

# Polikristályos szcintillátor anyagok előállítása és vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés

**Laczai Nikoletta**

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Kémia Doktori Iskola

*Iskolavezető: Dr. Császár Attila, egyetemi tanár, D.Sc.*

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

*Programvezető: Dr. Kiss Éva, egyetemi tanár, D.Sc.*



**Témavezető: Dr. Bencs László**

tudományos főmunkatárs, Ph.D.

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

2016

# Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	2
Rövidítések jegyzéke .....	4
1. Bevezetés és célkitűzések.....	7
2. Irodalmi áttekintés .....	10
2.1 Szcintillációs detektorok .....	10
2.2. Cériummal ( $Ce^{3+}$ ) adalékolt szervesetlen szcintillátor anyagok .....	12
2.3. $Y_2O_3-SiO_2$ és $Lu_2O_3-SiO_2$ rendszerben előforduló fázisok .....	14
2.4. YSO, LSO és LYSO kristályok jellemzése .....	19
2.4.1. Szerkezeti tulajdonságok .....	19
2.4.2. Raman-spektroszkópiai tulajdonságok .....	24
2.4.3. Lumineszcencia tulajdonságok.....	28
2.4.4. Előállítási módszerek .....	30
2.5. YSO minták Li és Na tartalmának elemanalitikai vizsgálata .....	34
3. Kísérleti rész .....	39
3.1. Mintakészítés .....	39
3.1.1. Különböző adalékanyag-tartalmú YSO:Ce minták.....	39
3.1.2. Különböző $Ce^{3+}$ - és $Y^{3+}$ -tartalmú YSO és LYSO minták.....	41
3.2. Alkalmazott mérőberendezések .....	42
3.2.1. Termoanalitika .....	42
3.2.2. Röntgen-pordiffrakció (XRD) .....	43
3.2.3. Raman-spektroszkópia .....	44
3.2.4. Szilárdmintás HR-CS-GFAAS .....	44
3.2.4.1. Felhasznált anyagok .....	47
3.2.4.2. Nemzetközi hitelesített referencia anyagok elemzése .....	47
3.2.5. HR-CS-FAAS mérési körülmények .....	48
3.2.6. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM).....	49
3.2.7. Fotolumineszcencia mérés.....	49
4. Eredmények és kiértékelésük .....	51
4.1. Előállítási eljárás optimalizálása .....	51

4.1.1.	Raman-spektroszkópia .....	51
4.1.2.	Röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok .....	56
4.1.3.	Fotolumineszcencia mérések.....	59
4.1.4.	Termoanalitikai vizsgálatok.....	64
4.1.5.	Morfológiai vizsgálatok .....	65
4.1.6.	Összegzés .....	69
4.2.	SS-HR-CS-GFAAS módszerek kidolgozása YSO minták Li és Na tartalmának meghatározására .....	71
4.2.1.	Mintamennyiség optimalizálás és elemzővonal választása szilárdmintás elemzéshez .....	71
4.2.2.	Grafitkemence hevítési program optimalizálása .....	71
4.2.3.	Atomizációs tranziensek .....	73
4.2.4.	Módosítóbevonatok hatása .....	78
4.2.5.	Kalibráció és elemzési eredmények .....	78
4.3.	Fotolumineszcencia tulajdonságok vizsgálata.....	83
4.3.1.	Különböző Ce <sup>3+</sup> -tartalmú YSO minták .....	83
4.3.2.	Különböző Y <sup>3+</sup> - és Ce <sup>3+</sup> -tartalmú LYSO minták .....	89
5.	Doktori értekezés tézisei .....	96
6.	Összefoglalás .....	98
7.	Summary .....	101
	Köszönetnyilvánítás .....	104
	Saját közleményeim .....	105
	IRODALOMJEGYZÉK.....	

**A dolgozatban használt, nemzetközileg elfogadott szakkifejezések rövidítéseinek magyarázata angolul és magyarul**

AA:	atomic absorption atomabszorpció
AAS:	atomic absorption spectrometry atomabszorpciós spektrometria
BG:	background absorbance háttérabszorbancia
CCD:	charge coupled device töltés-csatolt fotodetektor
CRM:	certified reference material hitelesített referencia anyag
DTA:	differential thermoanalytical methods differenciális termoanalitikai módszerek
ETV-ICP-MS:	electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry elektrotermikus elpárologtatóval kapcsolt induktív csatolású plazma tömegspektrometria
FAAS:	flame atomic absorption spectrometry lángatomabszorpciós spektrometria
FTIR:	Fourier-transform infrared spectroscopy Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GFAAS:	graphite furnace atomic absorption spectrometry grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria

HR-CS-AAS:	high-resolution continuum source AAS nagyfelbontású, folytonos színeképű fényforrást alkalmazó AAS
HR-CS-GFAAS:	high resolution continuum source GFAAS nagyfelbontású, folytonos színeképű fényforrást alkalmazó GFAAS
JCPDS:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1978-ban átnevezve ICDD: International Centre for Diffraction Data) Nemzetközi röntgen-pordiffrakciós referencia-adatbázis
LDA:	liquid dosing accessory folyadék adagoló egység
LOD:	limit of detection kimutatási határ
LPS:	lutetium pyrosilicate ( $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) lutécium-piroszilikát
LSO:	lutetium orthosilicate ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ) lutécium-ortoszilikát
NBO:	non-silicon bonded oxygen ion nem szilíciumhoz kötődő oxigén atom
PL:	photoluminescence fotolumineszcencia
PMT:	photomultiplier tube fotoelektron-sokszorozó
RT:	room temperature szobahőmérséklet

SEM:	scanning electron microscope pásztázó elektronmikroszkóp
SS-GFAAS:	solid sampling GFAAS szilárdmintás GFAAS
THGA:	transversely heated graphite atomizer keresztfűtésű (oldalain fűtött) grafitkemence
XRD:	X-ray powder diffraction röntgen-pordiffraktométer
YPS:	yttrium pyrosilicate ( $Y_2Si_2O_7$ ) ittrium-piroszilikát
YSO:	yttrium oxyorthosilicate ( $Y_2SiO_5$ ) ittrium-oxiortoszilikát

## 1. Bevezetés és célkitűzések

A szcintillációs detektorok a legrégebb nukleáris detektortípusok közé tartoznak. Működési elvük az, hogy anyagukban fényvillanások keletkeznek elektromágneses, vagy részecskesugárzás hatására. Ezt a jelenséget szcintillációnak nevezzük. A szcintillációs detektorok fontos tulajdonsága, hogy az ionizáló részecskék energiájával arányos a felvillanás intenzitása, tehát kvantitatív spektroszkópiai célra is felhasználhatók. A sugárzásnak fényenergiává való átalakítása közvetlenül valósul meg gyors töltött részecskék (pl. protonok,  $\alpha$ -részecskék és elektronok) esetében. Az elektromosan semleges fotonokból álló  $\gamma$ -sugárzás hatására azonban közvetlenül nem keletkeznek detektálható fényjelek. Ezért a  $\gamma$ -sugárzás detektálása a különböző folyamatok során (fotoeffektus, Compton-szórás, párkeltés) az általa keltett elektronok révén lehetséges. Ezek a detektorok hagyományosan két fő részből állnak: az ionizáló sugárzás hatására fényvillanásokat produkáló szcintillátorból (ami lehet szilárd, folyadék, vagy gáz) és az optikailag csatolt, fényimpulzust elektromos jellé alakító/erősítő fotoelektron-sokszorozóból (photomultiplier, PMT), mely a fényimpulzus intenzitásával arányos nagyságú elektromos impulzust szolgáltat [1]. A szcintillációs detektorok jövőjét tekintve különválaszthatjuk magának a szcintillátor anyagának a kutatását, a fotoelektron-sokszorozó kiváltását más félvezető eszközökkel, a feldolgozó egység modernizálását, valamint újabb kiértékelő algoritmusok kifejlesztését. A szcintillációs detektorok felhasználási területe igen széles. Alkalmazzák őket elektromágneses kaloriméterekben, szinkrotronsugárzás detektálására, nukleáris és nagyenergiás fizikában, illetve orvosi képalkotó berendezésekben.

Az orvosi diagnosztikában egyre nagyobb teret kapnak a tomográfias (rétegvizsgálatokra alkalmas) módszerek, melyek a vizsgált objektumról térbeli információt hordozó képet alkotnak, ellentétben a csak vetületi képet előállító eljárásokkal (pl. gamma-kamera). A kutatásban és a diagnosztikában legfontosabb módszerek a CT (Computer Tomography), SPECT (Single Photon Emission Computed Tomography), és a PET (Pozitron Emission Tomography). Az orvosdiagnosztikai eszközök fejlődése a detektoraikra is kiterjedt. A berendezések érzékelő egységeit szcintillátor kristályokból felépülő, modulus rendszert alkotó detektorgyűrűk képezik. A modulok egymással szemközti párijai egymással koincidencia-kapcsolásban, együtt adják meg a tárgy-térfogatban a pozitronbomlás helyét. A modul egymással szoros közelségben álló kristálytűkből épül fel. Ezek anyaga állítja meg a pozitronbomlás eredményeként egymással ellentétes irányba szétsugárzó két 511 keV

energiájú  $\gamma$ -fotont. A kristálytűkben keletkező fényfelvillanásokat alakítja digitális jellé a rendszer, két pozícióérzékeny fotoelektron-sokszorozó cső segítségével. A detektor felbontása nagyban függ a kristálytűk méretétől (~néhány mm) és azok minél sűrűbb (több tízezer darab/modul) elhelyezkedésétől [2]. Az elmúlt évtizedben a szervetlen szcintillátorok fejlesztése a reneszánszát élte. A legelterjedtebb szcintillátor anyagok a különböző ritkaföldfém-oxiortoszilikátok, melyek közös jellemzője a  $\gamma$ -foton elnyelési hatáskeresztmetszetet kedvezően befolyásoló nagy atomsűrűség és a nagy rendszámú atomok jelenléte. A  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt lutécium alapú szcintillátor, - a lutécium-oxiortoszilikát ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , LSO), - manapság az egyik legjobb jellemzőkkel rendelkező detektoranyag [3]. Mivel a LSO egykristály növesztésének költségét jelentősen megemeli a kiindulási anyagok magas olvadáspontja (~2000 °C) és ára, ezért elterjedt az ittriumionnal részlegesen helyettesített lutécium-ittrium-oxiortoszilikát ( $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5$ , LYSO) kristály használata is. A LYSO tulajdonságait nagymértékben befolyásolja a kristályrács Lu/Y aránya. Gyakorlati tapasztalatok alapján  $x < 0,4$  értékig a LYSO is kiváló fényhozammal és kedvező lecsengési idővel rendelkezik.

Az ipari felhasználás által diktált költségcsökkentés további lehetséges módja a polikristályos formában előállított kerámia anyagok használata. Az oxiortoszilikátok előállítása a hagyományos szilárdfázisú reakcióval nehéz, mert szintézishőmérsékletük magas. Ezért a szakirodalom hidrotermális és szol-gél módszereket, folyadékfázisú szinterelést, valamint mechanokémiai eljárást ajánl preparatív célokra. Az eddig LSO, LYSO:Ce előállításával kapcsolatban megjelent tanulmányokban elsősorban alapkutatási feladatokat oldottak meg, nem pedig az ipar számára legmegfelelőbb technikákat dolgozták ki. Ezért munkám során arra törekedtem, hogy az ezekre az anyagokra jellemző jó tulajdonságok megtartása mellett költséghatékony előállítási módszert dolgozzak ki. Kutatásom célja orvosdiagnosztikai képalkotáshoz és nukleáris alkalmazásokhoz megfelelő, beágyazott polikristályos szcintillátor készítésére alkalmas fénypor, a  $\text{Ce}^{3+}$ -ionnal aktivált LYSO C2/c típusú fázisának előállítása volt, az eddig elterjedt, egykristályból megmunkálással nyert kristálytűkön alapuló technológiák helyettesítésére.

Mivel a kiindulási anyagok beszerzési ára igen magas, különösen a  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  esetében, így egy jól átgondolt munkamenettel optimalizálhatók, költségkímélővé tehetőek a módszerkidolgozás lépései. Az említett szempontokat szem előtt tartva, először a gazdarács, vagyis az ittrium-oxiortoszilikát ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , YSO) szobahőmérsékleten metastabil, magas hőmérsékletű C2/c típusú fázisát állítottam elő. Elsődleges feladatom az előkísérleteket követően, a kiválasztott előállítási módszer optimalizálása volt. Megvizsgáltam a különböző



hőkezelési programok alkalmasságát, másrészt különböző adalékanyagoknak (LiF,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (lítium-tetraborát, LTB),  $\text{LiBO}_3$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eutektikuma (~53,7 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$  tartalomnál), NaCl és NaF) és azok koncentrációjának a fázistisztaságra gyakorolt hatását. Következő lépésként tanulmányoztam az aktivátor adalék ( $\text{Ce}^{3+}$ ) koncentrációjának függvényében a lumineszcencia intenzitásában bekövetkező változásokat. Végül vizsgáltam a különböző  $\text{Y}^{3+}$ - és  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú LYSO ( $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5$ ) minták tulajdonságait.

