļa vakanču daudzums samazinās, un rezultātā materiāla fāze paliek monoklīna un netiek pārveidota par tetragonālu. Tas ļauj spriest par luminiscences intensitāti dažādos apstākļos.

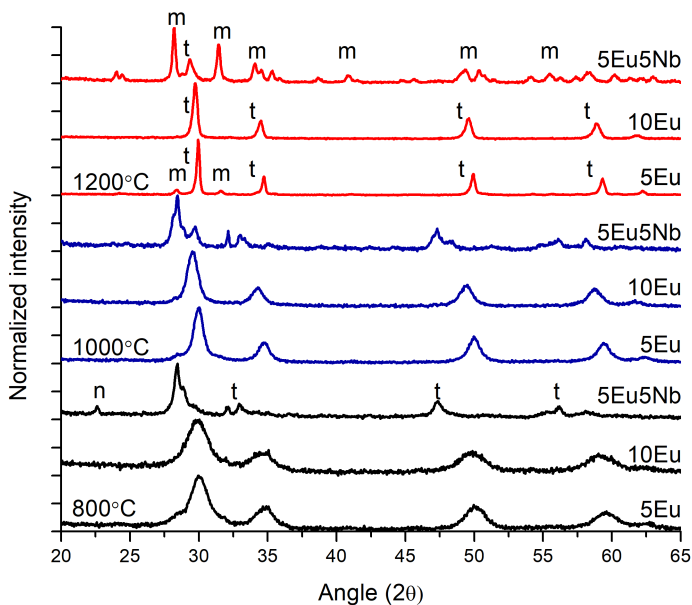
4.1.1 Ievads

Nesenie pētījumi (Puust et al., 2017; Robertson et al., 2006; Smits et al., 2014) parādīja, ka cirkonija oksīdā spēcīgu kopējo Ln^{3+} luminiscences intensitātes samazināšanos var izskaidrot ar pašvielas defektiem. Tomēr Nb^{5+} jonu, kā lādiņa kompensatoru, ieviešana matricā var mainīt defektu koncentrāciju un sadalījumu, tādējādi ievērojami palielinot iegūto intensitāti. Cirkonija un hafnija dioksīdiem ir ļoti līdzīgas optiskās, elektriskās un strukturālās īpašības, tāpēc tos sauc par diviņu oksīdiem. Šajā pētījumā mēs aplūkosim Nb ietekmi uz Eu jonu luminiscenci hafnija dioksīdā.

4.1.2 Rezultāti un analīze

Šīs hipotēzes mērķis bija izpētīt Nb jonu lomu kristāliskajā struktūrā, un Nb^{5+} jonu koncentrācija tika izvēlēta tā, lai tā atbilstu lantanīda koncentrācijai, līdzīgi kā iepriekšējos pētījumos (Kiisk et al., 2017; Smits et

al., 2017). Šī izvēle tika pamatota ar faktu, ka katram jonu pārim ir nepieciešama tikai viena skābekļa vakance, lai kompensētu lādiņu. Lai veidotos monoklīnā fāze, nav nepieciešamas vakances, kas nozīmē, ka Ln^{3+} joni matricā ir nevienmērīgi sadalīti un mēdz aglomerēties. Paraugi, kuros Eu koncentrācija bija mazāka par 5 mol%, nesniedza nekādu papildu informāciju, un tie netika pētīti. Tajos būtu sagaidāma zemāka luminiscences intensitāte un monoklīniskā fāze, kā tas redzams līdzīgos pētījumos ar Zr (Meng et al., 2010; Tamrakar et al., 2015).



Attēls 4.1: Hafnija dioksīda XRD pie dažādām atkarsēšanas temperatūrām un Eu/Nb dopanta koncentrācijām

Tā kā tiek sagaidīts, ka hafnija dioksīda struktūra un no tā izrietošā luminiscences intensitāte ir atkarīga arī no nanokristālu graudu lieluma, visi paraugi tika atkarsēti trīs dažādās temperatūrās: 800°C, 1000°C, 1200°C, līdzīga pieeja izmantota arī citos pētniecības darbos (Meng et al., 2010; Smits et al., 2014; Smits et al., 2017).

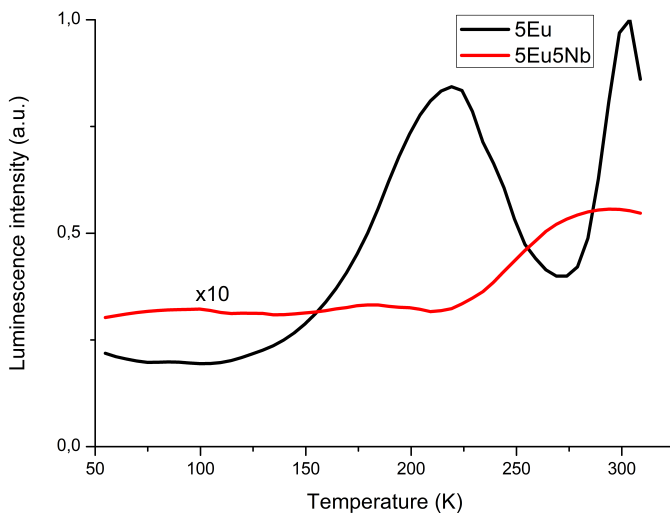
Rentgenstaru difrakcijas (XRD) datos (att.4.1) redzams, ka, paaugstinot atkarsēšanas temperatūru līdz 1200°C, paraugā 5Eu (5mol% Eu) sākās fāzes pāreja no tetragonālas uz monoklīnu. Tiek pieņemts, ka šī fāzes transformācija notiek nanokristālu graudu izmēra palielināšanās dēļ, jo virsmas enerģija kļūst nepietiekama tetragonālās fāzes stabilizēšanai (Smits et al., 2017). Paraugam, kurš satur Nb, monoklīnā fāze bija dominējošā visās atkarsēšanas temperatūrās, kur pie zemākām temperatūrām, papildus monoklīno un tetragonālo fāžu klātbūtnei, var redzēt arī Nb₂O₅ fāzes. Ar niobiju saistītās fāzes izzūd, pieaugot atkarsēšanas temperatūrai. Iepriekšējie pētījumi liecina, ka grūtības nostabilizēt tetragonālo fāzi paraugos, kuri satur Nb, ir saistītas ar skābekļa vakancu skaita samazināšanos (Smits et al., 2014). Ln³⁺ joni nepiedalās tetragonālās fāzes stabilizēšanā, jo lādiņa kompensācijas rezultātā, netiek veidotas skābekļa vakances. Kristālitu izmēri tika aprēķināti, izmantojot Šērera vienādojumu (Langford and Wilson, 1978), un tika konstatēts, ka tie ir (nm): 5.8, 10.6, 48.4 5Eu paraugiem, 5.3, 9.4, 26.5 10Eu un 13.4, 16.4, 45.5 5Eu5Nb paraugiem atkarsēšanas temperatūrās 800°C , 1000°C , 1200°C.

Paraugš 10Eu (10mol% Eu) saglabāja vienmērīgu tetragonālo fāzi visās atkarsēšanas temperatūrās, salīdzinoši lielās Ln³⁺ koncentrācijas dēļ.

Redzams, ka tetragonālo fāžu stabilizācija ir atkarīga no Eu jonu koncentrācijas un 5mol% koncentrācija ir nepietiekama augstākās (>1000°C) atkarsēšanas temperatūrās. Tomēr, 5mol% dažādos metālu oksīdos tiek uzskatīti par optimālu koncentrāciju maksimālai luminiscences intensitātei un fāzes stabilizācijai (Meng et al., 2010; Smits et al., 2014).

Skābekļa vakances HfO₂ matricā darbojas kā elektronu ķērājcentri, un tām ir dažādas TL (att.4.2) līknes. Tāpēc, lai noteiktu relatīvo defektu skaitu paraugos ar un bez Nb, termoluminiscences mērījumi tika veikti paraugiem 5Eu un 5Eu5Nb (5mol%Eu un 5mol%Nb), kas atkarsēti 1200°C.

Paraugam 5Eu luminiscences intensitāte karsēšanas laikā bija desmit reizes lielāka nekā 5Eu5Nb, apstiprinot ievērojamu defektu skaita samazināšanos paraugā 5Eu5Nb.

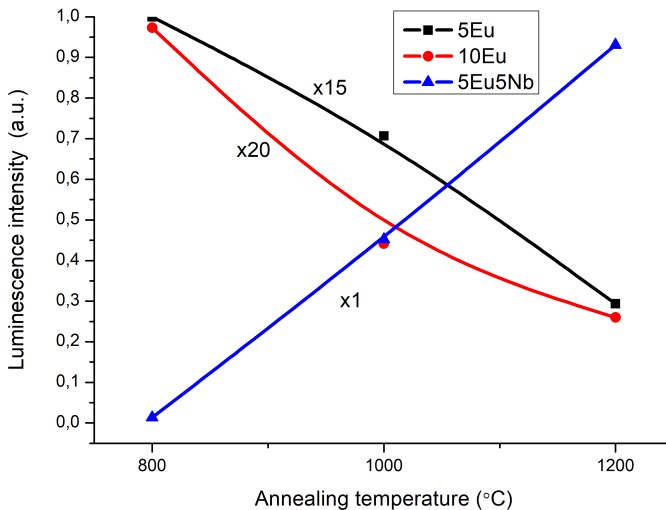


Attēls 4.2: TL intensitātes sadalījums joslām (pie 613 nm).

Paraugiem, kas atkarsēti 800°C temperatūrā, visintensīvākā fotoluminiscence tika novērota 5 mol% Eu paraugam (att.4.3). Tiek uzskatīts, ka, paaugstinoties atkarsēšanas temperatūrai, skābekļa vakances brīvāk pārvietojas starp Ln³⁺ joniem uz turieni, kur nepieciešama lādiņa kompensācija.

Nb leģētajam paraugam, luminiscences intensitāte ievērojami palielinās, pieaugot atkarsēšanas temperatūrai. Tas ir saistīts ar Eu jonu jaukšanos Nb₂O₅ fāzēs, jo citādāk desmitkārtīgu luminiscences pieaugumu nevar izskaidrot - tikai daļiņu izmērs vai defektu skaita samazināšanās nav pietiekama.

Pie 1000°C un 1200°C visintensīvākā luminiscence tika novērota paraugam, kas satur Nb, izslēdzot iespēju, ka Nb leģēto paraugu intensitātes pieaugums ir radies Nb₂O₅) klātbūtnes rezultātā. Neskatoties uz lielākiem graudu izmēriem, palielinoties atkarsēšanas temperatūrai no 800°C līdz 1200°C, luminiscences intensitāte samazinās uz pusi paraugiem bez Nb. Luminiscences slāpēšana ir izskaidrojama ar skābekļa vakanču migrāciju



Attēls 4.3: Integrētās fotoluminiscences intensitātes (diapazons 570-670nm) atkarība no atkarsēšanas temperatūrām.

tuvāk Eu jonu apkārtnei (pirmajā koordinācijas sfērā). Līdzīga uzvedība ir parādīta citos pētījumos (Liu et al., 2010).