A polikristályos kerámiák szintézisét gyakran segítik olvadékképző adalékanyag (elsősorban alkáli-halogenidek) kiindulási anyagokhoz adagolásával és magas hőkezelési hőmérséklet (>1200 °C) alkalmazásával, melyen az adalékanyagok szinte teljesen kipárolognak. Az adalékanyagokból a gazdarácsba beépülő  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  ionok pedig növelhetik a lumineszcencia intenzitást. Következésképpen, ezen komponensek pontos mennyiségének meghatározása kiemelten fontos az előállítási eljárás optimalizálása, illetve a kristályfizikai/kémiai információk értelmezése szempontjából. Mivel a polikristályos  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  minták kis mintamennyiségben készültek (~250 mg szarsonként) laboratóriumunkban, így a kémiai elemzéshez csupán néhány milligrammnyi minta állt rendelkezésre. Éppen ezért, nagy érzékenységgű és kellően szelektív elemanalitikai módszert kellett kidolgozni és alkalmazni. Az oldatos mintabevitelen alapuló technikák a szilárd (por) minta feltárásával/feloldásával járnak, amely műveletek magukban hordozzák - a használt vegyszerek és laborszerek általi - mintaszennyeződés esélyét, miközben a minta hígítása rontja a kimutatási képességet. A vázolt problémákra a szilárdmintás technikák nyújthatnak megoldást. Ezért a porított YSO:Ce minták adalékanyag (Li és Na) tartalmának pontos mennyiségi meghatározására szilárdmintás grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás módszereket dolgoztam ki és alkalmaztam. A preparatív kémiai eljárásoknál azok minden műveleti fázisában minősítettem a kapott köztitermékeket. A fázisátalakulásokat és kémiai reakciókat a hőmérséklet függvényében termoanalitikai mérésekkel követtem nyomon. A különböző munkafolyamatok után nyert termékek fázisazonosságát és fázistisztaságát röntgen-pordiffrakcióval és Raman-spektroszkópiával ellenőriztem, a kapott spektrumokat összevetve az irodalomban szereplőkkel, esetenként standardként használt porított egykristályok spektrumaival. A minták szemcseméretének, illetve morfológiájának tanulmányozására pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettünk. Az aktivátor ( $\text{Ce}^{3+}$ ) koncentrációjának a preparált polikristályos minták optikai tulajdonságára kifejtett hatását pedig fotolumineszcencia mérésekkel követtem nyomon.

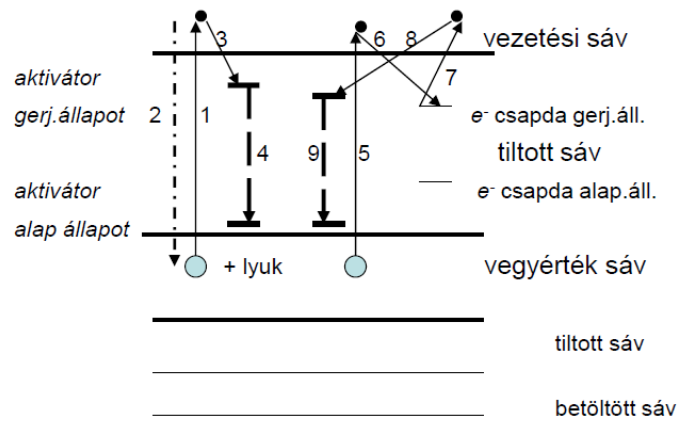
## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Szcintillációs detektorok

A szcintillátoroknak alapvetően két fő típusát különböztetjük meg. A lineáris és nagy fényhozamú, nagy sűrűségű, de viszonylag lassú szerves szcintillátorok  $\gamma$ -spektroszkópiai alkalmazásoknál, míg a kisebb fényhozamú, nem lineáris, de jóval gyorsabb szerves szcintillátorok  $\beta$ -spektroszkópiánál és gyors neutronok detektálásánál előnyösek.

A szerves szcintillátor kristályok átlátszó szigetelő anyagok, melyekben az ionizáló sugárzás gerjesztésének hatására elektronok jutnak a vegyértéksávból a vezetési sávba. A fénykibocsátásnak egy egyszerűsített (sematikus) leírása látható az 1. ábrán. A tiltott sáv szélessége nagyobb, mint 3 eV, ezért az ennek megfelelő energiájú fotonok elnyelődnek a kristályban. Ahhoz, hogy a keletkező foton kijusson a kristályból, szennyező (aktivátor) anyag beépítése szükséges. Megfelelő szennyezők ugyanis olyan módon perturbálhatják a kristály rácsszerkezetét, hogy lokálisan újabb energianívók jelennek meg a vezetési sáv alatt, valamint a vegyértéksáv fölött, így a tiltott sáv leszűkül. Ilyen esetben az elektron-lyuk párok a kristályban vándorolva könnyen egy ilyen szennyezőnél köthetnek ki, mert ez energetikailag kedvezőbb. Ezért a relaxáció során a tiltott sáv szélességénél kisebb energiájú foton bocsájtódik ki, melyre a kristály csak korlátozottan elnyelő, így az kijut a kristályból. Egy másik lehetséges folyamatban, az elektron-lyuk pár egy gyengén kötött rendszert, ún. excitont alkot. Ennek az energiaszintje szintén kisebb, mint a gerjesztési energia ( $E_g$ ), és bomlásakor látható fényt bocsájt ki (1. ábra). Tiszta kristályban excitonok csak alacsony hőmérsékleten jöhetnek létre, szobahőmérsékleten ehhez a folyamathoz aktivátorra van szükség.

- 1 - gerjesztés (pl. sugárzással);
  - 2 - relaxáció ( $> 3$  eV) kristály elnyeli;
  - 3 - beesés aktivátor nivóba;
  - 4 - relaxáció (látható fény);
  - 5 - gerjesztés;
  - 6 - beesés elektron csapdába;
  - 7 - elektron vissza a vezetési sávba (pl. term.gerj.);
  - 8 - beesés aktivátor nivóba;
  - 9 - relaxáció (késleltett látható fény)
- fény időbeli eloszlása: *utánvilágítási idő*, vagy  
fény lecsengési idő:  $\tau_u$ ;  
 $I = I_0 \exp(-t/\tau_u)$  ahol:  $I_0$  = fényintenzitás  $t = 0$  időnél



kioltás (quenching): az  $e^-$  olyan aktivátor nivóba esik, ahonnan nincs sugárzásos átmenet

### 1. ábra Sáv szerkezet szervesetlen szcintillációs kristályban és a szcintilláció kialakulása [4]

Besugárzás hatására egy ionizáló részecske  $10^{-9}$  s-on belül létrehozza az elektron-lyuk párokat, ezután azonban a fotonok kibocsátása a fenti folyamatokra jellemző, hosszabb időskálán történik. Ezért a fénykibocsátás intenzitásának időbeli alakulása ( $I(t)$ ) exponenciális függvénnyel írható le:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

ahol  $\tau$  a fényemisszió élettartama,  $I_0$  a kezdeti fény (emissziós) intenzitás ( $t=0$  s-nál), és  $t$  az idő. Előfordulhat, hogy az elektron-lyuk pár olyan állapotokba kerül (ún. elektroncsapda), amelyek között nincsen megengedett átmenet, így rekombináció nem jöhet létre. Az elektron-lyuk párok ilyen metastabil állapotokból a hőmozgás hatására bekövetkező kis gerjesztés után tudnak kikerülni, azaz így következik be a relaxáció. Ez bizonyos időbe telik, ezért az ilyen kristályokban egy sokkal lassabban bomló komponens is megjelenhet a fénykibocsátásban, amit utánvilágításnak ("afterglow") nevez a szakirodalom. Ezt okozhatják rácshibák, vagy nem kívánt szennyezők beépülése is [5, 6, 7].

## 2.2. Cériummal ( $\text{Ce}^{3+}$ ) adalékolt szervetlen szcintillátor anyagok

Számos szcintillátor anyagot fejlesztettek ki az utóbbi évtizedekben, azonban egyetlen anyag sem teljesíti egyidejűleg az összes kívánt kritériumot, ezért az alkalmazás célját figyelembe véve, a legfontosabb szempontok szerint kell kiválasztani a legalkalmasabb szcintillátort. A szcintillátoroknak felhasználási területük alapján más és más követelményeknek kell megfelelniük, a fényhozam, lecsengési idő, szcintillátor effektív rendszáma ( $Z_{\text{eff}}$ ), fényemisszió hullámhossza, robosztusság és a sugárzástűrés figyelembevételével. Nyilvánvaló, hogy egyéb jellemzőknek is megfelelőeknek kell lenni. Ilyenek az optikai áteresztőképesség, a kristály mérete, megmunkálhatósága, higroszkóposága, illetve az ára [7, 8].

Manapság PET berendezésekben a leggyakrabban használt szcintillátor anyag a bizmut-germanát ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , BGO). Ez a szcintillátor anyag azonban számos hátránnyal rendelkezik, például, - ahogy az a 1. táblázatból is kitűnik, - gyenge fénykihozatal (a  $\text{NaI}(\text{Tl})$ -nak csupán 15%-a), lassú lecsengési idő (300 ns), és hosszú utánvilágítási idő. Ezzel szemben a LYSO kristály kiváló fényhozamú és jó energiafelbontó-képességű. Emellett nagy sűrűségű anyag, amely gyors lecsengési idővel, megfelelő törésmutatóval és optimális emissziós hullámhosszal rendelkezik. Ahogy az 1. táblázatból is látszik, a LYSO gyorsabb és hatékonyabb az abszorbeált  $\gamma$ -sugárzás fénné való átalakításában, mint a BGO és a gadolínium-oxiortoszilikát ( $\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ , GSO) [9].

A cériummal ( $\text{Ce}^{3+}$ ) adalékolt ritkaföldfém (RE)-oxiortoszilikátokat ( $\text{RE}_2\text{SiO}_5$ ) nagy tudományos érdeklődés övezi, mint potenciális jelölteket katódlumineszcens, valamint szcintillátorokhoz alkalmas fényporok alkalmazási területen. Ezek a kristályok hatékony lumineszcenciát mutatnak a stabil és merev szilikát gazdarácsnak, valamint a  $\text{Ce}^{3+}$  sugárzási átmenetei ( $5d \rightarrow 4f$ ) révén elérhető, gyors és intenzív fénykibocsátásnak köszönhetően [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Ilyen  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt szilikátok, mint például a  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO), GSO, és  $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$  (YSO) jól teljesítik a  $\gamma$ -sugárzás észlelésére képes szcintillátorokra vonatkozó követelményeket, azaz nagy sűrűséggel, effektív rendszámmal, szcintillációs fényhozammal és gyors lecsengési idővel rendelkeznek. Különösen kiváló szcintillációs tulajdonságokat mutat a  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , amit az elmúlt években széles körben vizsgáltak [15, 17, 18, 19]. Előnyei, a nagy fényhozam, rövid szcintillációs lecsengés (40 ns) és a nagy sűrűség ( $7,4 \text{ g/cm}^3$ ), így ez az a kristály, amit manapság szcintillátorokban leginkább használnak. Egy olcsóbb izomorf anyagot, a  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt YSO-t szintén potenciális oxid-alapú fényporként jegyeznék, bár tulajdonságai (kisebb fényhozam, hosszabb szcintillációs

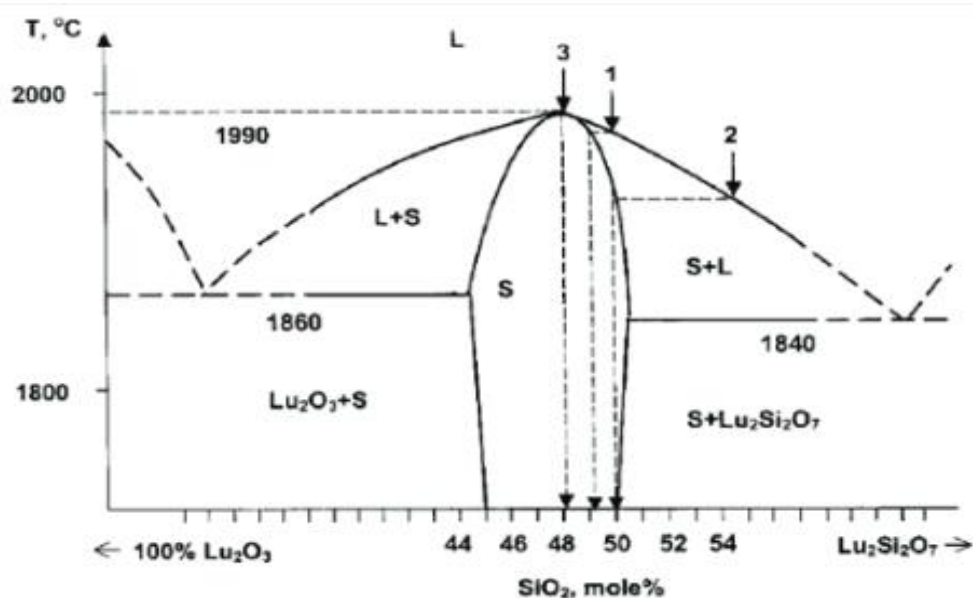
lecsengés, és kisebb sűrűség) gyengébbek, mint a Ce:LSO-nak [15, 20, 21, 22]. Ígéretesebb anyagnak bizonyult a LSO-YSO szilárd oldata, a cériummal adalékolt LYSO ( $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ). Utóbbi, - az  $x < 0,4$  koncentráció-tartományban, - hasonlóan jó fényhozammal és kristálysűrűséggel rendelkezik, bár egy kicsit hosszabb lecsengési idejű (50 ns), mint az LSO. A kristálynövesztési eljárás során a LYSO számtalan előnyét jegyezték fel. Először is a LYSO:Ce kissé alacsonyabb olvadáspontú (2150 °C helyett 2100 °C), kevesebb mennyiségű lutécium-oxid kiindulási anyagra van szükség, amely drágább, mint az ittrium-oxid, ezáltal csökken az előállítás költsége. Továbbá, kisebb viszkozitású az olvadéka, amely csökkenti a ritkaföldfém-oxid zárványok kialakulásának esélyét, így az ezekből a LYSO-ban kialakuló optikai szórás központok koncentrációja is lecsökken [17, 23, 24].

1. táblázat Napjainkban legelterjedtebb szcintillátor anyagok főbb tulajdonságai [9, 25, 26, 27, 28, 29, 30]

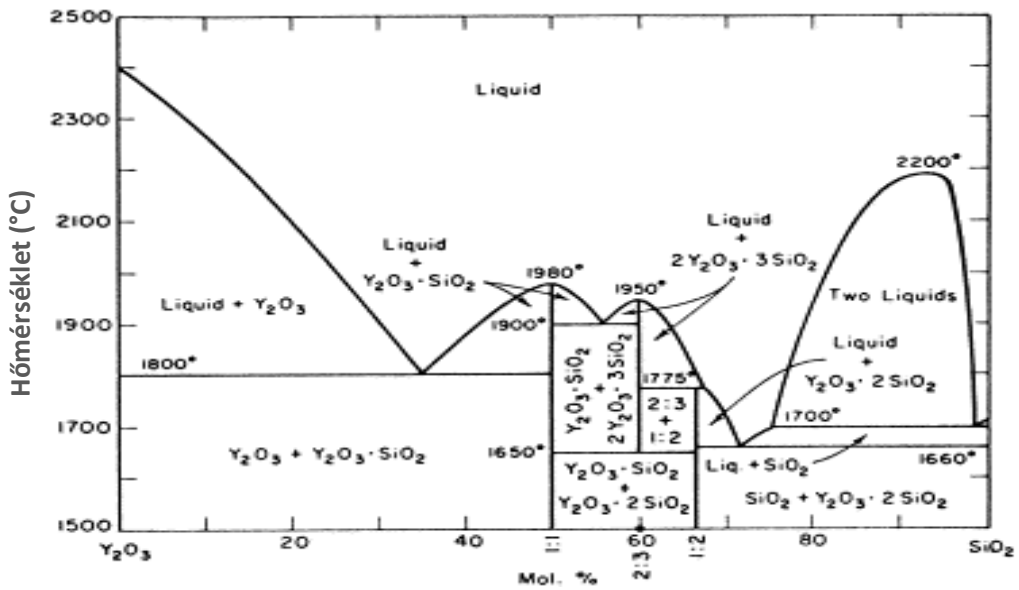
	$\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LYSO, X=0,2)	LPS:Ce	LSO:Ce	YSO:Ce	GSO:Ce	BGO
<b>Lecsengési idő (ns)</b>	41	38	40	70	60/600	60/300
<b>(Gyors/lassú arány)</b>					(7/1)	(1/10)
<b>Emisszió hullámhossza (nm)</b>	397	380	420	420	440	480
<b>Törésmutató (az emisszió maximumán)</b>	1,81	1,74	1,82	1,8	1,85	2,15
<b>Sűrűség (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	7,1	6,2	7,35	4,45	6,71	7,13
<b><math>Z_{\text{eff}}</math></b>	65	64	66	35	58	73
<b>Energia felbontás 662 keV (%)</b>	8,2	10	10,6	9,4	7,0	9,0
<b>Fényhozam (1000 ph/MeV)</b>	33	26	27	24	12,5	8,6

### 2.3. $Y_2O_3$ - $SiO_2$ és $Lu_2O_3$ - $SiO_2$ rendszerben előforduló fázisok

Az  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  és  $Lu_2O_3$ - $SiO_2$  rendszer fázisdiagramját és a fázisok közti kapcsolatok részletes leírását Toropov és Bondar "Phase Diagrams of Ceramics" című munkája tartalmazza [31] (2. és 3. ábra). A szerzők az 1:1, 2:3 és 1:2 molarányú  $Y_2O_3$ : $SiO_2$  összetételeket különböztették meg, melyek az  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  rendszerben 1980 °C-on, 1950 °C-on kongruensen, és 1775 °C-on inkongruensen olvadnak. A  $Lu_2O_3$ - $SiO_2$  rendszerben alacsonyabb hőmérsékleteken, 1950 °C-on, 1920 °C-on és 1855 °C-on kongruensen olvadnak. A minimum eutektikus hőmérsékletet 1660 °C-nál találták (újabb kutatások szerint 2150 °C [32]) 72 mol%  $SiO_2$ , 28 mol%  $Y_2O_3/Lu_2O_3$  összetételnél. Későbbi kutatások Toropov és Bondar eredményeivel egyetértésben az 1:1 és 1:2 összetétel létezését igazolták, valamint kiegészítették az  $Y_2Si_2O_7$  polimorfok kutatásaival; azonban a 2:3 összetétel létrejöttét cáfolták, melyet szerintük +1 és +2 oxidációfokú ionok stabilizálnak [38].



2. ábra  $Lu_2O_3$ - $SiO_2$  rendszer fázisdiagramja  
(az 1, 2, és 3 jelölésű nyilak az ortoszilikát létezési tartományait jelzik) [33]

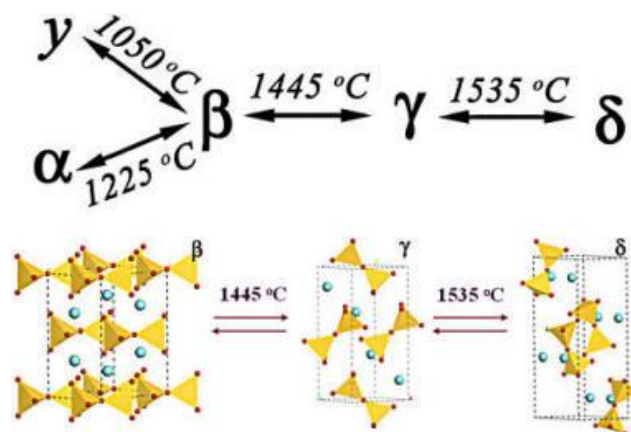


3. ábra Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> rendszer fázisdiagramja [34, 33]

Az Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> és Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> rendszerben előforduló fázisok a következők:

**a) Diszilikátok (piroszilikátok)**

A ritkaföldfém-diszilikátok (piroszilikátok, RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> arány: 1:2) a polimorfia tipikus példájául szolgálnak, melyet a ritkaföldfémek ionsugara és a szintézis hőmérséklete befolyásol [35, 36]. A szakirodalom összesen hétféle polimorf ittrium-diszilikát módosulatról számol be, nevezetesen az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$  és  $\eta$  [37, 38]]. Ezen formák a hőmérséklet 1225 °C-ról 1535 °C-ra növelésével a stabil  $\alpha$ -ból  $\beta$ -vá (1225°C), majd  $\gamma$ -vá (1445°C) és végül  $\delta$  fázissá (1535°C) rekonstruktív átalakulással jönnek létre (4. ábra) [37].



4. ábra Ittrium-diszilikátok polimorf átalakulásai [39]

Az  $\varepsilon$  formához hidrotermális úton juthatunk viszonylag alacsony hőmérsékleten (~365 °C) [40]. Az  $\eta$ - $Y_2Si_2O_7$  1350 °C-on és 6 GPa nyomáson stabil forma [37]. A polimorfok a polimerizáció mértékében, az  $[SiO_4]^{4-}$  tetraéder elhelyezkedésében, és/vagy az ittrium koordinációs számában térnek el egymástól. Az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  és  $\zeta$  fázisok a szoroszilikátok közé sorolhatóak, ahol két  $[SiO_4]^{4-}$  tetraéder összekapcsolódásával  $[Si_2O_7]^{6-}$  csoportok jönnek létre. Az  $\alpha$ - és  $\eta$ -formák az úgynevezett elszigetelt  $[SiO_4]^{4-}$  tetraédert és  $Si_3O_{10}$  trimereket is tartalmazó szilikátokhoz tartoznak. Koordinációs számuk 6 ( $\beta$  és  $\gamma$ ), 7 ( $\delta$  és  $\zeta$ ), vagy 8 ( $\alpha$  és  $\eta$  formákban) lehet [41].

A lutécium-piroszilikátok az alkalmazott szintézishőmérséklet függvényében kétféle szerkezetben kristályosodhatnak ki. Az  $\alpha$  (másnéven B) fázis alacsony hőmérsékleten (~1000 °C) stabil fázis, míg a  $\beta$  (másnéven C) fázis magas hőmérsékleten jelenik meg (1500 °C) [35, 36, 42]. Ez utóbbi monoklin, C2/m tércsoportú kristály [43]. Torzult hexagonális szerkezetűnek tekinthető, mely oxigénionokat tartalmazó, lutéciumionok alkotta oktaéderekből és szilíciumionok alkotta tetraéderekből tevődik össze. Ebben háromféle oxigént különböztethetünk meg: az első (O1) a lutéciumhoz nem kapcsolódó, két szilícium közti oxigén. A másik két oxigén (O2 és O3) a  $[Si_2O_7]^{6-}$  egység végoxigénjei és a lutécium környezetéhez tartoznak. A kristály csupán egy, - a lantanion adalékolás szempontjából fontos, - kristályhellyel rendelkezik [44, 45].

## Ásványi (nem tiszta/hidratált) piroszilikát formák:

### Thalenit

A thalenit természetesen megjelenő piroszilikát forma, melyről Ito és Johnson [38] bebizonyította, hogy 1050 °C-on  $\beta$ -piroszilikáttá ( $\beta$ - $Y_2Si_2O_7$ ) alakul, majd 1465 °C-nál továbbalakul  $\gamma$ -piroszilikáttá ( $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$ ). A kiindulási ásvány kémiai analízise során megállapították az 1:2  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  arányú hidratált ittrium-szilikát fázis  $Y_3Si_3O_{10}(OH)$ , azaz  $Y_2Si_2O_7 \cdot \frac{1}{3}H_2O$  szerkezetét, amely monoklin, tércsoportja  $P2_1/n$  [46].

### Ittrialit és y-fázis

Az ittrialit egy  $M_2Si_2O_7$  általános formulával leírható ásvány, ahol M túlnyomórészt ittriumot jelent, de tartalmazhat tóriumot, ritkaföldfémeket és +2-es oxidációfokú ionokat is. 1000 °C-on az  $y$ - $Y_2Si_2O_7$  diszilikát formát azonosították, 1200 °C-on pedig monoklin  $P2_1/m$  kristályszerkezetű  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$  keletkezik belőle. Az  $y$ -fázis ( $Y_6Si_6O_{21}$ ) legfontosabb jellemzője, hogy szennyezők jelenléte stabilizálja  $RY_5Si_6O_{21}$  formában; (ahol  $R = H^+, Na^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}$ , vagy  $Zr^{4+}$ ) [38].



## **z-fázis**

Valószínűleg a thalenit hidroxil csoportjának elvesztésével keletkező, 1030 °C-on stabil fázis (JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kártyaszáma: 21-1459), mely attól az  $Y_2Si_2O_7:H_2O$  arányban különbözik [46].

### **b) $2Y_2O_3:3SiO_2$ összetétel**

A szilícium-oxiapatit ( $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ ,  $(2,34Y_2O_3,3SiO_2)$  apatit) kikristályosodása kationhiányos hexagonális kristályrendszerben történik, tércsoportja  $P6_3/m$  [47]. Szerkezetére jellemző speciális tulajdonság, hogy rendelkezik nem szilíciumhoz kötődő ("szabad", non-bonded oxygen, NBO) oxigénatomokkal, melyek nem a tetragonális  $SiO_4$  szerkezethez tartoznak. Ez a szerkezet két különböző ittrium hellyel rendelkezik, melyek 9-es és 7-es koordinációs számúak. A nem szilíciumhoz kötődő oxigénatomok a hexagonális tengellyel párhuzamosan futó láncon a 7-es koordinációs számú ittrium atomok alkotta háromszög alakú üregbe illeszkednek (klasszikus apatit struktúrákban F és OH pozícióként ismert helyek). A kationhiányos apatit szerkezete rendkívül jól tűri a kation-anion szubsztitúciót, valamint a kation-/anionhiányt [48].

### **c) $1:1 RE_2O_3:SiO_2$ összetétel (ortoszilikátok)**

Mivel doktori munkám egyik fő célja X2-fázisú ortoszilikátok előállítása volt, így az YSO, LSO és LYSO szerkezeti, Raman-spektroszkópiai és lumineszcencia tulajdonságait, illetve a lehetséges előállítási módszereket külön alfejezetben foglaltam össze (2.4. alfejezet). A fentebb írtakat összefoglalva külön táblázatokkal szemléltetem, példaként az  $Y_2SiO_5$  előállítása során, az  $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$  porkeverék esetében a különböző hőkezelési hőmérsékleteken azonosított fázisokat (2. táblázat), illetve az adott hőmérsékleteken lezajló reakciókat (3. táblázat).

2. táblázat  $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$  porkeverék különböző hőkezelési hőmérsékleteken azonosított fázisai [49]

Hőmérséklet	Azonosított fázisok
<830 °C	$Y_2O_3$ , amorf $SiO_2$ , kvarc
830-840 °C	$Y_2O_3$ , amorf $SiO_2$ , kvarc, $Y_{4.67}(SiO_4)_3O^a$
840-980 °C	$Y_2O_3$ , amorf $SiO_2$ , kvarc, $Y_{4.67}(SiO_4)_3O^a$ , $X1-Y_2SiO_5^{a,b}$ , $Y_2Si_2O_7^a$
980-1025 °C	$Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ , $Y_2O_3$ , $Y_2SiO_5$ , $\gamma-Y_2Si_2O_7^a$
1025-1450 °C	$Y_2SiO_5$ , $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ , $Y_2O_3$
1500 °C és hőntartás	$Y_2SiO_5$

<sup>a</sup> - nyomokban van jelen.

<sup>b</sup> -  $Y_2SiO_5$  fázisátalakulási hőmérsékletet meghaladó hőkezelés hatására (~1200 °C) X1-fázisból X2-fázissá alakul.