4.1.3 Secinājumi

Šis pētījums parāda, ka Nb jonu klātbūtne krasi palielina luminiscences intensitāti, metāla oksīdos, kuri leģēti ar lantānīda joniem. HfO_2 nav vienīgā metāla oksīda sistēma, kurā tiek demonstrēts šis efekts, tāpēc sagaidāms, ka arī citas līdzīgas sistēmas ietilps šajā kategorijā.

Leģēt ar 5% Eu nav pietiekami fāzes stabilizēšanai augstākā temperatūrā, tomēr paraugiem, kas leģēti ar 10% Eu, koncentrācijas slāpēšanas dēļ ir zemāka luminiscences intensitāte. Paraugam, kas satur Nb, ir ievērojami augstāka luminiscences intensitāte, sākot no 1000°C un augstāk.

Daļēja fāzes maiņa no pārsvarā tetragonālas uz pārsvarā monoklīnu, kuru papildina luminiscences intensitātes palielināšanās paraugos, kas satur

Nb, norāda, ka luminiscences intensitātes izmaiņas paraugiem, kas nesatur Nb, galvenokārt ir saistītas ar skābekļa vakanču klātbūtni un nav tieši saistītas ar izmaiņām kristālītu fāzē un no tā izrietošās apkārtnes kristāla lauka.

4.1.4 Tēze 1

Tāpēc šī pētījuma tēze ir, ka retzemju jonu luminiscences intensitāti HfO_2 nosaka skābekļa vakanču attālums un sadalījums, nevis fāzes pāreja no monoklīnās uz tetragonālo. Kā redzams, fāzes maiņa no tetragonālas uz monoklīnu ar eiropiju leģētiem paraugiem, šķiet, rada luminiscences intensitātes samazināšanos, bet, ja materiāls tiek papildus leģēts ar lādiņu kompensējošo elementu niobiju, fāzes maiņa neietekmē luminiscences intensitāti, un tā palielinās, palielinoties atkarsēšanas temperatūrai.

Tēze 1: Retzemju jonu luminiscences intensitāti HfO_2 nosaka skābekļa vakanču attālums un sadalījums, nevis fāzes pāreja no monoklīnās uz tetragonālo.

4.2 Puscaurspīdīgas nanostrukturētas cirkonija dioksīda keramikas veidošana

Hipotēze 2:

Tiek izvirzīta hipotēze, ka erbija jonu luminiscentās zondes ir efektīvs veids, kā novērot defektu veidošanās un fāzes pārejas procesus nanostrukturētās ZrO_2 keramikās saķepināšanas procesu laikā. Lai pierādītu šo hipotēzi, cirkonija dioksīda paraugi tika sintezēti izmantojot sola-gēla metodi un saules fizikālo tvaiku nogulsnešanos, papildus leģējot tos ar erbiju. Spiediens, kas tiek pielietots, presējot pulveri keramikās, ietekmē iegūtās keramikas fāzi - tādējādi to pārrauga, pētot retzemju augšpārveidoto luminiscenci dažādos paraugos, mainoties kristāla apkārtnei.

4.2.1 Ievads

Cirkonija dioksīds (ZrO_2) ir labs potenciālais materiāls izmantošanai nanostrukturētajās keramikās (Yamashita et al., 2012), jo tam ir liela aizliegtās zonas josla un liels refrakcijas koeficients (Smits et al., 2013; Yamashita et al., 2012), salīdzinot ar citiem līdzīgiem materiāliem. Šī darba mērķis ir pētīt puscaurspīdīgas nanostrukturētas keramikas saķepināšanās procesus - optisko caurspīdīgumu ietekmējošo mehānismu izpēte tika veikta puscaurspīdīgo ZrO_2 keramiku leģējot ar Er^{3+} , Yb^{3+} un veicot XRD, augšpārveidotās luminiscences un TEM un SEM pētījumus.

4.2.2 Rezultāti un analīze

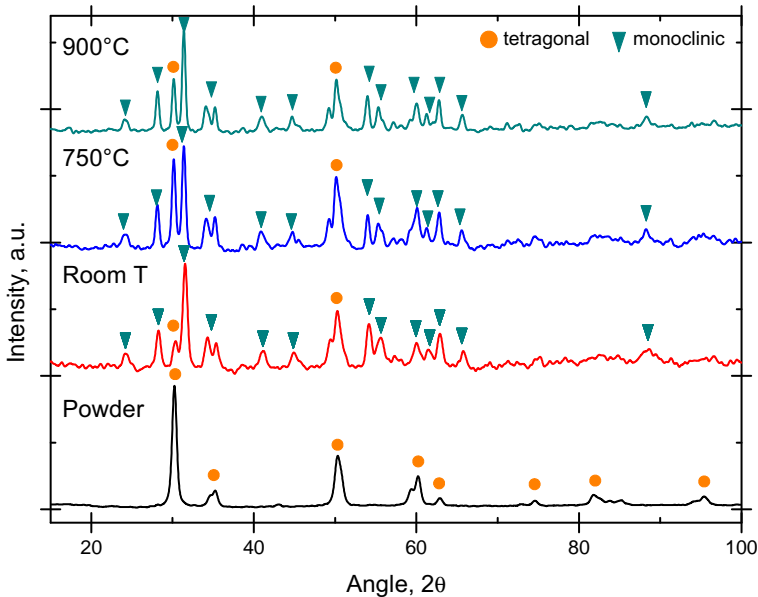
Lai izprastu keramikas krāsas izcelsmi un pētītu keramikas saķepināšanās procesus, pēc pulvera presēšanas keramikās paraugiem tika veikta atkaršēšana dažādās temperatūrās – 500°C, 700°C, 800°C un 900°C. Atkaršētie paraugi zaudēja brūno krāsu un sāka kļūt balti (attēls 4.4), palielinoties atkaršēšanas temperatūrai. Pie 900°C paraugs kļuva balts, tomēr necaur-

spīdīgs. *Srdić et al.* ziņo, ka cirkonija nanokristāli, kuri tika sintezēti ar ķīmisko tvaiku metodi, arī iekrāsojās brūngani zaļā krāsā. Saskaņā ar Srdić sniegtajiem datiem, presētās keramikas pilnais blīvums tiek sasniegts aptuveni 950°C (Srdić et al., 2000). Mēs pieņemam, ka necaurspīdīguma izcelsme ir pastiprināta gaismas izkliede un poru lieluma pieaugums, ko izraisa daļiņu un poru lieluma palielināšanās, atkarsējot augstās temperatūrās (Laganovska et al., 2018; Smits et al., 2017). Tika sagatavoti vairāki paraugu komplekti, un puscaurspīdīgums tika sasniegts atkārtoti. Atkarsēšana dažādās temperatūrās uzrādīja konsekvētus rezultātus.



Attēls 4.4: Presēta keramika bez atkarsēšanas (RT) un atkarsētās keramikas 500°C, 700°C, 800°C un 900°C temperatūrā (pa labi).

Attēlā 4.5 ir parādīti ZrO₂ pulvera XRD spektri, kā arī neatkarsētās (RT) keramikas un keramikas, kas atkarsētas pie 750°C un 900°C. Lai nodrošinātu datu salīdzināmību, RT un 750 °C spektri tika ņemti vienai un tai pašai keramikai pirms un pēc atkarsēšanas. Dati atklāj negaidītu fāzes pāreju no pārsvarā tetragonālas fāzes pulvera paraugos uz gandrīz monoklīnu fāzi, kad tos sapsesē keramikās (ar monoklīno fāzi, kas mainās atkarībā no atkvēlināšanas temperatūras, mainoties no 68% līdz 84%).



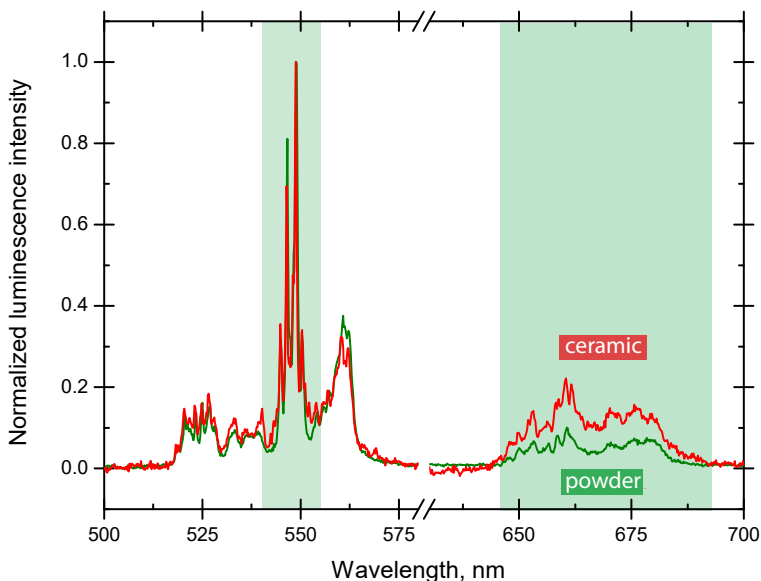
Attēls 4.5: Rentgenstaru difrakcijas dati pulvera paraugam (melns) un nesaķepinātai keramikai (sarkans), keramika, kas atkarsēta 750°C (zils), un keramika, kas atkarsēta 900°C (ciāna).

Lai izprastu fāzes transformāciju, jāņem vērā stabilizācijas procesi cirkonija dioksīdā. Istabas temperatūrā ZrO₂ ir trīs polimorfi — monoklīns, tetragonāls un kubisks. Tikai nelegētam ZrO₂ monoklīnā fāze ir stabila istabas temperatūrā (RT) - tetragonālo un kubisko fāzi var stabilizēt, pievienojot piedevas ar zemāku valenci, piemēram, Mg²⁺, Ca²⁺, Y³⁺ (parasti 3–14mol%) (Čirić et al., 2020; Garvie, 1978; Kiisk et al., 2018).