3. táblázat Az  $Y_2SiO_5$  előállítása  $LiYO_2$ , adalékanyaggal, szilárd-folyadék módszer esetében, a különböző hőkezelési hőmérsékleteken lezajló reakciók összefoglalása [49]

Hőmérséklet	Várható reakciók	Reakció valószínűsége
<830 °C	$Y_2O_3$ és $SiO_2$	nem lépnek reakcióba
830-980 °C	$2,335Y_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ $Y_2O_3 + SiO_2 \rightarrow X1-Y_2SiO_5$ $Y_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow Y_2Si_2O_7$	nyomokban elhanyagolható elhanyagolható
980 °C	Li-Y-Si-O folyadék fázis kialakulása	túlnyomórészt
980-1025 °C	$2,335Y_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ $Y_2O_3 + SiO_2 \rightarrow X1-Y_2SiO_5$ $Y_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow Y_2Si_2O_7$	túlnyomórészt kisebb részben nyomokban
1025-1450 °C	$Y_2Si_2O_7 + Y_2O_3 \rightarrow 2Y_2SiO_5$ $2/3Y_{4.67}(SiO_4)_3O + 4/9Y_2O_3 \rightarrow 2Y_2SiO_5$	túlnyomórészt kisebb részben
1450-1500 °C és hőntartás	$2/3Y_{4.67}(SiO_4)_3O + 4/9Y_2O_3 \rightarrow 2Y_2SiO_5$	túlnyomórészt

## 2.4. YSO, LSO és LYSO kristályok jellemzése

### 2.4.1. Szerkezeti tulajdonságok

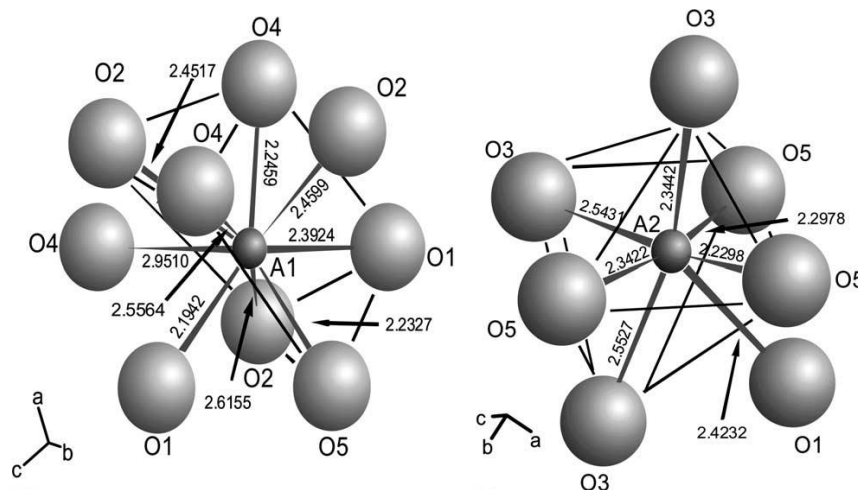
A ritkaföldfém-oxiortoszilikátok esetében ( $\text{RE}_2\text{SiO}_5$ , ahol RE= +3-as oxidációfokú ritkaföldfém, pl. La, Y, vagy Sc) a helyes képlet a  $\text{RE}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ , mivel ez jelzi a két különböző típusú aniont: az  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraéder komplex iont és egy további, nem szilíciumhoz kötődő oxigént (NBO). A  $\text{RE}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$  vegyületek kristályszerkezete a  $\text{RE}^{3+}$  ionrádiuszának függvénye. Az ilyen típusú szilikátok kikristályosodása nagyobb ionrádiusú RE esetében  $\text{P2}_1/\text{c}$  tércsoportú X1-fázisban (monoklin rendszer, prizmás osztály), míg kisebb ionrádiusú RE-mel  $\text{C2}/\text{c}$  tércsoportú X2-fázisban megy végbe. A lantántól (La) a terbiumig (Tb) haladva X1-fázisúak a szilikátok, míg a diszpróziutól (Dy) a lutécium (Lu) felé haladva, beleértve a szkandiumot (Sc) is, jellemzően X2-fázisú szilikátok képződnek [50, 51].

Az YSO ( $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ ) kristályszerkezete alapján szintén az oxiortoszilikátok közé tartozik [16, 52]. Az YSO az előállítási hőmérséklet függvényében X1-, vagy X2-fázisú lehet. Az X1/X2-fázisátalakulás  $\sim 1190$  °C körül következik be [46, 38]. Az alacsony hőmérsékletű X1-fázis a  $\text{P2}_1/\text{c}$  ( $Z=2$ ) tércsoportba [53], míg a magas hőmérsékletű X2-fázis a  $\text{C2}/\text{c}$  tércsoportba ( $Z=8$ ) [50, 51] tartozik. Az X1 és X2 típusú monoklin szerkezet eltérő  $\text{O-Y}_4$  tetraédes kapcsolódással épül fel; mind a két fázisban a ritkaföldfém-ionok egyaránt  $\text{C1}$  pontszimmetriájúak, az X1-fázisban 9-es és 7-es, X2-fázisban 7-es és 6-os koordinációs számmal. Az NBO atomok az  $[\text{O-Y}_4]$  tetraéder közepén helyezkednek el, az X1- és X2-fázisban 1-3 illetve 2-2 számban. Az Y helyek szerkezeti különbségeit az X1 és X2-fázisban a 4. táblázat, valamint az 5. és 6. ábra szemlélteti.

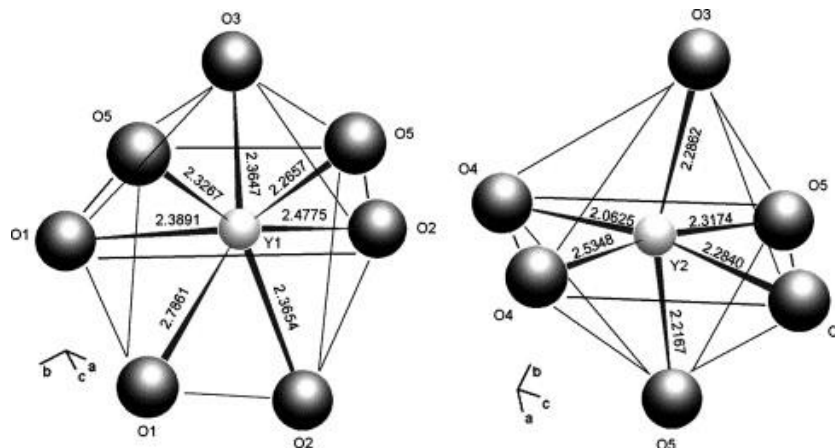
4. táblázat Ritkaföldfémek koordinációs számai az oxiortoszilikátokban [10]

	X1-fázis		X2-fázis	
	A1 hely	A2 hely	B1 hely	B2 hely
Koordinációs szám	9	7	7	6
Szilíciumhoz és ritkaföldfémhez kötött oxigénatomok száma	8	4	5	4
Csak ritkaföldfémhez kötött oxigénatomok száma (NBO)	1	3	2	2

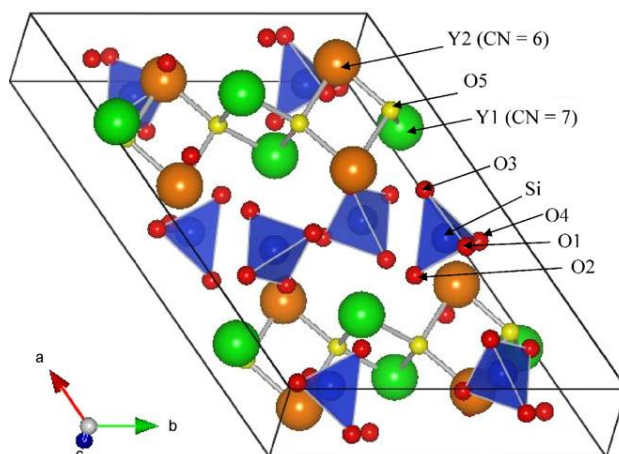
Az [O-Y<sub>4</sub>] tetraéderek az X1-fázisban az (100) kristálysíkkal párhuzamos kétdimenziós rétegekbe, az X2-nél <001> irányba futó csúcspontokkal kapcsolódó láncokba rendeződnek. Az X2-fázisban ezen láncok a [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraédereken keresztül kapcsolódnak össze, így a szerkezet úgy írható le, mint [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraéderek és négy Y atommal körülvett NBO atomok torzult tetraédereinek összessége (7. ábra). Az X1-fázis szerkezete a SiO<sub>4</sub> csoportoknak az [O-Y<sub>4</sub>] tetraéderhálók széles üregeibe (szemeibe) való beékelődésével épül fel. Detektorok szcintillátor anyagaként a jobb lumineszcencia-hatásfokú X2-fázis alkalmazása előnyösebb, mint az X1-fázisé [16, 54], ugyanis az aktivátorként használt ionok (pl. Ce<sup>3+</sup>) beépülésével kevesebb a nem-sugárzó átmenete.



5. ábra Az X1-Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> A1 és A2 helyei [10]



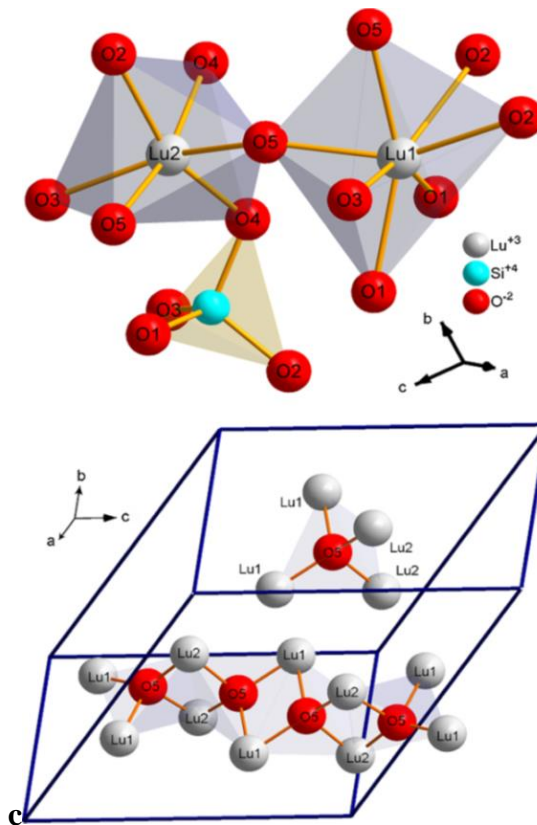
6. ábra Az X2-Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> B1 (Y1) és B2 (Y2) helyei [55]



7. ábra  $Y_2SiO_5$  magas hőmérsékletű (X2) fázisának elemi cellája [56]

A lutécium-oxiortoszilikát ( $Lu_2SiO_5$ , LSO)  $C2/c$  tércsoportú, monoklin kristály [57, 58]. Az LSO szerkezete négy különböző típusú oxigénatomot (O1–O4) tartalmazó, önálló  $[SiO_4]^{4-}$  tetraéderekből és a c-tengely mentén végigfutó, csúcspontjaiknál kapcsolódó, kissé torzult O5-Lu<sub>4</sub> tetraéderekből tevődik össze, melyekhez  $[SiO_4]^{4-}$  tetraéderek is kötődnek. Az O5 oxigénatomok NBO atomok. A lutéciumionok és az aktivátor ionok két kristálytani helyre épülnek be (B1, B2) C pontszimmetriával és 7-es (B1), illetve 6-os (B2) koordinációs számmal (8. ábra) [59, 60].

Számos tanulmányt is végeztek annak érdekében, hogy feltárják a LYSO, LSO és YSO kristályok jellemzői közti hasonlóságot, illetve különbséget. Az 5. táblázat a szakirodalmi kötéhosszakokat és cellaparamétereket tartalmazza. A feltüntetett adatok azt demonstrálják, hogy a ritkaföldfém ionrádiusza hatást gyakorol a szerkezeti tulajdonságokra. Jól látható, hogy a rendszám növekedésével a RE-O kötés rövidebb lesz, ugyanis a rendszám növekedésével az ionrádiusz, illetve a kötéhossz is csökken, a cellaparaméterek értékei pedig az ionrádiusz nagyságával nőnek.



8. ábra Kation hely ( $RE^{3+}$ ) poliéder (felső kép) és az O5-Lu<sub>4</sub> tetraéder az Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> elemi cellájában (alsó kép) [45, 59].

5. táblázat LSO, LYSO és YSO jellemző kötэшosszai (Å) és cellaparamétereit [22, 51, 57, 61] (ahol a és b azonos koordinációs számú, de különböző atomokat jelöl).