Mūsu gadījumā Er³⁺ un Yb³⁺ koncentrācija ir pārāk zema, un tetragonālo fāzi pulveros stabilizē galvenokārt graudu izmērs (virsmas enerģija). Kad nanodaļiņas tiek saspīestas kopā, virsmas enerģija samazinās un tetragonālā fāze vairs nespēj palikt stabila, notiek fāzes transformācija uz monoklīnu. Tas ir saistīts ar nanodaļiņu saplūšanu kopā un rezultātā efektīvā virsmas laukuma samazināšanos. *Srdić et al.* novēroja zemāku īpatnējo

virsmu presētajai keramikai un izskaidroja to ar saskarsmes veidošanos starp atsevišķām daļiņām, samazinot brīvās virsmas laukumu (Srdić et al., 2000). Pēc 250MPa spiediena pielikšanas keramika iegūst brūnu krāsu - veidojas liels defektu daudzums, kas stabilizē monoklīno fāzi, jo spiediens nav pietiekami augsts, lai sāktu fāzes transformāciju uz tetragonālo (pamatojoties uz *Alzyab et al.* pārveidošanās no monoklīniskās uz tetragonālo fāzi sākas aptuveni 2GPa Alzyab et al., 1987). Atkarsējot pie 750 °C, defekti pazūd un tetragonālās fāzes daļa nedaudz palielinās. Turpinot atkarsēšanu 900 °C temperatūrā, notiek strauja graudu augšana, tādējādi vēl vairāk samazinot virsmas ietekmi tetragonālās fāzes stabilizācijā. Lai izprastu defektu rašanos, paraugi tika leģēti ar Er, augšuppārveidotās luminiscences pētījumiem.

Attēlā 4.6 redzams, ka, salīdzinot augšuppārveidoto luminiscences spektru starp presētajām keramikām un pulveri, var redzēt spektra sarkanās daļas pieaugumu attiecībā pret zaļo daļu. Presētajam paraugam var novērot arī kopējo luminiscences intensitātes samazināšanos. Er^{3+} jona sarkanā luminiscence ir saistīta ar šķērsrelaksācijas procesiem, kas korelē ar defektu klātbūtni Er jonu tuvumā, tāpēc Er^{3+} jonu pozīcijai nodaļiņās nepieciešama tālāka izmeklēšana. Turklāt fāzes transformācija no tetragonāla pulveros uz monoklīnu keramikas paraugos varētu būt iemesls augšuppārveidotās luminiscences izmaiņām.

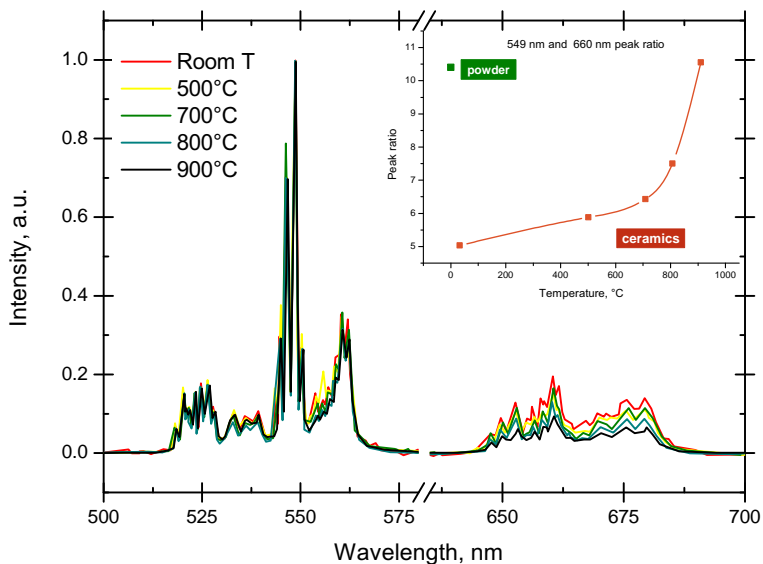


Attēls 4.6: augšupārveidotās luminiscences spektri pulverim (zaļš) un presētajām keramikām (sarkans) pirms atkarsēšanas.

Salīdzinot atkarsēto paraugu spektrus, attēlā 4.7 ir parādīts, ka augstākās temperatūrās atkarsētajiem paraugiem spektra sarkanajā daļā ir zemāka luminiscences intensitāte salīdzinājumā ar zaļo un tiem ir augstāka kopējā luminiscences intensitāte. Atkarsējot 900 °C, luminiscences intensitāte un sarkanās/zaļās joslas attiecība atgriežas pulvera paraugam izmēritajā līmenī, tādējādi norādot, ka kristāliskā fāze ietekmē augšupārveidoto luminiscenci mazāk nekā pašvielas defektu koncentrācija.

Vēl nesen tika uzskatīts, ka fotoluminiscences samazināšanos, kas notiek augstākās atkarsēšanas temperatūrās, izraisa fāzes pāreja no tetragonālas uz monoklīnu (Fabris et al., 2002; Garvie, 1978; Garvie, 1965; Torchynska et al., 2019). Tomēr Smits et al (Smits et al., 2017) pētījums parādīja, ka tad, kad ZrO_2 paraugos papildus Er^{3+} ir iekļauts lādiņu kompensācijas elements, piemēram, Nb^{5+} , fāzes maiņa uz monoklīnu nesamazina

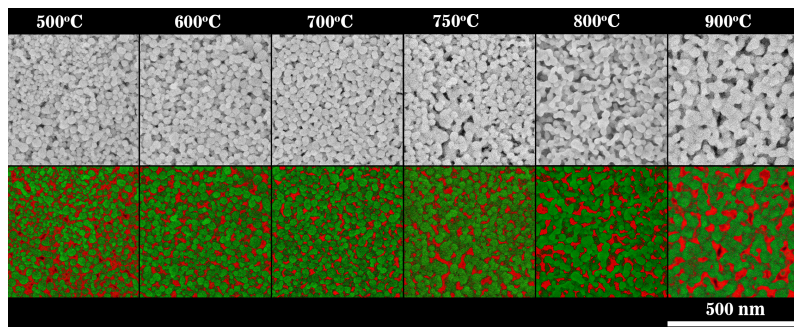
fotoluminiscences intensitāti. Līdz ar to augšūppārveidotās luminiscences intensitātes izmaiņas nav izskaidrojamas ar apkārtnes kristāla lauka izmaiņām, kas rodas fāzes maiņas dēļ, un tā vietā jāizvērtē lantanīda jonu iebūvēšanās un mijiedarbība ar defektiem.



Attēls 4.7: augšūppārveidotās luminiscences atkarība no atkarsēšanas temperatūrām.

Ir zināms, ka katjonu (lantanīda) difūzija sākas aptuveni 1400 °C, bet anjoni sāk difundēt pie 600 °C (Smits et al., 2010). Tāpēc izmaiņas luminiscences spektros var izskaidrot drīzāk ar iekšējiem defektiem, nevis ar Er^{3+} šķērsrelaksācijas efektivitātes pieaugumu. Ja sarkanās luminiscences palielināšanās, presējot paraugus keramikās, būtu saistīta ar attāluma starp Er^{3+} joniem samazināšanu, atkarsēšanai nebūtu lielas ietekmes uz luminiscences intensitāti. Atkarsēšanas rezultātā notiek skābekļa vakanču difūzija un defektu daudzuma samazināšanās, kā rezultātā palielinās kopējā luminiscence. Atšķirībā no presētās keramikas, karsēšanai līdz 900 °C ir

minimāla ietekme uz pulvera luminiscences intensitāti, kas arī norāda, ka luminiscences intensitātes samazināšanās pēc presēšanas, un tai sekojošais pieaugums presēto paraugu atkarsēšanas laikā, ir izskaidrojams ar pašvielas defektiem.



Attēls 4.8: Augšējā rinda: presētu keramiku SEM bildes, kas atkarsētas dažādās temperatūrās. Apakšējā rinda: bildes iezīmētas zaļās (daļiņas) un sarkanās (poras) krāsās uzskatāmībai.

Attēlā 4.8 ir parādīti dažādās temperatūrās atkarsētu presētu keramiku SEM attēli. Var redzēt, ka zemā temperatūrā poras (sarkanā krāsā) ir daudz vairāk sastopamas, kā rezultātā paraugi kļūst mazāk caurspīdīgi. Tā kā daļiņu izmērs palielinās līdz ar atkarsēšanas temperatūru, poras arī mainās un kļūst lielākas un mazākas skaitā. Cirkonija dioksīda nanodaļiņu saķepināšanas laikā tiek likvidētas mazas poras un notiek ievērojama poru palielināšanās. Tomēr 900 °C daļiņas (krāsotas zaļā krāsā) ir kļuvušas pārāk lielas un paraugs kļūst necaurspīdīgs. Paraugu atkarsēšanas laikā nebija redzama saraušanās, kas nozīmē, ka poru tilpuma daļa (t.i., porainība) paliek nemainīga un mainās tikai poru izmērs, kļūstot lielākam ar augstāku atkarsēšanas temperatūru.

4.2.3 Secinājumi

Tika iegūta caurspīdīga ZrO_2 keramika, veicot SPVD (*solar physical vapour deposition*) pēc sola-gēla sintēzes. Ar spiedienu 250 MPa (tablešu diametrs 5 mm) pietiek, lai radītu defektus nanokristālos ar vidējo izmēru 25 nm. Luminiscences slāpēšanu, kas novērota, presējot ZrO_2 pulveri keramikās, var izskaidrot ar pašvielas defektu rašanos, pielietojot spiedienu, nevis ar Er^{3+} jonu šķērsrelaksācijas efektivitātes izmaiņām kristalītu fāzes pārejas dēļ. Atkarsēšana samazina keramikas defektus, tādējādi palielinot caurspīdīgumu, bet tajā pašā laikā palielinās poru izmērs, tādējādi palielinot gaismas izkliedi.

4.2.4 Tēze 2

Tāpēc, šajā pētījumā izvirzīta tēze, ka erbija jonu luminiscentās zondes ir efektīvs veids, kā novērot defektu veidošanās un fāzes pārejas procesus nanostrukturētās ZrO_2 keramikās saķepināšanas procesu laikā. Presējot paraugus keramikās, bija redzams, ka mainās materiāla fāze un rodas iekšējie defekti. Materiālu legēšana ar erbiju ļāva detalizēti izpētīt šo procesu, analizējot paraugu augšuppārveidotās luminiscences datus.

Tēze 2: Erbija jonu luminiscentās zondes ir efektīvs veids, kā novērot defektu veidošanās un fāzes pārejas procesus nanostrukturētās ZrO_2 keramikās saķepināšanas procesu laikā.

4.3 Skābekļa vakanču pētījumi HfO₂ izmantojot termoluminiscenci

Hipotēze 3:

Tiek veidota hipotēze, ka monoklīnā HfO₂ var identificēt trīskārtīgi (VO₃¹⁺, VO₃²⁺) un četrkārtīgi (VO₄¹⁺+VO₄²⁺) koordinētās skābekļa vakances, izmantojot termoluminiscenci. Lai veiktu precīzu un uzticamu analīzi, ir jāizpildās vairākiem faktoriem. Pirmkārt, lai iegūtu pietiekami lielu paraugu grupu, paraugi tiek sintezēti, izmantojot dažādas metodes un izejmateriālus, kas nodrošina, ka klātesošie defekti nebūs gadījuma rakstura. Pēc tam šie paraugi tiek pētīti un analizētas dažādu raksturlielumu korelācijas ar iegūtajiem termoluminiscences datiem. Otrkārt, paraugi tiek iegūti ar eiropiju, lai kontrolētā veidā izveidotu skābekļa vakances. Tas ļauj novērot skābekļa vakanču kontrolētu veidošanos un uzvedību caur termoluminiscences datiem.

4.3.1 Ievads

Ir publicēti detalizēti teorētiskie pētījumi par nelegēta HfO₂ raksturīgajiem defektiem (Chimata et al., 2019; Foster et al., 2002; Wang et al., 2016; Xiong and Robertson, 2005; Zheng et al., 2007), kuros pētītas defektu rašanās varbūtības un stabilitāte dažādos eksperimentālos apstākļos. Eksperimentālie pētījumi sniedz limitētu informāciju (Aleksanyan et al., 2016; Gavartin et al., 2005; Gritsenko et al., 2016; Kiisk et al., 2010; Papernov et al., 2018; Perevalov et al., 2014).

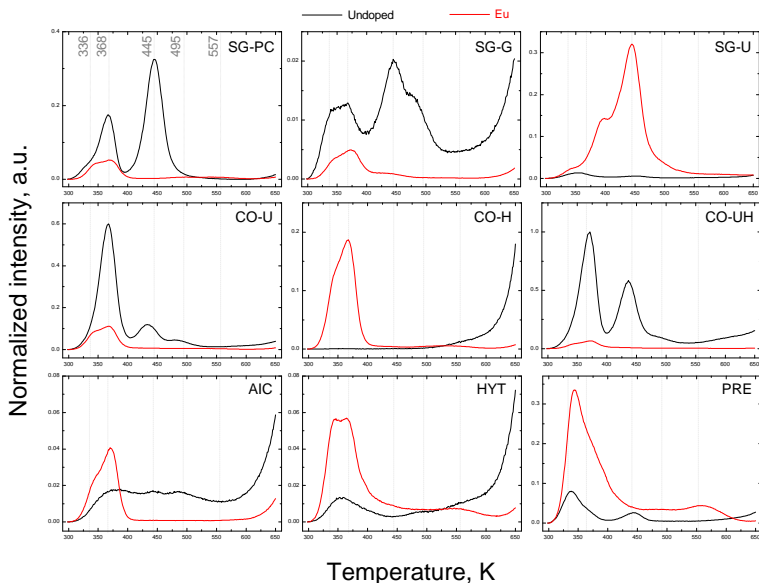
Tāpēc šī pētījuma mērķis ir hafnija dioksīdā esošās skābekļa vakances un to pētīšana, izmantojot dažādas sintēzes metodes un detalizētus termoluminiscences mērījumus, papildus fotoluminiscences, XRD un TEM mērījumiem. Padziļināta analīze iespējama, apvienojot divus galvenos faktorus: 1) tiek izmantotas dažādas sintēzes metodes, kas ļauj iegūt uzticamus un pilnīgus datus; 2) papildus nelegētiem HfO₂ paraugiem, paraugi

tika leģēti arī ar Eu^{3+} . Retzemju joni bieži tiek izmantoti kā luminiscen-
tās zondes sistēmas lokālajai struktūras izpētei (Binnemans and Görrler-
Walrand, 1996; Binnemans, 2015; Laganovska et al., 2018; Robert Hull,
Jürgen Parisi, R. M. Osgood, Hans Warlimont, Guokui Liu, Bernard
Jacquier, n.d.; Smits et al., 2017; Vitola et al., 2020). Papildus tam Eu^{3+}
joni rada skābekļa vakances HfO_2 matricā. (Kiisk et al., 2010; Laganovska
et al., 2018; Rajnak and Wybourne, 1964; Smits et al., 2017).

4.3.2 Rezultāti un analīze

Pamatojoties uz nepieciešamību, ka paraugiem jābūt ar līdzīgiem rak-
sturlielumiem, un to, ka luminiscen-
tās zondes tiek ietekmētas vairāk skā-
bekļa vakanču koncentrācijas nekā fāzes dēļ (Laganovska et al., 2018; Smits
et al., 2017), sintēzes metožu parametri tika pielāgoti, lai visos paraugos
tiktu nodrošināta monoklīnā fāze.

Paraugi turpmāk tiks apzīmēti kā SG-PC (sol-gel - polimerizēts kom-
plekss), SG-G (sol-gel - glicīns), SG-U (sol-gel - urīnviela), CO-UH (sadeģ-
šana - urīnviela, HMTA), CO-U (sadeģšana - urīnviela), CO-H (sadeģšana -
HMTA), AIC (pašaizdegšanās), HYT (hidrotermālā), PRE (nogulsnešanās).



Attēls 4.9: Termoluminiscences līknes nelegētam HfO_2 (melnā līnija) un 5 at% Eu legētiem (sarkanā līnija) paraugiem ar normalizētām intensitātēm.

Attēlā 4.9 parādīti TL luminiscences maksimumi nelegētiem un 5 at% Eu legētiem paraugiem pēc 30 minūšu ilgās apstarošanas ar rentgena stariem. Tā kā tiek uzskatīts, ka paraugi lielā mērā izstaro fotonus līdzīgā mehānismā, kā tas ir redzams fotoluminiscences procesā, TL līknes tika koriģētas atbilstoši paraugu PL intensitātei. Turklāt TL līknes tika normalizētas atiecībā pret visintensīvāko TL maksimumu (CO-UH nelegētu paraugu), lai nezaudētu informāciju par pīķu relatīvajām intensitātēm.

Iegūtās ķērājcentru aktivācijas enerģijas, izmantojot vienādojumu 2.1, ir parādītas tabulā 4.1. Var redzēt, ka lielā mērā ir pieci dažādi ķērājcentru mehānismi, kas atrodas šādos enerģiju diapazonos:

- 1) 0.89 - 0.96 eV (336 K)
- 2) 1.00 - 1.08 eV (368 K)

- 3) 1.20 - 1.24 eV (445 K)
- 4) 1.35 - 1.40 eV (495 K)
- 5) 1.44 - 1.55 eV (557 K)

Tabula 4.1: Ķērājcentru aktivācijas enerģijas nelegētiem HfO₂ un Eu legētiem paraugiem, eV

	Nelegēti				Eu			
SG-PC	0.89	1.00	1.23		0.95	1.02		1.54
SG-G	0.94	1.03	1.22	1.35	0.94	1.03	1.22	
SG-U	0.95	1.02	1.24		0.94	1.08	1.23	1.48
CO-U		1.01	1.24	1.35	0.96	1.00	1.20	1.44
CO-H					0.95	1.01		1.47
CO-UH		1.01	1.21	1.40	0.95	1.04	1.22	1.50
AIC		1.05	1.20	1.35	0.94	1.01		
HYT	0.94	1.01	1.11	1.38	0.95	1.04		1.50
PRE	0.92	1.02	1.23		0.95	1.06		1.55

Teorētiskie pētījumi sniedz vērtīgu ieskatu par skābekļa vakanču ķērājcentru aktivācijas enerģijām, kā arī defektu veidošanās enerģijām. Lai gan *Foster et al.* (Foster et al., 2002) darbā bija novērtēta par zemu HfO₂ aizliegtā zonā (3.92 eV monoklīnajai fāzei), kā rezultātā ķērājcentri atradās pārāk tuvu valences joslai, to koriģējot ar jaunākām aizliegtās zonas platumu teorētiskajām vērtībām (5.75 eV monoklīnai fāzei), iegūtās vērtības ir 1.10 eV VO₃²⁺ un 0.93 eV VO₃¹⁺ un 1.43 eV VO₄²⁺ un 1.44 eV VO₄¹⁺. *Foster et al.* nenorādīja elektrontieksmes vērtības VO₃⁰ un VO₄⁰.

Defektu veidošanās enerģijas nelegētā HfO₂ savos pētījumos aprēķināja *Zheng et al.* (Zheng et al., 2007) un *Chimata et al.* (Chimata et al., 2019) savos pētījumos. Chimata lielā mērā apstiprina Zheng aprēķinus, savukārt tikai Zheng ir aprēķinājis atsevišķās veidošanās enerģijas VO₃ un VO₄.

Zheng ziņo par 1.12 eV, -1.66 eV, -4.83 eV un 0.98 eV, -1.39 eV, -4.20 eV VO₃⁰, VO₃¹⁺, VO₃²⁺ un VO₄⁰, VO₄¹⁺, VO₄²⁺ vērtībām attiecīgi, zema skābekļa apstākļos. Līdzīga tendence ir novērojama apstākļos, kas bagāt-

ināti ar skābekli, tomēr defektu veidošanās enerģijas ir augstākas ar 0.81 eV un 1.44 eV attiecīgi VO_3^{2+} un VO_4^{2+} .

Pamatojoties uz šiem pētījumiem, iegūtajām TL līknēm tiek piedāvāts šāds defektu tipu sadalījums:

1) 0.89 - 0.96 eV (336K) - VO_3^{1+}

Teorētiskais ķērājcentra dziļums ir 0.93 eV (Foster et al., 2002). Šajā pētījumā tika iegūtas vērtības diapazonā no 0.89 - 0.96 eV. Tā kā skābekļa vakanču "negatīvā U" tendence, VO_3^{1+} norāda uz nestabilitāti pret sadalīšanos VO_3^0 un VO_3^{2+} (Chimata et al., 2019; Foster et al., 2002; Zheng et al., 2007), attiecīgi sagaidāms, ka nelegētajā hafnijā tiks konstatēts tikai neliels šo defektu daudzums. Tas atbilst zemaļai 336 K TL pīķa intensitātei, kas novērota nelegētajos paraugos, un intensitātes pieaugumam Eu legētos paraugos, kad tiek traucēta "negatīvā U" tendence.

2) 1.00 - 1.08 eV (368K) - VO_3^{2+}

Teorētiskais ķērājcentra dziļums ir 1.10 eV (Foster et al., 2002). Tika iegūtas vērtības diapazonā no 1.00 - 1.08 eV. Lai gan enerģijas diapazoni neatbilst teorētiskajam diapazonam, mēs pamatojam šo priekšlikumu ar novērojumu, ka elektrontieksme pret VO_3^{2+} ir vislabvēlīgākā un tā ir visintensīvākā TL virsotne lielākajā daļā nelegētiem, kā arī Eu legētajiem paraugiem.