<b>Cellaparaméterek</b>					
	<b>LSO<sup>a</sup></b>		<b>LYSO</b>		<b>YSO<sup>b</sup></b>
a (Å)	14,2774		14,2583		14,371
b (Å)	6,6398		6,6425		6,710
c (Å)	10,2465		10,2605		10,388
β (deg)	122,224		122,18		122,17

<b>Jellemző kötэшosszok (Å)</b>						
	<b>LSO<sup>a</sup></b>		<b>LYSO</b>		<b>YSO<sup>c</sup></b>	
Lu1-O1 <sup>a</sup>	2,2561		Lu1-O1 <sup>a</sup>	2,2441	Y1-O1 <sup>a</sup>	2,299
Lu1-O1 <sup>b</sup>	2,2949		Lu1-O1 <sup>b</sup>	2,4241	Y1-O1 <sup>b</sup>	2,317
Lu1-O2 <sup>a</sup>	2,6163		Lu1-O2 <sup>a</sup>	2,5805	Y1-O2 <sup>a</sup>	2,374
Lu1-O2 <sup>b</sup>	2,3301		Lu1-O2 <sup>b</sup>	2,486	Y1-O2 <sup>b</sup>	2,604
Lu1-O3	2,2756		Lu1-O3	2,2892	Y1-O3	2,319
Lu1-O5 <sup>a</sup>	2,1598		Lu1-O5 <sup>a</sup>	2,1608	Y1-O5 <sup>a</sup>	2,199
Lu1-O5 <sup>b</sup>	2,3432		Lu1-O5 <sup>b</sup>	2,3444	Y1-O5 <sup>b</sup>	2,373
Lu2-O2	2,2346		Lu2-O2	2,3204	Y2-O2	2,283
Lu2-O3	2,235		Lu2-O3	2,1965	Y2-O3	2,275
Lu2-O4 <sup>a</sup>	2,2378		Lu2-O4 <sup>a</sup>	2,2358	Y2-O4 <sup>a</sup>	2,280
Lu2-O4 <sup>b</sup>	2,2356		Lu2-O4 <sup>b</sup>	2,2091	Y2-O4 <sup>b</sup>	2,287
Lu2-O5 <sup>a</sup>	2,1652		Lu2-O5 <sup>a</sup>	2,0579	Y2-O5 <sup>a</sup>	2,203
Lu2-O5 <sup>b</sup>	2,2642		Lu2-O5 <sup>b</sup>	2,2965	Y2-O5 <sup>b</sup>	2,279
Si-O1	1,6242		Si-O1	1,6149	Si-O1	1,636
Si-O2	1,6395		Si-O2	1,5672	Si-O2	1,628
Si-O3	1,6138		Si-O3	1,5716	Si-O3	1,602
Si-O4	1,6214		Si-O4	1,6156	Si-O4	1,605
			Y1-O1 <sup>a</sup>	2,0748		
			Y1-O1 <sup>b</sup>	2,2856		
			Y1-O2 <sup>a</sup>	2,7564		
			Y1-O2 <sup>b</sup>	2,6029		
			Y1-O3	2,3889		
			Y1-O5 <sup>a</sup>	1,9942		
			Y1-O5 <sup>b</sup>	2,4932		
			Y2-O2	2,3295		
			Y2-O3	2,0819		
			Y2-O4 <sup>a</sup>	2,2374		
			Y2-O4 <sup>b</sup>	2,2396		
			Y2-O5 <sup>a</sup>	2,1582		
			Y2-O5 <sup>b</sup>	2,2608		

## 2.4.2. Raman-spektroszkópiai tulajdonságok

A lantanoidák és aktinoidák csoportjába tartoznak azok az elemek, amelyek a kívülről számított harmadik (n-2) elektronhéjukban f-elektronokat is tartalmaznak. Az f-mező elemeinek is nevezzük őket. Igaz, hogy az ittrium átmenetifém, mégis kémiai viselkedése hasonló a lantanoidákhoz, így a ritkaföldfémek közé sorolják. [62]. Mivel a fématomok tömege viszonylag nagy, a fém-fém vegyértékrezgés sávjai általában 300-1000 cm<sup>-1</sup> közötti tartományban jelennek meg. Ismeretes, hogy a fém-fém rezgések intenzív sávokat adnak a Raman-spektrumban, ami elsősorban a rezgés során a fém-fém kötés polarizálhatóságában bekövetkező jelentős változásnak köszönhető [63, 64]. Mivel a rezgési spektrumban talán a legkarakterisztikusabb, és a szakirodalomban is a leggyakrabban tárgyalt a fém-fém vegyértékrezgés, így a ritkaföldfém-ortoszilikátok vizsgálataihoz is kiválóan alkalmas a Raman-spektroszkópia.

Az X1-fázisú YSO monoklin, P<sub>2</sub>/c tércsoportú kristály, melyet A-típusú szerkezetként is említ a szakirodalom. A ritkaföldfém-oxiortoszilikátok másik, ún. B-típusú szerkezettel leírható csoportjába az LSO, LYSO és az X2-fázisú YSO monoklin, C<sub>2</sub>/c tércsoportú kristályok sorolhatóak. Mindkét szerkezetben találhatóak [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraéderek. Mind az A-, mind pedig a B-típusú kristályszerkezetben az összes atomi pozíció C<sub>1</sub> pontszimmetriájú. A szabad [MO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> tetraédes komplex pedig T<sub>d</sub> szimmetriához rendelhető [65]. A csoportelméleti megfontolások alapján ezen komplexek normálrezgései a következő módon rendelhetők a pontcsoport irreducibilis reprezentációihoz [66]:

$$\Gamma = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_2(\nu_3) + F_2(\nu_4) + F_1(\nu_{f.r.}) + F_2(\nu_{trans}) \quad (2)$$

A  $\nu_1$ – $\nu_4$  rezgések a belső, míg a szabad forgási  $\nu_{f.r.}$  és a translációs  $\nu_{trans}$  rezgések az [MO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> komplexek külső oszcillációnak megfelelő vágrezgései. A 6. táblázat a szerkezeti elemek, vagyis a [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> csoportok, kétféle ritkaföldfém (RE) pozíció (I, II), és a megfelelő szilíciumhoz nem kötődő (NBO) O<sup>2-</sup> rezgési módusait és szimmetriáit mutatja be.



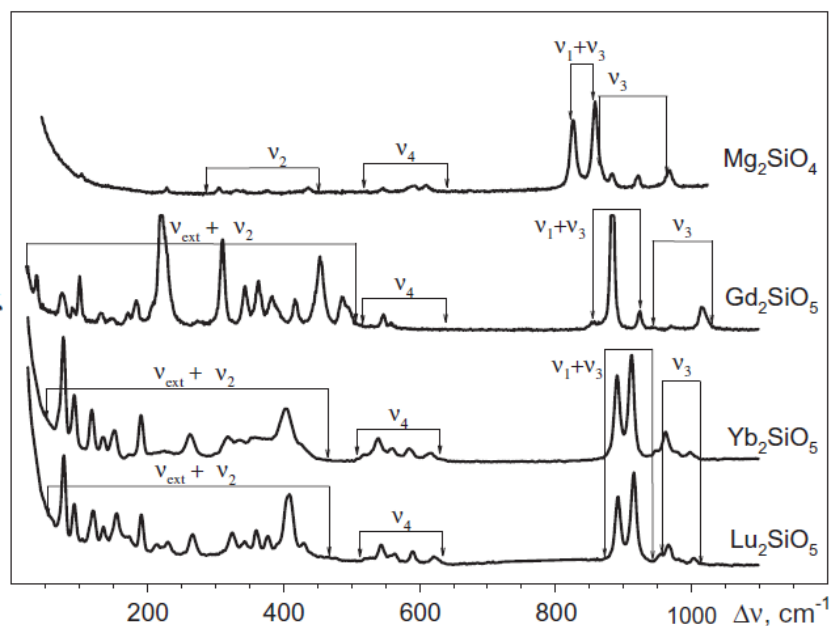
6. táblázat RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (A és B típusok) szerkezeti elemeinek rezgési módusai és szimmetriái [66]

Szerkezeti helyek	Szabad ion szimmetriák	Rácshely szimmetria	Faktorcsoport
		C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	A <sub>1</sub> (ν <sub>1</sub> )	A	A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub>
	E(ν <sub>2</sub> )	2A	2 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )
	F <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> )	3A	3 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )
[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> (T <sub>d</sub> )	F <sub>2</sub> (ν <sub>4</sub> )	3A	3 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )
	F <sub>1</sub> (ν <sub>f.r</sub> )	3A	3 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )
	F <sub>2</sub> (ν <sub>trans</sub> )	3A	3 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )
RE <sup>3+</sup> (I)	-	3A	3 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )
RE <sup>3+</sup> (II)	-	3A	3 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )
O <sup>2-</sup> (5)	-	3A	3 (A <sub>g</sub> + B <sub>g</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>u</sub> )

A C<sub>2/c</sub> tércsoportú kristály normálrezgéseire tartozó irreducibilis reprezentációi a következők:

$$\Gamma = 24A_g + 24B_g + 24A_u + 24B_u \quad (3)$$

ahol az A<sub>g</sub> és B<sub>g</sub> Raman-aktív, míg az A<sub>u</sub> és B<sub>u</sub> IR-aktív rezgési módusok [66]. A Raman-aktív fonon módusok azonosítását segíti, hogy a ν<sub>1</sub>–ν<sub>4</sub> rezgések valamelyest elkülönülnek. Ez figyelhető meg a 9. ábrán, ahol a GSO az X1-fázisú, míg az LSO a X2-fázisú kristályokat példázza.



9. ábra  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ , és  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  polikristályos minták polarizálatlan Raman-spektrumai (300 K-en mérve), ahol  $\nu_1$ – $\nu_4$  a szabad  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraéder belső rezgési módusait,  $\nu_{\text{ext}}$  pedig a külső rezgési módusait jelöli [66].

A  $C2/c$  tércsoport  $A_g$  és  $B_g$  módusai a különböző polarizáció konfigurációk segítségével különböztethetőek meg. A feltétel könnyen megvalósítható a szórási geometria és a polarizáció konfigurációk megfelelő kiválasztásával:  $x$  ( $zz$ )  $x$  szórási geometriában az  $A_g$  módusok, míg  $x$  ( $yz$ )  $x$  szórási geometriában, a Raman-spektrumban, csak a  $B_g$  módusok látszanak [17].

7. táblázat Adalékolatlan LSO, LYSO, és YSO kristályok Raman-rezgései (mértékegység:  $\text{cm}^{-1}$ ) [17, 67]

	LSO (300 K)	LYSO (300 K)	YSO (77 K)
$A_g$	342, 376, 406*, 430, 497, 543*, 622, 891*, 914*, 966	338, 376, 402*, 426, 487, 541*, 617, 889*, 911*, 962	340, 370, 397, 404, 427, 535, 599, 887, 906, 943, 960
$B_g$	268, 327, 361*, 414*, 438, 517, 564, 588*, 954	264, 321, 356*, 408*, 435, 514, 560, 585*, 949	257, 279, 307, 327, 355, 380, 409, 518, 554, 560, 581, 971

\* - Az azonosításokhoz használható főbb rezgési módusok

A LYSO, LSO és YSO kristályok Raman-spektrumai három fő tartományra oszthatóak: az alacsony hullámszámtartományban a RE-RE vegyértékrezgések, a 300-600 cm<sup>-1</sup> a RE-O, míg a 600-1000 cm<sup>-1</sup> hullámszámtartományban a Si-O rezgési sávok találhatóak [51]. Ezek között számos kombinációs sáv található azonosításra, amelyeket empirikus alapon használunk fel.

A ritkaföldfém-szilikátok Raman-spektrumának legfontosabb része a 880-940 cm<sup>-1</sup> hullámszámtartomány, hiszen az alacsony hullámszámtartományban a rezgési sávok átfedése, kiszélesedése miatt a kiértékelés nehéz. Habár a különböző kationok közvetlenül nincsenek hatással a kvázi-elszigetelt [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraéder szerkezetére, a nyújtási rezgések kisebb frekvenciák felé való eltolódása figyelhető meg, amennyiben a lutéciumionokat ittriumionok helyettesítik. Eszerint, a LSO és LYSO kristályok Raman-spektrumában, - A<sub>g</sub> x(zz)x szórási geometria alkalmazásakor, - a szimmetrikus  $\nu_1$  nyújtási rezgési módus 891 cm<sup>-1</sup>-nél, miközben YSO kristálynál 887 cm<sup>-1</sup>-nél jelenik meg. Az antiszimmetrikus  $\nu_3$  nyújtási-rezgési módus Raman sávja LSO és LYSO kristály esetében 914 cm<sup>-1</sup>-nél, míg YSO kristálynál 906 cm<sup>-1</sup>-nél található. Az oxigénatomok közvetlenül kapcsolódnak az RE<sup>3+</sup>-ionokhoz, ezért a RE-O kötéstávolság megnövekedése, vagy a RE<sup>3+</sup>-ionok ionrádiuszai közötti különbség idéz elő változásokat a Si-O átlagos kötéstávolságban. Magasabb frekvenciákon, 950-970 cm<sup>-1</sup> közötti régiókban, legalább három sáv részleges átfedésben van, melyek  $\nu_3$  hajlítási rezgési módushoz rendelhetőek, míg  $\nu_2$  és  $\nu_4$  kisebb intenzitásúak és eltolódnak alacsonyabb frekvenciák felé, azonban ezek nehezen észlelhetőek [17, 68].

A 300-600 cm<sup>-1</sup> tartományban az RE-O rezgési sávok figyelhetőek meg. Az RE-O rezgések tanulmányozása különböző molekuláris szerkezetek szerint, a két RE1 és két RE2 hely alapján lehetséges: torzult a RE1-O<sub>7</sub> és RE2-O<sub>6</sub> oktaéderek, vagy az O-RE<sub>4</sub> tetraéder. A különböző struktúrák az alacsony szimmetria miatt a torzult oktaéderek és tetraéder nehezen megkülönböztethető. Éppen ezért érdemes úgy tekinteni ezeket, mint a c-tengely irányában, két tetraéder által alkotott, egymással kapcsolódó RE<sub>6</sub>O<sub>2</sub> „molekulát”, amelyek oxigénionokon keresztül kapcsolódnak az [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraéderekhez. Az összekapcsolt X<sub>2</sub>Y<sub>6</sub> oktaéder molekulának 18 belső normál rezgési módusa van, amely a következőképpen reprezentálható [63]:

$$4A_g + A_u + 2B_{1g} + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 3B_{3u} \quad (4)$$

ahol az A<sub>g</sub> és B<sub>g</sub> rezgési módusok (4+5) Raman-aktívak és polarizált mérésekkel könnyen megkülönböztethetőek. Ezek a kristály Raman-spektrumának 300-450 cm<sup>-1</sup> és 500-650 cm<sup>-1</sup>

közötti spektrumtartományában találhatóak. Az összekapcsolt  $X_2Y_6$  „molekula”  $A_g$  szimmetriához tartozó Raman csúcsai 338, 376, 402, és  $541\text{ cm}^{-1}$ -nél; míg a  $B_g$  szimmetriához rendelhetőek 356, 408, 435, 514, 560, illetve  $585\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkeznek [17].