3) 1.20 - 1.24 eV (445K) - $\text{VO}_4^{1+} + \text{VO}_4^{2+}$

Teorētiskais lamatu dziļums ir 1.44 un 1.43 eV attiecīgi VO_4^{1+} un VO_4^{2+} (Foster et al., 2002). Tika iegūtas vērtības diapazonā no 1.20 - 1.24 eV. Šeit atšķirība starp teorētiskajām vērtībām un mūsu iegūtajām vērtībām ir būtiska. Tomēr, pamatojoties uz elektrontieksmi, kas ir otra labvēlīgākā starp VO_3 un VO_4 defektiem, kas atbilst TL pīķu intensitātei, un jau novēroto ķērājcentra dziļuma nepietiekamu novērtēšanu, autori izvirza, ka tas ir $\text{VO}_4^{2+} + \text{VO}_4^{1+}$ defekta TL maksimums. Atšķirību starp teorētiskajām vērtībām un mūsu eksperimentāli iegūtajām vērtībām var izskaidrot vai nu ar to, ka *Foster et al.* izmantojis teorētisko aizliegtās joslas pla-

tumu 3.95 eV, nevis 5.75 eV, kā aprēķināts jaunākos pētījumos, vai arī to, ka šiem ķērājcentriem jāizmanto cits frekvences koeficients (pie $s = 10^{-14}$ iegūtās ķērājcentru vērtības ir diapazonā no 1.37 līdz 1.41 eV).

4) 1.35 - 1.40 eV (495 K)

Redzams tikai nelegētajos paraugos, iespējams, ka tie varētu būt skābekļa starpmezgli O^0 , jo *Zheng et al.* dati (Zheng et al., 2007) rāda punktveida defektu veidošanās enerģiju attiecīgi 7.22 eV un 1.58 eV apstākļos, skābekļa trūkuma un skābekļa bagātos apstākļos attiecīgi. *Foster et al.* norāda koriģētu ķērājcentra dziļumu 2.12 eV.

5) 1.44 - 1.55 eV (557 K)

557K joslai ir ļoti zema intensitāte, un tā ir atrodama tikai ar Eu legētos paraugos. Iespējams, ka šī virsotne pieder hafnija starpmezgliem, kas parādās, kad tiek ieviests Eu^{3+} .

4.3.3 Secinājumi

Pirmo reizi ir veikts detalizēts eksperimentāls pētījums par iespējamajiem hafnija dioksīda pašvielas defektiem. Ķērājcentru dziļumi VO_3^{1+} , VO_3^{2+} , VO_4^{1+} , VO_3^{2+} vakancēm tika novērtēti no viirs istabas temperatūras TL datiem.

4.3.4 Tēze 3

Pētot nelegētus un ar eiropiju legētus paraugus un to termoluminiscences spektrus, ir veiksmīgi identificēti dažādi skābekļa vakanču veidi monoklīnā HfO_2 . Eksperimentāli identificētie vakanču raksturlielumi cieši korelē ar šajā pētījumā apskatītajiem teorētiskajiem aprēķiniem, apstiprinot, ka skābekļa vakanču noteikšana, izmantojot termoluminiscenci, ir derīga un uzticama metode.

Tēze 3: Trīskārtīgi (VO_3^{1+} , VO_3^{2+}) un četrkārtīgi ($\text{VO}_4^{1+} + \text{VO}_4^{2+}$) koordinētās skābekļa vakances monoklīnā HfO_2 var identificēt, izmantojot termoluminiscenci.

4.4 Eiropija jonu iebūvēšanās HfO_2

Hipotēze 4:

Tiek izvirzīta hipotēze, ka monoklīnā HfO_2 , Eu^{3+} joni mēdz iebūvēties pa pāriem, kā arī kā atsevišķi joni, veidojot VO_3^{2+} un VO_3^{1+} skābekļa vakances. Lai pierādītu šo hipotēzi, tiek sintezēti nelegēti, ar eiropiju legēti un ar eiropiju un niobiju legēti hafnija dioksīda paraugi un analizēti to raksturlielumi. Izmantojot iepriekšējā pētījumā iegūto informāciju par skābekļa vakanču veidiem, kas identificēti izmantojot termoluminiscences datus, tālāk tiek veikts pētījums par retzemju jonu iebūvēšanās pamatmatricā īpašībām.

4.4.1 Ievads

Retzemju jonus bieži izmanto kā luminiscences zondes, lai pētītu sistēmas lokālo struktūru, kurā tie ir iebūvēti, jo tiem ir precīzi definēti elektroniskie līmeņi, kurus nosaka to $4f^n$ elektroniskā konfigurācija (Binnemans and Görrler-Walrand, 1996; Binnemans, 2015; Laganovska et al., 2018; Robert Hull, Jürgen Parisi, R. M. Osgood, Hans Warlimont, Guokui Liu, Bernard Jacquier, n.d.; Smits et al., 2017) un ekranēšanas efekts, kuru nodrošina $5s$ un $5p$ elektroniskie apvalki $4f$ elektroniem (Rajnak and Wybourne, 1964). Tomēr Eu^{3+} jonu iebūvēšanās metālu oksīdos, to īpašības un ietekme no eksperimentālā aspekta joprojām nav rūpīgi izpētīta.

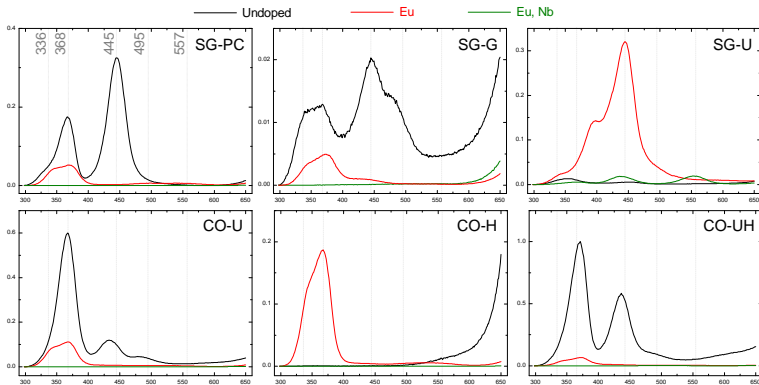
Tāpēc šajā darbā tiek pētītas ar dažādām metodēm sintezēta hafnija dioksīda īpašības, akcentējot defektu izpēti un Eu^{3+} iebūvēšanās pamatmatricā mehānismus. Lai analizētu iegūtos paraugus, tika veikti rentgenstaru difrakcijas, fotoluminiscences, luminiscences dzišanas kinētikas un termoluminiscences mērījumi.

4.4.2 Rezultāti un analīze

Lai gan iepriekšējie pētījumi ir liecinājuši, ka tetragonālajam HfO_2 var sasniegt intensīvāku luminiscenci, jaunākie pētījumi apliecina, ka luminiscences intensitāte nav tik atkarīga no materiāla fāzes, cik no skābekļa vakanču sadalījuma (Laganovska et al., 2018; Smits et al., 2017). Pamatojoties uz šīm zināšanām, sintēzes metožu parametri tika pielāgoti, lai visi paraugi būtu monoklīnas fāzes to salīdzināmībai nolūkos.

Attēlā 4.10 parādīti TL spīduma maksimumi nelegētiem, 5 at% Eu legētiem un 5 at% Eu, 5 at% Nb legētiem paraugiem pēc 30 minūšu ilgas apstarošanas ar rentgena starojumu. TL līknes tika koriģētas, pamatojoties uz paraugu PL intensitāti, jo tiek uzskatīts, ka šajā procesā fotoni tiek emitēti mehānismā, kas ir līdzīgs fotoluminiscences procesam. Lai saglabātu informāciju par pīķu relatīvajām intensitātēm, TL līknes tika papildus normalizētas attiecībā pret TL maksimumu ar augstāko intensitāti (CO-UH nelegēts paraugs).

Redzams, ka, kā jau paredzēts, paraugus papildus legējot ar Nb^{5+} , lādiņa kompensācija samazina to defektu skaitu, kas darbojas kā ķērājcentri, salīdzinot ar nelegētiem un Eu^{3+} legētiem paraugiem. Eu legētais paraugs SG-U uzrāda ievērojami atšķirīgu uzvedību no pārējiem paraugiem. Tā kā šī parauga sintēzes laikā ticis izmantots salīdzinoši liels urīnvielas daudzums, iespējams, ka gala paraugā ir palikuši C vai N piemaisījumi un attiecīgi šis paraugs netiks ņemts vērā turpmākajā analīzē.

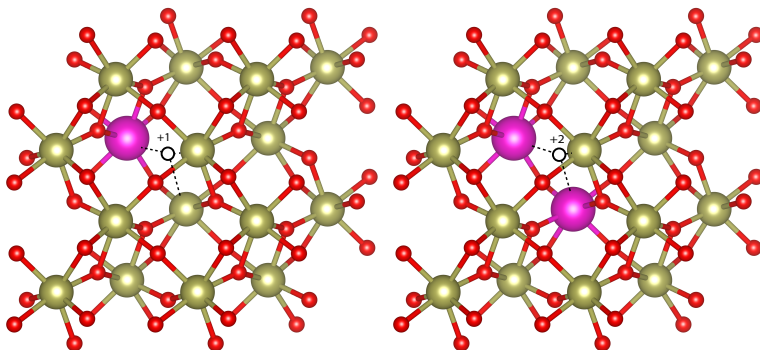


Attēls 4.10: Termoluminiscences spektri nelegētiem HfO₂ (melnā līnija), 5 at% Eu legētiem (sarkanā līnija) un 5 at% Eu, 5 at% Nb legētiem (zaļā līnija) paraugiem.

Iepriekšējā *Laganovskas et al.* publikācija identificēja dažādus defektu veidus un enerģijas diapazonus. Ķērājcentri pie 336K, 368K un 445K tika attiecīgi identificēti kā trīskārtīgi koordinēta skābekļa vakance VO₃¹⁺, trīskārtīga koordinēta skābekļa vakance VO₃²⁺ un četrkārtīgi koordinēta skābekļa vakance VO₄¹⁺ kopā ar VO₄⁺³.

Šajā pētījumā ir redzami divi jauni aspekti par Eu³⁺ jonu iebūvēšanos monoklīnā HfO₂ matricā:

1) VO₃¹⁺ maksimumam nelegētā HfO₂ ir ļoti zema TL intensitāte, kā tas ir sagaidāms "negatīvās U" tendences dēļ (Foster et al., 2001) un tieksmei sadalīties VO₃⁰ un VO₃²⁺ vakancēs. Tomēr, legējot ar Eu³⁺, VO₃¹⁺ maksimums pie 336K ievērojami palielinās intensitātē. Tas norāda, ka pretēji iepriekšējam *Šmita et al.* (Smits et al., 2017) priekšlikumam, ka Eu³⁺ joni pārsvarā iebūvējas pamatmatricā pāros, tādējādi iegūtajam skābekļa vakances lādiņam VO₃²⁺ kompensējot divus Eu³⁺ jonus, ir redzams, ka ievērojama daļa Eu³⁺ jonu iebūvējas arī kā atsevišķi joni un rada stabilu VO₃¹⁺ vakanci. Ilustrācija ir parādīta attēlā 4.11.



Attēls 4.11: Iespējamais Eu^{3+} jonu iebūvēšanās mehānisms HfO_2 matricā. (pa kreisi) VO_4^{1+} tiek lādiņa kompensēts ar vienu Eu^{3+} jonu. (pa labi) VO_4^{2+} tiek lādiņa kompensēts ar diviem Eu^{3+} joniem.

2) VO_4^{1+} un VO_4^{2+} maksimums pie 445K lielākajai daļai nelegētu paraugu ir otrais vai pat pirmais augstākais TL intensitātes maksimums. Tomēr, leģējot ar Eu^{3+} joniem, šis maksimums pazūd gandrīz pilnībā. Trīskāršās koordinētas vakanču rašanās enerģētiskais izdevīgums ir iepriekš apspriests teorētiskajos aprēķinos, kur *Foster et al.* (Foster et al., 2001) atzīmē, ka kopējā sistēmas enerģija ir daudz zemāka (attiecīgi 0.44 eV pret 0.76 eV) trīskāršīgi koordinētās vakances izveidei. Tas nozīmē, ka, lai gan sākotnējās neitrālas vakances veidošanās ir enerģētiski līdzsvarota starp šīm pozīcijām, tomēr elektronu deficīta situācijā, priekšroka ir trīskārši koordinētajai vakancei. Ir iespējams, ka tad, kad Eu^{3+} joni tiek iebūvēti matricā, kopējā sistēmas enerģija ir mazāka, iebūvējoties blakus trīskārši, nevis četrkārši koordinētajām vakancēm, kā redzams šī darba eksperimentālajos datos.

4.4.3 Secinājumi

Tika pētīts HfO_2 , kas leģēts ar Eu^{3+} un Eu^{3+} , Nb^{5+} ar monoklīnu struktūru un kristalītu izmēriem no 17.3 nm līdz 42.5 nm. Leģējot ar Nb, ir

redzams sagaidāmais skābekļa vakanču skaita samazinājums.

Termoluminiscences datu analīze parāda, ka ievērojams daudzums Eu^{3+} jonu tiek iebūvēts pamatmatricā ne tikai pa pāriem, kas līdzsvaro V_O^{2+} vakanci, bet arī kā atsevišķi joni kas līdzsvaro V_O^{1+} vakanci.

Eu^{3+} jonu iebūvēšanās pamatmatricā rada ievērojami lielāku trīskārši koordinētu skābekļa vakanču daudzumu nekā četrkārši koordinētu skābekļa vakanču. Šis atklājums saskan ar teorētiskajiem aprēķiniem, kur trīskārši koordinētai skābekļa vakancei ir daudz mazāka kopējā sistēmas enerģija. Tāpēc, iebūvējoties Eu^{3+} joniem, galvenokārt veidojas trīskāršīgas koordinētas skābekļa vakances.

4.4.4 Tēze 4:

Analizējot nelegēto un ar eiropiju legēto paraugu termoluminiscences datus, tika konstatēts, ka, iebūvējot Eu^{3+} pamatmatricā, veidojas ne tikai V_O^{2+} vakance (kas nozīmē, ka joni tiek iekļauti pa pāriem), bet veidojas arī V_O^{1+} vakance. Tāpēc tiek secināts, ka V_O^{1+} vakance tiek līdzsvarota ar Eu^{3+} jonu. Secināms, ka eiropijs iebūvējas ne tikai pāros, bet arī kā atsevišķi joni. Turklāt priekšroka tiek dota trīskārši koordinētai skābekļa vakanču veidošanai, sniedzot vērtīgu ieskatu retzemju jonu iebūvēšanās mehānismā metāla oksīda materiālos kopumā.

Tēze 4: Monoklīnā HfO_2 , Eu^{3+} joni iebūvējas atsevišķi, kā arī pāros, radot VO_3^{2+} un VO_3^{1+} skābekļa vakances.

5.KOPSAVILKUMS

Šis darbs ir vērsts uz hafnija un cirkonija dioksīdu defektu izpēti un to ietekmi uz šo metālu oksīdu īpašībām, bieži izmantojot luminiscences zondes, lai iegūtu papildu ieskatu šajos materiālos.

Svarīgs trūkums, ieviešot lantanīdus metālu oksīdos, ir skābekļa vakances, kas rodas lādiņa disbalansa rezultātā. Lai novērstu šo problēmu, tika pētīta lādiņu kompensācija hafnija un cirkonija dioksīdā. Tika pierādīts, ka tā ir veiksmīga pieeja skābekļa vakancu skaita samazināšanai, kas tika novērots, samazinoties termoluminiscences intensitātei un palielinoties fotoluminiscences intensitātei. Tā rezultātā tika ievērojami uzlabota šo materiālu kvantu efektivitāte.

Lai gan iepriekš tika pieņemts, ka lielā mērā materiāla fāze nosaka dopantu luminiscences īpašības, lādiņa kompensācijas gadījumā luminiscences intensitāte turpināja palielināties pat tad, kad fāze mainījās no tetragonālas uz monoklīnu. Šīs izmaiņas liecināja, ka galvenais luminiscences intensitātes izmaiņu cēlonis ir skābekļa vakancu klātbūtne, nevis materiāla fāze un no tā izrietošā lokālā kristāla lauka izmaiņas.

Tika pierādīts, ka šī uzvedība piepildās arī augšūppārveidotajai luminiscencei. Tika novērota luminiscences slāpēšana keramikas paraugos, pulverus presējot keramikās. Pētot augšūppārveidotās luminiscences spektru atšķirības dažādās atkarsēšanas temperatūrās, tika noteikts, ka slāpēšanas cēlonis nevar būt saistīts ar lantanīda jonu šķērsrelaksācijas efektivitātes izmaiņām fāzes pārejas rezultātā, bet arī šajā gadījumā to ietekmējuši pašvielas defekti.

Redzot, ka skābekļa vakancēm ir liela nozīme metālu oksīdos, bija nepieciešams veikt padziļinātu pašu skābekļa vakancu izpēti.

Izmantojot termoluminiscenci un pētot ar dažādām metodēm sintezētos paraugus, pirmo reizi eksperimentāli tika identificētas trīs un četrkārtīgi koordinētas, vienkārši un divkārši uzlādētas skābekļa vakances hafnijā.

Šie rezultāti ļaus turpmākajos pētījumos vieglāk un detalizētāk identificēt skābekļa vakances.

Visbeidzot, lai gan lantanīdi tiek plaši izmantoti kā luminiscentās zondes, veicot pētījumus par materiāliem, kuros tie tiek iekļauti, šo jonu iebūvēšanās īpašības nav pilnībā izpētītas. Tāpēc, pamatojoties uz zināšanām, kas iegūtas, pētot skābekļa vakances hafnija dioksīdā, tika parādīts, ka lantanīda jonu iekļaušana pamatmatricā specifiski rada trīskārtīgi koordinētas skābekļa vakances. Tika arī novērots, ka lantanīda joni mēdz iebūvēties matricā gan kā atsevišķi joni, gan pa pāriem, kas sniedz jaunu ieskatu lantanīda jonu uzvedībā metālu oksīdos.

6. TĒZES

Tēze 1: Retzemju jonu luminiscenci ZrO_2 vai HfO_2 nosaka skābekļa vakanču attālums un sadalījums, nevis fāzes pāreja no monoklīnās uz tetragonālo.

Tēze 2: Erbija jonu luminiscentās zondes ir efektīvs veids, kā novērot defektu veidošanās un fāzes pārejas procesus nanostrukturētās ZrO_2 keramikās saķepināšanas procesu laikā.

Tēze 3: Trīskārtīgi (VO_3^{1+} , VO_3^{2+}) un četrkārtīgi ($\text{VO}_4^{1+} + \text{VO}_4^{2+}$) koordinētās skābekļa vakances monoklīnā HfO_2 var identificēt, izmantojot termoluminiscenci.

Tēze 4: Monoklīnā HfO_2 , Eu^{3+} joni iebūvējas atsevišķi, kā arī pāros, radot VO_3^{2+} un VO_3^{1+} skābekļa vakances.

7.KONFERENČU UN PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

7.1 Publikācijas, kas saistītas ar darbu

Tēze 1:

1. Smits, K., Olsteins, D., Zolotarjovs, A., **Laganovska, K.**, Millers, D., Ignatans, R., Grabis, J. *Doped zirconia phase and luminescence dependence on the nature of charge compensation* (2017) Scientific Reports, 7, art. no. 44453.
2. **Laganovska, K.**, Bite, I., Zolotarjovs, A., Smits, K. *Niobium enhanced europium ion luminescence in hafnia nanocrystals* (2018) Journal of Luminescence, 203, pp. 358-363.

Tēze 2:

3. **Laganovska, K.**, Olsteins, D., Smits, K., Bite, I., Bikse, L. *Formation of translucent nanostructured zirconia ceramics* (2021) Journal of the European Ceramic Society, 41 (13), pp. 6641-6648.

Tēze 3:

4. **Laganovska, K.**, Bite, I., Zolotarjovs, A., Einbergs, E., Vitola, V., Dile, M., Smits, K. *Thermostimulated luminescence analysis of oxygen vacancies in HfO₂ nanoparticles* (2023) Materials Research Bulletin, 167, art. no. 112409.

Tēze 4:

1. Smits, K., Olsteins, D., Zolotarjovs, A., **Laganovska, K.**, Millers, D., Ignatans, R., Grabis, J. *Doped zirconia phase and luminescence*

dependence on the nature of charge compensation (2017) Scientific Reports, 7, art. no. 44453.