### 2.4.3. Lumineszcencia tulajdonságok

Az  $Y_2SiO_5:Ce$  ionizáló besugárzás hatására kék fényt emittál [10]. Az  $Y_2SiO_5:Ce$  szintézise során az  $1,034\text{ \AA}$  ionsugarú  $Ce^{3+}$  aktivátor ionok viszonylag könnyen helyettesíthetnek  $Y^{3+}$ -ionokat (ionsugara  $0,893\text{ \AA}$ ) [69], amelyek a  $C2/c$  tércsoportú, monoklin kristály gazdarácsában két különböző kristálytani helyen lelhetőek fel (lásd 4. táblázat) [10, 70]. A ritkaföldfém fényporok fénykibocsátása tipikus lumineszcenciának köszönhető, ahol elektron-lyuk párok jönnek létre a lumineszcencia centrumokban, rekombinálódásukkal pedig fotonokat emittálnak. [71]. Az  $YSO:Ce$  fénykibocsátása a  $Ce^{3+}$  5d gerjesztett állapotból a 4f alapállapotba bekövetkező elektronátmenetének köszönhető. A lumineszcencia spektrumok jellemzően duplasávós szerkezetűek, az alapállapot szerinti felhasadás következményeként ( $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ ) [72]. Az X1-fázisú  $YSO$  minták gerjesztési spektruma két sávra bontható: egy gyenge  $285\text{ nm}$ -nél jelentkező és egy intenzív  $365\text{ nm}$ -nél lévő sávra. A  $365\text{ nm}$ -es gerjesztőfényvel csak az A1 helyen levő  $Ce^{3+}$  emissziója figyelhető meg [10, 16, 73]. X2-fázisú  $YSO$  esetében a gerjesztési spektrum általában három gerjesztési sávra bontható:  $270\text{ nm}$ -es,  $300\text{ nm}$ -es és intenzív  $360\text{ nm}$ -es sávokra [74, 75, 76]. Ezek a gerjesztési sávok mindkét ritkaföldfém helyet gerjesztik (B1 és B2). Léteznek csak a B1 ( $180\text{ nm}$ -en,  $210\text{ nm}$ -en, és  $260\text{ nm}$ -en), illetve csak a B2 helyeket ( $190\text{ nm}$ -en és  $320\text{ nm}$ -en) gerjesztő hullámhosszak is [55]. Fényemisszió az 5d-4f átmenetnek köszönhető, ami  $380\text{--}475\text{ nm}$  hullámhossz-tartományban dupla vállú sávot eredményez. Ez a felhasadás körülbelül  $0,25\text{ eV}$  ( $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ ) energiakülönbséget mutat [17]. Továbbá, az emissziós sávok a rövidebb hullámhosszak felé tolódnak el, amikor a gazdarács X1-fázisból átalakul X2-fázissá. A gazdarács kristályszerkezetében bekövetkező változás különböző  $Ce^{3+}$  helyeket eredményez, ez pedig az 5d gerjesztett állapotra is hatással van [77].

Az  $LSO$  és  $LYSO$   $C2/c$  tércsoportú, monoklin kristályok, amelyekben a kisebb ionrádiuszú lutéciumionoknál ( $Lu^{3+}$ ,  $r=0,85\text{ \AA}$ ) [69] nagyobb ionrádiuszú aktivátor ionok, vagy a szintén nagyobb ionrádiuszú  $Y^{3+}$ -ionok, 7-es (B1), illetve 6-os (B2) koordinációs számú kristálytani helyre épülnek be. Az  $LSO$ , vagy  $LYSO$  gazdarácsában a kisebb ionrádiuszú  $Lu^{3+}$  helyettesítése a nagyobb ionrádiuszú  $Ce^{3+}$ , vagy  $Y^{3+}$ -ionnal rácstorzuláshoz vezet, valamint, - szintén az ionrádiuszok közti különbségből adódóan, - a fotolumineszcencia

(PL) spektrumok eltolódtak az alacsonyabb energiatartományok felé [78, 79]. Mind a B1, mind pedig a B2 helynek van két olyan oxigénatomja, melyek csak lutéciumhoz kötöttek. LSO kristály esetében 264 nm-es, vagy 296 nm-es gerjesztő fény használatával B1 helyekhez tartozó, míg 358 nm-es fényel a B1 és B2 helyekhez tartozó emissziós sávok (392 nm, 420 nm és 452 nm) egyszerre gerjesztődnek [15, 80]. LYSO kristály esetében az LSO kristállal szinte megegyező eredményeket kaptak, ugyanis 264 nm-es, 295 nm-es, illetve 358 nm-es gerjesztő fény használatával B1 helyhez tartozó emissziós sávok (391 nm és 420 nm), illetve a B2 helyhez tartozó emissziós sávok (~460 nm) [58, 78] jelentek meg. Az egyetlen eltérés az  $Y^{3+}$ -ionok LSO gazdarácsba beépülésekor lép fel. Ilyenkor ugyanis az összes RE helyhez képest az  $Y^{3+}$ -tartalom emelésével a B2 helyek betöltöttségi aránya is növekedni kezd. A három  $RE^{3+}$ -ion közül ( $Y^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$  és  $Ce^{3+}$ ) a legkisebb elektronegativitású és az aktivátor ionnál kisebb ionrádiuszú  $Y^{3+}$ -ionok a kisebb, 6-os koordinációs hellyel (B2) szemben szívesebben épülnek be a 7-es koordinációs számú (B1) helyre [57, 78, 79].

A cériummal adalékolt  $RE_2SiO_5$  (RE: Lu, Y, Gd) ortoszilikátok tulajdonságait nagy mértékben befolyásolják a különböző előállítási körülmények [81, 82]. Különösen érvényes ez Czochralski-módszerrel növesztett,  $Ce^{3+}$ -mal adalékolt szilikátok szcintillációs tulajdonságaira. A kristálynövesztést magas hőmérsékleten (2000 °C felett) és inert atmoszférában (általában Ar) végzik, ami oxigénvakanciák kialakulását okozza [83, 84]. A töltött oxigénvakanciák elektroncsapda centrumok és késleltetik a szilikát gazdarács  $Ce^{3+}$  lumineszcens centrumaiból érkező energiatranszfert [30]. Az oxigénvakanciák nem kötött (lokalizált) láncot alkotnak a lumineszcens centrumok között, ami a kristály nagy utánvilágítását eredményezi és csökkenti a szcintilláció hatásfokát [59, 85]. Az oxigén vakanciák koncentrációja csökkenthető megfelelő olvadékképző adalékanyagok használatával; így a lumineszcens és szcintillációs tulajdonságokat erősen befolyásolják az alkalmazott olvadékképző adalékanyagok [81, 86]. Emellett alacsony hőmérsékletű, levegőn végzett hőkezeléssel (950-1050 °C) is igyekeztek már lecsökkenteni az oxigén vakanciák mennyiségét [85].

#### 2.4.4. Előállítási módszerek

Kétkomponensű  $Y_2O_3-SiO_2$  és  $Lu_2O_3-SiO_2$  kongruens olvadáspontú ortoszilikátok ( $Y_2SiO_5$ ,  $Lu_2SiO_5$ ) és diszilikátok ( $Y_2Si_2O_7$ ,  $Lu_2Si_2O_7$ ) olvadékból egykristály formában Czochralski-módszerrel állíthatók elő [33].

A Czochralski-módszer a legrégebbi olvadékos eljárás egykristályok előállítására. Az eljárás lényege az, hogy a növeszteni kívánt kristály azonos összetételű olvadékból orientált magra egykristályt növesztenek. A növesztés során a magot állandó sebességgel forgatják és húzzák. Fontos megemlíteni, hogy LYSO egykristályok növesztésekor az LSO és YSO korlátlanul elegyednek, az Y effektív megoszlási hányadosa,  $k_{\text{eff}}(Y/LYSO)=0,979$ . Ugyanakkor a  $Ce^{3+}$  beépülési aránya viszonylag alacsony,  $k_{\text{eff}}(Ce^{3+}/LYSO)=0,21-0,34$ , így jelenléte lényegében nem befolyásolja a rácsállandót. Az alkalmazott magas növesztési hőmérsékleten a  $SiO_2$  már párolog, a növesztett kristály nem lesz sztöchiometrikus (10. ábra) [87]. A Czochralski-módszernél az egykristályok növesztése a magas olvadási hőmérsékletek miatt induktív fűtésű kemence-rendszerekben, irídium tégelyből  $N_2$ , vagy Ar atmoszféra alatt valósítható meg. A módszer egyik nagy hátránya, hogy az LSO kristály magas olvadáspontja ( $2050\text{ }^\circ\text{C}$ ) nagyon közel esik ahhoz a hőmérséklethez, ahol az irídium tégelyek eltörnek [32, 87, 88, 89, 90, 91].

Az Y-Si-O, illetve Lu-Si-O porok előállítására többféle módszer létezik, melyek közül a szilárd fázisú reakciók, szol-gél, hidrotermális, szilárd-folyadék reakciók, és a folyadékfázisú szinterelési módszerek a legelterjedtebbek.

Szilárd fázisú reakciónál a kiindulási anyagok oxid porait alaposan összekeverik, szinterelés előtt esetleg golyósmalomban őrlik. Ezt követően magas hőmérsékleten (általában  $1300-2200\text{ }^\circ\text{C}$  között) hosszú hőkezelési időt (néhány száz órát) alkalmaznak, mely után újraőrlik, vagy mozsárban porítják a mintát. A módszer hátrányai közé sorolható, hogy a végtermék inhomogén, nagyobb méretű szemcsék képződnek, és a kialakuló kristályhibák pedig rontják a lumineszcencia hatékonyságot [39, 92, 93, 94]. Gyakori probléma a nem megfelelő fázisztisztaság, ami leggyakrabban az előállítandó ortoszilikát fázis mellett oxipatit és piroszilikát képződésének és elreagálatlan  $Y_2O_3/Lu_2O_3$  és  $SiO_2$  megjelenésének felel meg [92, 95]. A parazita fázisok kialakulását segíti az  $Y_2O_3$  és a  $SiO_2$  szemcsék közötti lassú diffúzió [39, 96], továbbá a hűtési eljárás során bomlástermékként képződhetnek alacsony hőmérsékletű polimorfok is.



10. ábra Dupla tégelyes Czochralski növesztési eljárással (DC-CZ) készített LSO:Ce egykristály, a SiO<sub>2</sub> párolgása miatt bekövetkező felületi leolvadással [87]

Szol-gél módszernél általában Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> és/vagy Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> és tetraetil-ortoszilikát (TEOS) prekursorok keverékét pár napig, vagy hétig tartó géledést követően, viszonylag alacsony szintézishőmérsékleten (>1050 °C) hőkezelik. Ezzel az inhomogenitás kérdése megoldható, a keletkező szemcseméret kontrollálható, emellett olcsó eljárásnak mondható, hiszen csökkentett hőmérsékleten zajló, kis energiaigényű eljárás. Azonban éppen az alkalmazott alacsony szintézishőmérséklet miatt ennél a módszernél metastabil apatit fázis is képződik (~1150 °C-on), ha túl hosszú ideig tart a hőkezelés. Ilyenkor kismértékű szerkezeti átrendeződések játszódnak le, az önálló [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraéder jelenléte pedig sokkal inkább az apatit, mintsem a termodinamikailag stabilabb orto-, vagy diszilikátok kristályosodásának kedvez. További hátrány, hogy a drága prekursorok miatt nagy mennyiségű kristály előállítására nem alkalmas [73, 80, 97, 98, 99].

A hidrotermális (HT) módszer széles körben alkalmazott a nanofázisú anyagok szintézisének. Noha a HT reakciók 100-1000°C közti hőmérsékleten és 1 atm nyomástól egészen néhány ezer atm nyomásig végbemehetnek, a legtöbb hidrotermális eljárás a víz szuperkritikus hőmérsékletéhez (374 °C) igazodik. Főbb előnyei közé sorolható, hogy kis oldószer igényű, ezért kismértékű a minta elszennyeződés veszélye, valamint a szintézishez alkalmazott nagy nyomáson és hőmérsékleten a kémiai reakciók sebessége is a többszörösére nő. Általában itt is Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> és/vagy Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> és tetraetil-ortoszilikát (TEOS) prekursorok keverékéből indulnak ki, azzal a különbséggel, hogy a szintézis autoklávban, vagy hidrotermális bombában, nyomás alatt zajlik 170-365 °C között, néhány órán/napon keresztül. Az így kapott anyagot szárítják, majd 1-2 órán át, viszonylag alacsony hőmérsékleten

(1000-1250 °C-on) hőkezelik. A módszer hátránya a hosszú preparációs idő, amit tovább nyújthatnak az esetlegesen elreagálatlan kiindulási anyagok eltávolításához szükséges, további technológiai lépések [53, 73, 100, 101, 102].

A folyadékfázisú szinterelés alkalmazása ismert az oxiszilikátok előállításában is. A kristálynövesztést segítő, kiindulási anyaghoz kevert anyagokat olvadékképző adalékanyagoknak nevezzük [103]. Olvadékképző adalékanyagként általában alacsony olvadáspontú alkáli-, vagy alkáliföldfém-vegyületek eredményesen alkalmazhatók, ezek közül is leggyakrabban a halogenid-tartalmúakat használják fel. Az ittrium-oxiortoszilikátokat is gyakran állítják elő fluoridtartalmú olvadékképző adalékanyagok segítségével [96, 103]. A folyadékfázisú szinterelés az egyik legegyszerűbb technika tiszta, sztöchiometrikus oxidporok készítésére, amelyben alacsony olvadáspontú adalékanyagot alkalmazunk a reakció támogatására, vagy reakcióközegként.