5. **Laganovska, K.**, I. Bite, A. Zolotarjovs, E. Einbergs, V. Vitola, and M. Dile. *Eu³⁺ ion incorporation in hafnia* – under review in Materials Research Bulletin

7.2 Citas publikācijas

(kopā: 15 publikācijas, h-indeks: 7)

- Bite, I., **Laganovska, K.**, Vanags, E., Vitola, V. *Synthesis and characterization of translucent hafnia ceramics* (2023) *Materialia*, 32, art. no. 101887.
- Kuzmin, A., Pudza, I., Dile, M., **Laganovska, K.**, Zolotarjovs, A. *Examining the Effect of Cu and Mn Dopants on the Structure of Zinc Blende ZnS Nanopowders* (2023) *Materials*, 16 (17), art. no. 5825
- Dile, M., **Laganovska, K.**, Zolotarjovs, A., Bite, I., Vanags, E., Kuzmin, A., Pudza, I., Smits, K. *The effect of surfactants and precursors on the structure and properties of ZnS:Cu nanocrystalline particles*, (2023) *Nano-Structures and Nano-Objects*, 35, art. no. 101023.
- Kuzmin, A., Dile, M., **Laganovska, K.**, Zolotarjovs, A. *Microwave-assisted synthesis and characterization of undoped and manganese doped zinc sulfide nanoparticles* (2022) *Materials Chemistry and Physics*, 290, art. no. 126583.
- Vitola, V., **Laganovska, K.**, Bite, I., Einbergs, E., Millers, D. *The role of boric acid in optical information storage properties in Eu doped BaSi₂O₅* (2022) *Journal of Luminescence*, 243, art. no. 118682, . Cited 1 time.
- **Laganovska, K.**, Olsteins, D., Smits, K., Bite, I., Bikse, L. *Formation of translucent nanostructured zirconia ceramics* (2021) *Journal of the European Ceramic Society*, 41 (13), pp. 6641-6648. Cited 2 times.
- Einbergs, E., Zolotarjovs, A., Bite, I., Cipa, J., Vitola, V., **Laganovska, K.**, Trinkler, L. *Re-Evaluation of Chromium Doped Alumina for Dosimetric Applications* (2021) *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 58 (1), pp. 15-22. Cited 1 time.

- Vitola, V., Bite, I., Millers, D., Zolotarjovs, A., **Laganovska, K.**, Smits, K., Spustaka, A. *The boron effect on low temperature luminescence of SrAl₂O₄:Eu, Dy* (2020) *Ceramics International*, 46 (16), pp. 26377-26381. Cited 9 times.
- Karitans, V., **Laganovska, K.**, Kundzins, K. *Phase retrieval of a Kolmogorov phase screen from very sparse data using four binary masks* (2020) *Applied Optics*, 59 (27), pp. 8362-8369.
- **Laganovska, K.**, Zolotarjovs, A., Vázquez, M., Mc Donnell, K., Liepins, J., Ben-Yoav, H., Karitans, V., Smits, K. *Portable low-cost open-source wireless spectrophotometer for fast and reliable measurements* (2020) *HardwareX*, 7, art. no. e00108. Cited 29 times.
- Einbergs, E., Zolotarjovs, A., Bite, I., **Laganovska, K.**, Auzins, K., Smits, K., Trinkler, L. *Usability of Cr-doped alumina in dosimetry* (2019) *Ceramics*, 2 (3), pp. 525-535. Cited 5 times.
- Zolotarjovs, A., Smits, K., **Laganovska, K.**, Bite, I., Grigorjeva, L., Auzins, K., Millers, D., Skuja, L. *Thermostimulated luminescence of plasma electrolytic oxidation coatings on 6082 aluminium surface* (2019) *Radiation Measurements*, 124, pp. 29-34. Cited 6 times.
- Auzins, K., Zolotarjovs, A., Bite, I., **Laganovska, K.**, Vitola, V., Smits, K., Millers, D. *Production of Phosphorescent Coatings on 6082 Aluminum Using Sr0.95Eu0.02Dy0.03Al2O4- Powder and Plasma Electrolytic Oxidation* (2019) *Coatings*, 9 (12), art. no. 865, . Cited 3 times.
- Bite, I., Kriekē, G., Zolotarjovs, A., **Laganovska, K.**, Liepina, V., Smits, K., Auzins, K., Grigorjeva, L., Millers, D., Skuja, L. *Novel method of phosphorescent strontium aluminate coating preparation on aluminum* (2018) *Materials and Design*, 160, pp. 794-802. Cited 32 times.
- Gavrilović, T., **Laganovska, K.**, Zolotarjovs, A., Smits, K., Jovanović, D.J., Dramićanin, M.D. *High resolution luminescence spectroscopy and*

thermoluminescence of different size LaPO₄:Eu³⁺ nanoparticles (2018)
Optical Materials, 82, pp. 39-46. Cited 3 times.

7.3 Konferences

- E-MRS 2023 Fall Laganovska K., Bite I., Zolotarjovs A., Smits K. "Thermally stimulated luminescence analysis of oxygen vacancies in HfO₂ nanoparticles", Warsaw, Poland, 2023
- Advanced Materials and Technologies Laganovska K., Bite I., Smits K. "Study of Defects in Hafnia via Luminescent Properties", Palanga, Lithuania, 2020
- Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation K.Laganovska, K.Smits, I.Bite, A.Zolotarjovs, "Defect reduction and europium ion luminescence enhancement in hafnia nanocrystals", Prāga, Čehija, 2017
- Advanced Materials and Technologies K. Laganovska, E.Einbergs, I. Bite, K. Smits, "Terbium Ion Luminescence in Zirconia Single Crystals and Nanocrystals", Palanga, Lietuva, 2017
- Functional Materials and Nanotechnologies K.Laganovska, I.Bite, K.Smits., "Optical properties of HfO₂ and HfO₂:Eu³⁺ synthesized by various methods", Rīga, Latvija, 2017
- University of Latvia, Institute of Solid State Physics, 34. scientific conference K.Laganovska, I.Bite, K.Smits, "Niobium enhanced europium ion luminescence in hafnia nanocrystals", Rīga, Latvija, 2017

8. PATEICĪBAS

Autors sirsnīgi pateicas darba zinātniskajam vadītājam Dr.Phys. Krišjānim Šmitam, kā arī Optisko materiālu laboratorijas vadītājam Aleksejam Zolotarjovam. Ne mazāk svarīgs ir bijis lieliskais zinātniskais un emocionālais atbalsts no kolēģēm MSc.Chem. Ivitas Bites un Dr.Phys. Virginijas Vītolas.

Paldies arī ģimenei, draugiem, sunčiem un citam saņemtajam morālajam atbalstam.

Palīdzība no citām laboratorijām, kā arī LU CFI darbiniekiem kopumā arī tiek augsti novērtēta.

Papildus, autors izsaka pateicību Latvijas Universitātes Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātei par atbalstu studijās un pētniecībā.

Šo pētījumu daļēji finansiāli atbalstījis ERAF projekts Nr. 1.1.1.1/21/A/055.

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts ir saņēmis finansējumu no Eiropas Savienības Horizon 2020 Framework Programmas H2020-WIDESPREAD-01-2016-2017-TeamingPhase2 ar grantu Nr. 739508, projektā CAMART².



LATVIJAS UNIVERSITĀTES
CIETVIELU FIZIKAS INSTITŪTS
INSTITUTE OF SOLID STATE PHYSICS
UNIVERSITY OF LATVIA

9. ATSAUCES

- Aleksanyan, E., Kirm, M., Feldbach, E., & Harutyunyan, V. (2016). Identification of f⁺ centers in hafnia and zirconia nanopowders. *Radiat. Meas.*, *90*, 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.01.001>
- Alzyab, B., Perry, C. H., & Ingel, R. P. (1987). High-pressure phase transitions in zirconia and yttria-doped zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, *70*(10), 760–765. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04876.x>
- Binnemans, K., & Görrler-Walrand, C. (1996). Application of the eu³⁺ ion for site symmetry determination [Cited By :177]. *Journal of Rare Earths*, *14*(3), 179–180.
- Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.*, *295*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
- Böscke, T. S., Müller, J., Bräuhaus, D., Schröder, U., & Böttger, U. (2011). Ferroelectricity in hafnium oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, *99*(10), 102903. <https://doi.org/10.1063/1.3634052>
- Chau, R., Datta, S., Doczy, M., Doyle, B., Kavalieros, J., & Metz, M. (2004). High- κ /metal-gate stack and its MOSFET characteristics. *IEEE Electron Device Lett.*, *25*(6), 408–410.
- Chen, R., & Winer, S. A. A. (1970). Effects of various heating rates on glow curves. *J. Appl. Phys.*, *41*(13), 5227–5232. <https://doi.org/10.1063/1.1658652>
- Chimata, R., Shin, H., Benali, A., & Heinonen, O. (2019). Defect energetics of cubic hafnia from quantum monte carlo simulations. *Phys. Rev. Materials*, *3*(7), 075005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.075005>
- Ćirić, A., Aleksić, J., Barudžija, T., Antić, Ž., Đorđević, V., Medić, M., Periša, J., Zeković, I., Mitrić, M., & Dramićanin, M. D. (2020). Comparison of three ratiometric temperature readings from the

- Er³⁺ upconversion emission. *Nanomaterials*, *10*(4), 1–10. <https://doi.org/10.3390/nano10040627>
- Fabris, S., Paxton, A. T., & Finnis, M. W. (2002). A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia*, *50*(20), 5171–5178. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00385-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00385-3)
- Foster, A. S., Lopez Gejo, F., Shluger, A. L., & Nieminen, R. M. (2002). Vacancy and interstitial defects in hafnia. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, *65*(17), 174117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.174117>
- Foster, A. S., Sulimov, V. B., Lopez Gejo, F., Shluger, A. L., & Nieminen, R. M. (2001). Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, *64*(22), 224108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.224108>
- Franta, D., Ohlídal, I., Nečas, D., Vižd'a, F., Čaha, O., Hason, M., & Pokorný, P. (2011). Optical characterization of HfO₂ thin films. *Thin Solid Films*, *519*(18), 6085–6091. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.128>
- Garvie, R. C. (1978). Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *Journal of Physical Chemistry*, *82*(2), 218–224. <https://doi.org/10.1021/j100491a016>
- Garvie, R. C. (1965). The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *The Journal of Physical Chemistry*, *69*(4), 1238–1243. <https://doi.org/10.1021/j100888a024>
- Gavartin, J. L., Muñoz Ramo, D., Shluger, A. L., Bersuker, G., & Lee, B. H. (2006). Negative oxygen vacancies in HfO₂ as charge traps in high-k stacks. *Appl. Phys. Lett.*, *89*(8), 082908. <https://doi.org/10.1063/1.2236466>
- Gavartin, J. L., Shluger, A. L., Foster, A. S., & Bersuker, G. I. (2005). The role of nitrogen-related defects in high-k dielectric oxides: Density-functional studies. *J. Appl. Phys.*, *97*(5), 053704. <https://doi.org/10.1063/1.1854210>