Az előállítani kívánt szemcsék morfológiája és lumineszcencia intenzitás jól szabályozható a különböző olvadékképző adalékanyagokkal és mennyiségük megválasztásával [104, 105, 106]. Az olvadékközeg kialakulása fontos szerepet játszik a kialakuló kristályszemcsék növekedésének felgyorsításában, mivel az olvadékképző adalékanyag megolvadásakor az olvadék felületi feszültsége segíti a részecskék koagulációját. Általánosságban elmondható, hogy ez a közeg megkönnyíti a részecskék csúszását és forgását, biztosítja a részecske-részecske kapcsolat kialakulásának nagyobb esélyét, illetve elősegíti a részecskenövekedést [104]. Az olvadékképző adalékanyag-tartalom növelésével a relatív lumineszcencia intenzitás egy darabig jelentősen emelkedik, majd az olvadékképző adalékanyag-tartalom további növelésével az intenzitás csökken. A tendencia oka, hogy az olvadékképző adalékanyag mennyiségének megválasztása kritikus; növelése egy optimális koncentrációig több olvadék képződését segíti elő, fokozza a reakció létrejöttét a reagens ionok hatékonyabb elosztatásával, továbbá kedvez a kristallizációnak és a megfelelő lumineszcencia tulajdonságok kialakulásának. Viszont túl ezen, már gátolja a kapcsolatot a részecskék között, mivel meghosszabbítja a diffúziós időt, és negatív hatású a nagyszámú, de kisméretű kristallit növekedésére, azaz csak nagyméretű kristallitok kialakulását segíti elő [107].

A folyadékfázisú szinterelés jelentős előrelépést hozott a szintézisek alacsonyabb hőmérsékletű megvalósításában [104]. Az előnyei közé sorolható még, hogy a diffúziós távolság csökkentésével javul a diszperzió a kiindulási reagens alkotóelemei között, valamint a kialakuló olvadékközeg gyorsítja a reakció folyamatát, hiszen növeli a reagáló anyagok relatív mobilitását. Alkalmas nagyobb hozamú kitermelésre alacsony költséggel.



További előnye a hatékony tömeggyártás lehetősége. A szakirodalom szerint már több olvadékképző adalékanyagot (LiF, NaF, LiYO<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F, NaOH, NaNO<sub>3</sub>, MgO, CaO, MgSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) is megvizsgálták, és megállapították, hogy ezek felgyorsítják az Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és az amorf szilícium-oxid közötti reakciót [49, 96, 104, 108, 109, 110]. Az alkálifém-oxidok a többkomponensű szilikátüvegek jól ismert hálózati módosító szereit. A lítium-vegyületeket különösen előnyösnek tekintik az Y<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O szintézisének, lévén, hogy javul a reakciótermék fázisztisztasága és a Li<sup>+</sup> csak korlátozott mértékben épül be a kristályszerkezetbe, továbbá a RE-adalékolt vegyületek esetében növeli a lumineszcencia hatékonyságot [49, 109, 111, 112]. A Li<sup>+</sup> és Na<sup>+</sup> ionsugara fontos szerepet játszhat ebben a jelnövelő hatásban: a Li<sup>+</sup> kisebb, míg a Na<sup>+</sup> nagyobb ionsugarú, mint az Y<sup>3+</sup>. Mivel az X2 polimorf Y<sup>3+</sup> helyei alacsonyabb koordinációs számúak, így indokolt, hogy a kisebb ionokkal való adalékolás termodinamikailag kedvezőbb a kívánt fázis kialakulásához [109]. Ezekre az adalékanyagokra jellemző, hogy olvadáspontjuk alacsonyabb, mint az X1-X2 közti fázisátmenet hőmérséklete, azaz kipárolognak már kb. 1200 °C-on. Az eddigiekben alkalmazott adalékok közül az alkálifém-fluoridokról megállapították, hogy jobb a konverzió hatásfokuk az egyéb halogenid-, vagy nitrát-formáknál. A nagy sűrűségű ittrium-szilikát kerámiák alacsony nyomású szintézisének bebizonyosodott, hogy a LiYO<sub>2</sub> hatékony adalékanyag mind az YSO, mind a γ-YPS vegyületek előállításánál [113, 114].

## 2.5. YSO minták Li és Na tartalmának elemanalitikai vizsgálata

A nagy kémiai ellenállóképességgel jellemezhető, porított YSO:Ce minták adalékanyag (Li és Na) tartalmának pontos mennyiségi meghatározására szilárdmintás atomabszorpciós spektrometriás módszereket dolgoztam ki és alkalmaztam. Ebben a fejezetben részletesen ismertetem az analitikai gyakorlatban kevésbé alkalmazott nagyfelbontású, folytonos fényforrású szilárdmintás grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás (HR-CS-SS-GFAAS) módszer előnyeit, hátrányait, valamint a szilárd mintákon végzett Li- és Na-tartalom GFAAS meghatározására vonatkozó szakirodalmi áttekintést.

Az atomabszorpciós spektrometriás elemzés során a mintából legtöbbször termikus módon a meghatározandó elem szabad atomjait állítjuk elő, majd a keletkező atomfelhőt egy elsődleges sugárforrásból nyert fényvel (pl. xenon-ívlámpa) sugározzuk be. A meghatározandó elem atomjai a besugárzó fény egy részét elnyelik, így az elemzés során a fény intenzitásának csökkenését mérjük, melyből kiszámítjuk az abszorbanciát, amely arányos a meghatározandó komponens koncentrációjával. Atomabszorpciós módszernél a minta elpárologtatása és atomizálása megvalósulhat például előkevert kémiai lángok, vagy elektrotermikus atomizáló felhasználásával. Az elektrotermikus atomizálás során a mintát a fényútba helyezett, valamilyen vezető anyagból készült (grafit, W, Ta) mintatartóba (kemence, kehely, rúd, fűtőszál) mérjük be, majd a mintatartót elektromos árammal hevítjük fel (ellenállásfűtés) nagy hőmérsékletekre (1400-2600 °C) a minta lehetőleg teljes elpárologtatásához és atomizációjához. Az atomabszorpciós gyakorlatban a grafitkemencés elektrotermikus atomizálók alkalmazása igen elterjedt, mivel ez a technika igen kis mintamennyiségek alkalmazása mellett nagy abszolút kimutatási képességgel rendelkezik [115].

A nagyfelbontású, folytonos fényforrású atomabszorpciós spektrometria (HR-CS-AAS) egy viszonylag új, szekvenciális, sokelemes technika, amelynél a pm-es felbontású optikának és a töltéscsatolt eszközös (CCD) detektálásnak köszönhetően az elemzővonal és közvetlen környezete is feldolgozásra kerül a spektrumok rögzítése (mérés) során. Ez lehetővé teszi a korábbi, vonalas elsődleges sugárforrást (pl. vájtkatód lámpás) alkalmazó AAS-nél jól ismert spektrális zavaróhatások (pl. atomi vonalak és molekulaszávok átfedése) hatékony kiküszöbölését, ezért a módszerfejlesztést nagymértékben megkönnyíti. Ezen felül az alternatív, kevésbé érzékeny elemzővonalak használatára is több lehetőség

nyílik, mert a primer sugárforrás intenzitása közel azonos az UV-VIS tartományban [116]. Így hasonló jel/zaj arány realizálható az alternatív vonalakon végzett méréseknél is. A HR-CS-GFAAS technikánál az abszorbancia-idő görbékhez harmadik dimenzióként a hullámhossz is hozzáadódik, mivel a CCD egyidejűleg detektálja a meghatározandó elem elemzővonalának spektrumkörnyezetét is, tipikusan egy  $\pm 150$  pm széles spektrumablakot monitorozva. Ezen háromdimenziós (3D) görbék segítségével a minta mátrixalkotóinak elpárolgásával esetlegesen jelentkező nem-specifikus abszorbancia (pl. atomi vonalak és molekula sávok) is feltérképezhetők.



11. ábra Szilárdmintás HR-CS-GFAAS berendezés atomizáló és mintabevivő egysége [117]

A szilárd (por) minták feltárás, illetve oldatbavitel nélkül végzett közvetlen elemzésének számos előnye van [116, 118]. Egyrészt jobb a módszerek kimutatási képessége az oldatos módszerekkel összevetésben, mert az oldatbavíteli eljárások során a minta hígulásával kell számolnunk. Másrészt kevesebb reagenst és időt kell fordítani a mintaelőkészítésre, így a teljes analízis időtartama rövidebb és az eljárás így költséghatékonyabb. Előzőekből az is következik, hogy kisebb az esélye a minta reagensek és a laboratóriumi eszközök általi elszennyeződésének, illetve annak is, hogy a mintaelőkészítés során a meghatározandó elem vesztesége bekövetkezzen párolgás, nem teljes mértékű oldódás, vagy laboratóriumi edényzetben való szorpció által. Végül pedig vizsgálható a minta homogenitása, a meghatározandó elem mikroeloszlása a mintán belül, mivel a szilárdmintás módszerek jóval kisebb mintamennyiségek bemérését igénylik, mint az oldatos eljárások.

Mindezekhez az előnyökhöz azonban jelentős hátrányok és az elemzés során fellépő nehézségek is társulnak. Általában sokkal nehezebb a szilárd mintát bejuttatni a grafitkemencés atomizálóba, mint egy folyadékmintát. A szilárd minta bejuttatása gyakorlatot és rendkívüli elővigyázatosságot igényel. Veszteség, vagy elszennyeződés a bemérés és az grafitkemencébe (atomizálóba) juttatás során is előfordulhat. Gyakoriak a kalibrációs problémák, mert a szilárd minta atomizációs jelét a meghatározandó elemmel együtt párolgó mintaalkotók jobban befolyásolják, mint az oldatmintáét, illetve a meghatározandó elem gyakran nem, vagy nem teljesen párolog el a mintából, ráadásul a nominálisan tiszta, vak minták előállítása általában bonyolult és költséges. A szilárdmintás módszereknél a kémiai módosítás gyakran kevésbé hatékony, mint az oldatos GFAAS módszernél, mert a módosító nem mindig tud megfelelő fizikai-kémiai kapcsolatba kerülni a meghatározandó elemmel, pl. a szilárd minta belsejében. Mindennek tetejében a szilárd minták nem, vagy csak nehezen hígíthatók és azok inhomogenitása miatt a szilárdmintás analízis precizitása jelentősen elmarad az oldatosétól, a relatív szórás (relatív standard deviáció, RSD) tipikusan 5-10% körüli. Továbbá, az atomizációs és tisztítási lépés után maradhatnak mintaösszetevők az atomizálóban, melyek befolyásolhatják a következő meghatározásokat (pl. memória-hatás). Nehezen elpárolgó mintaalkotók esetében nagyobb atomizációs hőmérséklet, illetve megnövelt atomizációs idő alkalmazása szükséges azok teljes elpárologtatásához, ami nagymértékben csökkenti a grafitcső élettartamát.

A felsorolt előnyök és hátrányok nagy része nem köthető kizárólag a GFAAS-hoz, hanem általánosságban a szilárdmintás analitika jellemzői, melyek régóta ismertek és kevésbé befolyásolhatóak. A specifikusan a GFAAS-ra jellemző sajátságok azonban a körülmények körültekintő megválasztásával befolyásolhatók és kontrollálhatók. Ebben áttörést az STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) koncepció és a HR-CS-GFAAS hozta. Előbbi a közel izoterm atomizációval és az integrált abszorbancia használatával a nem-spektrális zavaróhatásokat küszöböli ki, míg utóbbi rendkívül nagy felbontásával, az elemzővonal közvetlen környezetének láthatóvá tételével és hatékony háttérkorrekciós rendszerével a spektrális zavaróhatások kiküszöbölésére jelent megoldást.

A SS-GFAAS-t többnyire akkor alkalmazzák, ha egy speciális analitikai feladat a rutinszerűen alkalmazott oldatos GFAAS-val nem oldható meg, vagy az adott helyzetben a SS-GFAAS valamiért előnyösebb az oldatos módszernél. Ilyen eset a nehezen feltárható, vagy csak nehezen oldatba vihető/oldatban tartható minták elemzése [119, 120, 121], a rendkívül kis koncentrációk meghatározása [122, 123, 124], vagy amikor a rendelkezésre álló minta mennyisége kevés a méréshez elegendő mennyiségű mérőoldat készítéséhez [125, 126,

127, 128]. A HR-CS-GFAAS nagy szelektivitású és érzékenységu technika, amely lehetőséget nyújt oldat- és szilárd (por) minták közvetlen analizisére [129, 130, 131].

A szakirodalom számos közvetlen szilárdmintás (SS) GFAAS módszerről számol be a különböző korszerű/kifejlesztett anyagok [132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144], geológiai minták [145, 146], és a nemzetközi referencia minták (Certified Reference Material: CRM) [145, 147] elemzése kapcsán. Ezen módszerek kimutatási határa (LOD) a ng/g tartományba, vagy az alá esik. A legtöbb tanulmány különböző módszerkidolgozási problémákról számolt be; spektrális és nem-spektrális zavaróhatásokról, amelyek akadályozzák az SS-GFAAS meghatározást, például a tűzálló mátrix komponensek együttpárolgása nagy háttérabszorbanciát (BG) eredményez [133, 148], a mátrix nagy reakciókészsége csökkenti a grafitcsövek/minta bemérő/bevívó grafitcsónakok élettartamát [138]. További probléma még a háttérabszorbancia alul- és túlkompensációs hibák [148], porított minták szemcseméretének és homogenitásának hatásai a pontosságra [146], és a módszer kalibrációs problémái [148]. Ezen nehézségek kiküszöbölésére az irodalom a következő módszerek/technikák alkalmazását javasolja: deutérium háttérkorrektor [138, 145, 147], Zeeman-rendszerű BG korrektor [141, 145], esetenként 3 mágneses mezős elrendezéssel [137], keresztirányban fűtött grafitatomizáló (THGA) [135, 137, 139, 142, 143, 144, 145, 146], grafitrúd atomizáló [133], kétlépcsős atomizáló [148], különböző (T- és villa-alakú) grafitplatformok [145], grafitcsónak [133], serleg a grafitcsőben technika [132, 135], alternatív (metánnal kevert) kemencegáz atmoszféra alkalmazása [133], kémiai módosítók használata (pl. Pd [144], Pd-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [135, 136, 141, 142, 144, 145, 146], Pd-aszkorbinsav [138], HNO<sub>3</sub> [144], NH<sub>4</sub>F [147], szénpor [135, 137, 144]), a minta pirolízis maradékának mechanikus/sűrített levegővel elősegített eltávolítása [137], (maximális) kemence öblítőgáz áramoltatása az atomizálás során [139, 140, 141], mátrixillesztett [148], külső, vagy standard addíciós kalibráció [140,145, 146].