- Gritsenko, V. A., Islamov, D. R., Perevalov, T. V., Aliev, V. S., Yelisseyev, A. P., Lomonova, E. E., Pustovarov, V. A., & Chin, A. (2016). Oxygen vacancy in hafnia as a blue luminescence center and a trap of charge carriers. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, *120*(36), 19980–19986. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05457>
- Huang A.P., C. P. K., Yang Z.C. (2010). Hafnium-based high-k gate dielectrics. *Advances in Solid State Circuit Technologies*.
- Jiang, H., Gomez-Abal, R. I., Rinke, P., & Scheffler, M. (2010). Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the *GW* perspective. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, *81*(8), 085119.
- Kaichev, V. V., Ivanova, E. V., Zamoryanskaya, M. V., Smirnova, T. P., Yakovkina, L. V., & Gritsenko, V. A. (2013). XPS and cathodoluminescence studies of HfO_2 , Sc_2O_3 and $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ films. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, *64*(1), 10302. <https://doi.org/10.1051/epjap/2013130005>
- Kiisk, V., Lange, S., Utt, K., Tätte, T., Mändar, H., & Sildos, I. (2010). Photoluminescence of sol-gel-prepared hafnia. *Physica B Condens. Matter*, *405*(2), 758–762. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.09.101>
- Kiisk, V., Puust, L., Mandar, H., Ritslaid, P., Rahn, M., Bite, I., Jankovica, D., Sildos, I., & Jaaniso, R. (2017). Phase stability and oxygen-sensitive photoluminescence of $\text{ZrO}_2\text{:Eu,Nb}$ nanopowders. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.090>
- Kiisk, V., Puust, L., Mändar, H., Ritslaid, P., Rähn, M., Bite, I., Jankovica, D., Sildos, I., & Jaaniso, R. (2018). Phase stability and oxygen-sensitive photoluminescence of $\text{ZrO}_2\text{:Eu,Nb}$ nanopowders. *Mater. Chem. Phys.*, *214*, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.090>
- Kirm, M., Aarik, J., Jürgens, M., & Sildos, I. (2005). Thin films of HfO_2 and ZrO_2 as potential scintillators. *Nucl. Instrum. Methods Phys.*

- Res. A*, 537(1), 251–255. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.08.020>
- Kong, M., Li, B., Guo, C., Zeng, P., Wei, M., & He, W. (2019). The optical absorption and photoluminescence characteristics of evaporated and IAD HfO₂ thin films. *Coat. World*, 9(5), 307. <https://doi.org/10.3390/coatings9050307>
- Laganovska, K., Bite, I., Zolotarjovs, A., & Smits, K. (2018). Niobium enhanced europium ion luminescence in hafnia nanocrystals. *J. Lumin.*, 203, 358–363. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.069>
- Langford, J. I., & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- Liu, L. X., Ma, Z. W., Xie, Y. Z., Su, Y. R., Zhao, H. T., Zhou, M., Zhou, J. Y., Li, J., & Xie, E. Q. (2010). Photoluminescence of rare earth³⁺ doped uniaxially aligned HfO₂ nanotubes prepared by sputtering with electrospun polyvinylpyrrolidone nanofibers as templates. *J. Appl. Phys.*, 107(2), 024309. <https://doi.org/10.1063/1.3290974>
- Manikantan, J., Ramalingam, H. B., Shekar, B. C., Murugan, B., Kumar, R. R., & Santhoshi, J. S. (2017). Physical and optical properties of HfO₂ NPs – synthesis and characterization in finding its feasibility in opto-electronic devices. *Adv. Powder Technol.*, 28(7), 1636–1646. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.03.022>
- McKeever, S. W. S. (1983, July). *Thermoluminescence of solids* McKeever. Cambridge University Press.
- Meng, J., Jiang, D. Y., & Li, Q. (2010). Luminescent properties of Eu³⁺-doped HfO₂ powders prepared by combustion. *Key Eng. Mater.*, 434-435, 805–807.
- Moore, G. E. (1975). Progress in digital integrated electronics. *Electron Devices Meeting*.

- Muñoz Ramo, D., Gavartin, J. L., Shluger, A. L., & Bersuker, G. (2007). Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO₂ calculated with periodic and embedded cluster density functional theory. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, *75*(20), 205336. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205336>
- Muñoz Ramo, D., Shluger, A. L., Gavartin, J. L., & Bersuker, G. (2007). Theoretical prediction of intrinsic self-trapping of electrons and holes in monoclinic HfO₂. *Phys. Rev. Lett.*, *99*(15), 155504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.155504>
- Papernov, S., Brunsman, M. D., Oliver, J. B., Hoffman, B. N., Kozlov, A. A., Demos, S. G., Shvydky, A., Cavalcante, F. H. M., Yang, L., Menoni, C. S., Roshanzadeh, B., Boyd, S. T. P., Emmert, L. A., & Rudolph, W. (2018). Optical properties of oxygen vacancies in HfO₂ thin films studied by absorption and luminescence spectroscopy. *Opt. Express*, *26*(13), 17608–17623. <https://doi.org/10.1364/OE.26.017608>
- Patra, A., Friend, C. S., Kapoor, R., & Prasad, P. N. (2002). Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, *106*(8), 1909–1912. <https://doi.org/10.1021/jp013576z>
- Perevalov, T. V., Aliev, V. S., Gritsenko, V. A., Saraev, A. A., & Kaichev, V. V. (2013). Electronic structure of oxygen vacancies in hafnium oxide. *Microelectron. Eng.*, *109*, 21–23. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.03.005>
- Perevalov, T. V., Aliev, V. S., Gritsenko, V. A., Saraev, A. A., Kaichev, V. V., Ivanova, E. V., & Zamoryanskaya, M. V. (2014). The origin of 2.7 eV luminescence and 5.2 eV excitation band in hafnium oxide. *Appl. Phys. Lett.*, *104*(7), 071904. <https://doi.org/10.1063/1.4865259>
- Petrik, N. G., Taylor, D. P., & Orlando, T. M. (1999). Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals. *J. Appl. Phys.*, *85*(9), 6770–6776. <https://doi.org/10.1063/1.370192>

- Puust, L., Kiisk, V., Eltermann, M., Mändar, H., Saar, R., Lange, S., Sildos, I., Dolgov, L., Matisen, L., & Jaaniso, R. (2017). Effect of ambient oxygen on the photoluminescence of sol-gel-derived nanocrystalline $\text{zrO}_2:\text{eu,nb}$. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *50*(21), 215303.
- Rajnak, K., & Wybourne, B. G. (1964). Configuration interaction in crystal field theory. *J. Chem. Phys.*, *41*(2), 565–569. <https://doi.org/10.1063/1.1725909>
- Robert Hull, Jürgen Parisi, R. M. Osgood, Hans Warlimont, Guokui Liu, Bernard Jacquier (Ed.). (n.d.). *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/3-540-28209-2>
- Robertson, J., Xiong, K., & Clark, S. J. (2006). Band gaps and defect levels in functional oxides. *Proceedings of the Fourth International Symposium on Transparent Oxide Thin Film for Electronics and Optics (TOEO-4)*, *496*(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.175>
- Rosenblatt, G. H., Rowe, M. W., Williams, G. P., Jr, Williams, R. T., & Chen, Y. (1989). Luminescence of F and f+ centers in magnesium oxide. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, *39*(14), 10309–10318. <https://doi.org/10.1103/physrevb.39.10309>
- Shilov, A. O., Savchenko, S. S., Vokhmintsev, A. S., Gritsenko, V. A., & Weinstein, I. A. (2022). Thermal quenching of self-trapped exciton luminescence in nanostructured hafnia. *J. Lumin.*, *247*, 118908. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118908>
- Smits, K., Sarakovskis, A., Grigorjeva, L., Millers, D., & Grabis, J. (2014). The role of nb in intensity increase of er ion upconversion luminescence in zirconia. *J. Appl. Phys.*, *115*(21), 213520. <https://doi.org/10.1063/1.4882262>
- Smits, K., Grigorjeva, L., Millers, D., Sarakovskis, A., Opalinska, A., Fiedelus, J. D., & Lojkowski, W. (2010). Europium doped zirconia

- luminescence. *Opt. Mater.*, *32*(8), 827–831. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.03.002>
- Smits, K., Jankovica, D., Sarakovskis, A., & Millers, D. (2013). Up-conversion luminescence dependence on structure in zirconia nanocrystals. *Opt. Mater.*, *35*(3), 462–466. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.038>
- Smits, K., Olsteins, D., Zolotarjovs, A., Laganovska, K., Millers, D., Ignatans, R., & Grabis, J. (2017). Doped zirconia phase and luminescence dependence on the nature of charge compensation. *Sci. Rep.*, *7*, 44453. <https://doi.org/10.1038/srep44453>
- Srdić, V., Winterer, M., & Hahn, H. (2000). Sintering behavior of nanocrystalline zirconia prepared by chemical vapor synthesis [cited By 111]. *Journal of the American Ceramic Society*, *83*(4), 729–736. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01266.x>
- Tamrakar, R. K., Bisen, D. P., & Upadhyay, K. (2015). Photoluminescence behavior of ZrO_2 : Eu^{3+} with variable concentration of eu^{3+} doped phosphor. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *8*(1), 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.10.004>
- Torchynska, T., El Filali, B., Khomenkova, L., Portier, X., & Gourbilleau, F. (2019). Phase transformation and light emission in Er-doped Si-rich HfO_2 films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *37*(3), 031503. <https://doi.org/10.1116/1.5085143>
- Villa, I., Lauria, A., Moretti, F., Fasoli, M., Dujardin, C., Niederberger, M., & Vedda, A. (2018). Radio-luminescence spectral features and fast emission in hafnium dioxide nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *20*(23), 15907–15915. <https://doi.org/10.1039/C8CP01230J>
- Villa, I., Vedda, A., Fasoli, M., Lorenzi, R., Kränzlin, N., Rechberger, F., Ilari, G., Primc, D., Hattendorf, B., Heiligtag, F. J., Niederberger, M., & Lauria, A. (2016). Size-Dependent luminescence in HfO_2 nanocrystals: Toward white emission from intrinsic surface defects.

- Chem. Mater.*, 28(10), 3245–3253. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03811>
- Vitola, V., Bite, I., Millers, D., Zolotarjovs, A., Laganovska, K., Smits, K., & Spustaka, A. (2020). The boron effect on low temperature luminescence of SrAl₂O₄:Eu, dy. *Ceram. Int.*, 46(16, Part B), 26377–26381. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.208>
- Wang, B., Wang, M., Duan, F., Ren, J., Li, Y., & Zhou, T. (2016). First principles study of defects in high-k hfo₂. *Superlattices Microstruct.*, 99, 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.05.001>
- Xiong, K., & Robertson, J. (2005). Point defects in HfO₂ high K gate oxide. *Microelectron. Eng.*, 80, 408–411. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.04.098>
- Yamashita, I., Kudo, M., & Tsukuma, K. (2012). Development of highly transparent zirconia ceramics. *Tosoh Res. Tech. Review*, 56, 11–16.
- Zhao, X., & Vanderbilt, D. (2002). First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 65(23), 233106.
- Zheng, J. X., Ceder, G., Maxisch, T., Chim, W. K., & Choi, W. K. (2007). First-principles study of native point defects in hafnia and zirconia. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 75(10), 104112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104112>