Megfelelő kalibráló módszerek/oldatok, valamint a grafitkemencébe bejuttatott mintatömeg kiválasztása a pontos mennyiségi SS-GFAAS meghatározás alappillére [149]. Eames és Matousek [150] például szilikát kőzetek Ag tartalmát határozták meg SS-GFAAS módszerrel; különböző mintamennyiségekhez azonos koncentrációjú standard oldat hozzáadásával. Bár lineáris összefüggést kaptak a mért abszorbancia és a minta tömege között, az analitikai eredmények jelentősen szórtak, az abszorbancia tömeg függvényében való ábrázolásakor már kismértékű mintatömegbeli változások is a kalibrációs görbe meredekségének jelentős változásával jártak. Annak érdekében, hogy ez a probléma megoldódjon, Minami és társai [151] a hárompont-becsléses standard addíciós módszert

javasolták biológiai minták Cr tartalmának szilárdmintás meghatározására, amely különböző koncentrációjú standard oldatok szilárdmintához adagolását jelenti. Optikai kristályok elemzésénél szintén ezt a kalibrációs módszert alkalmazták [140]. Különböző CRM-ek (tejpor, homár hasnyálmirigy, polietilén és szennyvíziszap) Cr tartalmának meghatározására közvetlen GFAAS és elektrotermikus párologtatóval kapcsolt induktív csatolású plazma tömegspektrometriás módszer (ETV-ICP-MS) és oldatos kalibráció tűnt ideálisnak [152]. A GFAAS módszerrel alacsonyabb LOD (2 ng/g) érhető el, mint az ETV-ICP-MS (30 ng/g) eljárásnál. Ami a mintatömeget illeti, túl kevés, vagy túl nagy mennyiségű bemért minta pontatlan mérési eredményekhez vezet vitamin-komplex Cu tartalmának elemzésekor, még abban az esetben is, amikor az elemtartalom a kalibráció lineáris tartományán belülre esik [149]. Egy másik tanulmány szerint a túl nagy, vagy túl kis mintatömeg bemérése rendre alulbecsült, illetve túlbecsült mérési adatokat eredményez [138].

A GFAAS szakirodalom kevés, a Li és Na meghatározására kidolgozott módszert ismerttet [153, 154, 155, 156, 157], annak ismert nehézségei (pl. karbid-képződés, lassú párolgás) miatt. Ráadásul, ezek a módszerek oldatos mintabevitelen alapulnak, beleértve a minta grafitatomizálóba juttatása előtti mintaelőkészítési eljárásokat, mint például a minta mátrix feltárását/feloldását (pl. szérum [153], gallium-arzenid [155]), és nagy tisztaságú alumínium-oxid [156] esetében, mintaszuszpenzió készítését [156], vagy a vizsgálandó elem szilárdmintás melegvizes kioldását/áztatását (pl. tea és gyógynövény főzetek) [157]. Ezek az adatok is alátámasztják a fentiekben megfogalmazott célt, nevezetesen a módszerkidolgozás szükségességét Li és Na LYSO-ban való szilárdmintás GFAAS meghatározására.

## 3. Kísérleti rész

### 3.1. Mintakészítés

#### 3.1.1. Különböző adalékanyag-tartalmú YSO:Ce minták

Az alkáli-fluoriddal és cériummal adalékolt YSO kerámia mintákat folyadékfázisú szintereléssel, egymást követő hőkezelésekkel állítottam elő, nagy tisztaságú (99,999%)  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$  és  $CeO_2$  kiindulási anyagokból. Ez utóbbi anyagokat megfelelő mennyiségben (49,5 mol%  $Y_2O_3$ , 50 mol%  $SiO_2$  és 0,5 mol%  $CeO_2$ ) egy Kern&Sohn Modell 770-14 elektronikus analitikai mérlegen mértem le, majd a porkeveréket mágneses keverőn kevertettem víz-etanol 10:3 térfogatarányú keverékében 4 órán át. A szuszpenziót először 150 °C-on 4 órán át szárítottam, majd achátmozsárban acháttörővel végzett porítás után hozzákevertem az adalékanyag (LiF,  $Li_2B_4O_7$  (LTB),  $LiBO_3$ - $Li_2B_4O_7$  eutektikuma (~53,7 mol%  $B_2O_3$  tartalomnál; nagyobb a  $Li_2O$  tartalma, mint az LTB-nek), NaCl és NaF) különböző mennyiségét (~8-22 mol%). A megfelelő mennyiségű keverékeket achát mozsárban újból elporítottam, majd egy  $\varnothing 13$  mm x 1 mm nagyságú pasztillát préseltem belőle egy Carver Laboratory Press, Model C típusú prés és Specac 13 mm DIE présszerszám segítségével. Végül a kész pasztillát egy platina tégelybe helyeztem, és vákuumozott csökemencében (MTI GSL-1700x) hőkezeltam. A ~18 mol% LiF és NaF adalékanyaggal készült minták és az alkalmazott hőkezelési hőmérséklet közti összefüggés vizsgálatok a hőkezelési hőmérsékletek 870-1400 °C hőmérséklet-tartományba estek, melyeket gyors hűtés követett. Az így készült, demonstrálásra kiválasztott minták összetételét, és azok hőkezelési lépéseit a 8. táblázat, valamint a 12. és 13. ábra foglalja össze.

8. táblázat Folyadékfázisú szintereléssel és különböző adalékanyagokkal készült YSO minták

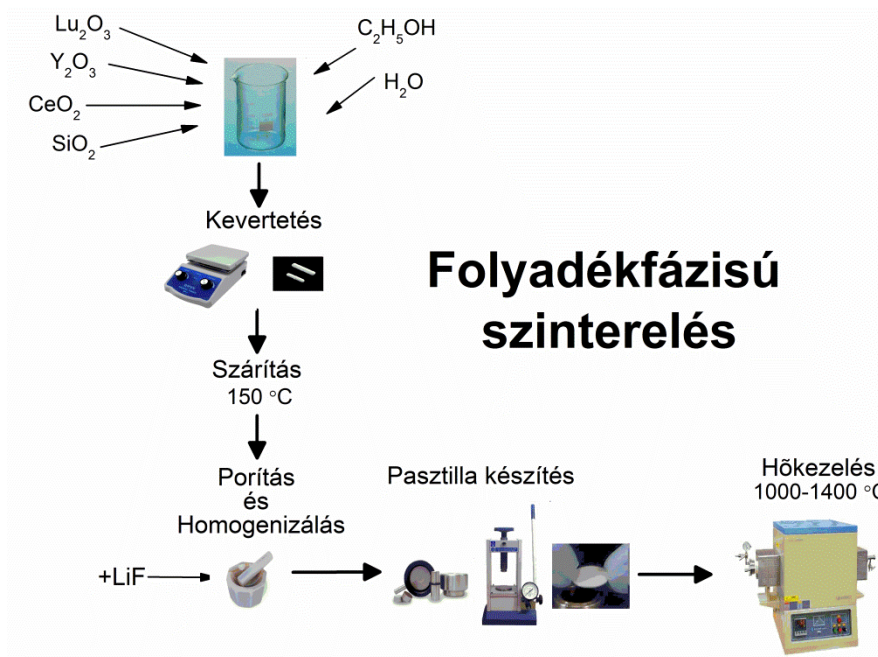
Minta	Adalékkoncentráció		Egymást követő hőkezelési lépések
	adalék/YSO [m/m%]	adalék/(adalék+YSO) [mol%]	
1# LiF	1,48	7,8	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
2# LiF	3,79	18,18	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
2a# LiF			870 °C, 2 h
2b# LiF			870 °C, 2 h; 1000°C, 2 h
2c# LiF			870 °C, 2 h; 1150 °C, 2 h; 1200 °C, 2 h
2d# LiF			870 °C, 2 h; 1150 °C, 2 h; 1300 °C, 2 h
2e# LiF			RT→1400 °C; felfűtési sebesség: 10 °C/perc
3# LiF	4,766	21,97	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
4# NaF	4,764	14,57	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
5# NaF	6,115	18,18	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
5a# NaF			870 °C, 2 h
5b# NaF			870 °C, 2 h; 1150 °C, 2 h
5c# NaF			870 °C, 2 h; 1150 °C, 2 h; 1200 °C, 2 h
5d# NaF			870 °C, 2 h; 1150 °C, 2 h; 1200 °C, 2 h; 1300 °C, 2 h
5e# NaF			RT→1400 °C; felfűtési sebesség: 10 °C/perc
6# YSO			egykristály
7# LTB	4,93	7,8	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
8# Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	16,1	7,8	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
9# NaCl	3,43	7,8	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
10# NaCl	4,97	4,41	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
11# NaF	2,47	7,8	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h
12#YSO**	-	-	1000 °C, 2 h; 1400 °C, 5 h

\* - Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>eutektikum (46,293 mol% Li<sub>2</sub>O + 53,707 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

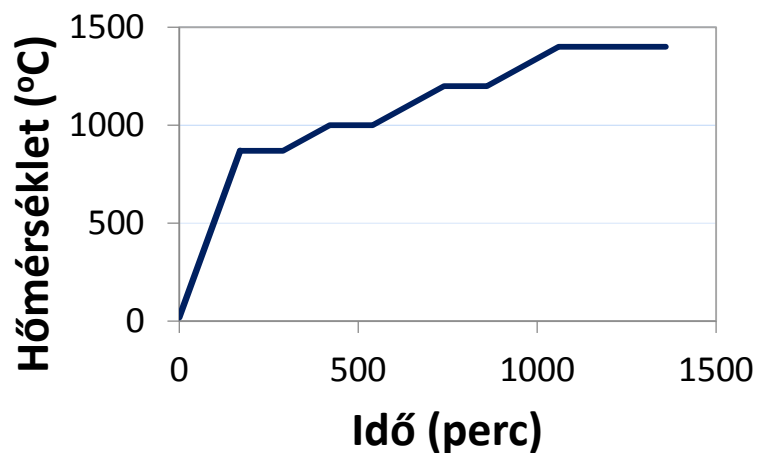
\*\* - adalékanyag nélkül készült minta

Rövidítés: RT-szobahőmérséklet





12. ábra Az alkalmazott előállítási módszer (folyadékfázisú szinterelés) egyszerűsített folyamatábrája (pl. LiF adalékanyaggal, LYSO minták esetén)



13. ábra Hőkezelési program 870-1400 °C hőmérséklet-tartományban

### 3.1.2. Különböző $\text{Ce}^{3+}$ - és $\text{Y}^{3+}$ -tartalmú YSO és LYSO minták

A különböző  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom optikai tulajdonságokra kifejtett hatásának tanulmányozása céljából, a 0,025-10 mol%  $\text{CeO}_2$  koncentráció tartományban (~18 mol% LiF adalékanyaggal), YSO pasztillákat készítettem. A mintakészítési eljárás és a kiindulási

anyagok megegyeznek a fentebb leírtakkal. Ugyanazt a hőkezelési eljárást alkalmaztam, mint a 2# LiF minta esetében.

Az  $\text{Lu}^{3+}$  YSO gazdarácsba való beépítésével a lumineszcencia tulajdonságok változását vizsgáltam. E célból szintén ~18 mol% LiF adalékanyaggal, 0,1-2 mol%  $\text{CeO}_2$  koncentráció tartományban, valamint Y-ra nézve  $x \leq 2$  koncentrációig ( $x=0, 0,4, 0,6$ )  $\text{LYSO}$  ( $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5$ ) pasztillákat készítettem. Ugyanazt a hőkezelési eljárást alkalmaztam, mint a 2# LiF minta esetében.

## **3.2. Alkalmazott mérőberendezések**

Ebben a fejezetben ismertetem a munkám során használt különböző mérési módszereket, melyeket a kívánt vegyület előállítása és tulajdonságainak (fázistisztaság, az adalékanyagok beépülése, lumineszcencia) vizsgálata során alkalmaztam.

### **3.2.1. Termoanalitika**

Termoanalitikai mérésekkel követhetjük a fázisátalakulásokat és kémiai reakciókat az idő és/vagy a hőmérséklet függvényében. Ezek a mérések alkalmasak továbbá a minta bizonyos fizikai és fizikai-kémiai paramétereinek meghatározására, vagy az ilyen paraméterek hőmérsékletfüggésének leírására [158, 159].

A kristályosodási folyamatok és fázisátalakulások követése differenciális termoanalízissel (DTA), a tömegváltozásoké pedig termogravimetriai (TG) vizsgálatokkal valósult meg. A különböző alkáli-fluorid adalékú, hőkezeletlen, 250 °C-on szárított porkeverékek TG-DTA vizsgálatát Mettler TA1 termomérlegű PL Thermal Sciences 1500 differenciális pásztázó kaloriméter rendszer segítségével, az MTA Energiatudományi Kutatóközpont Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratóriumában végeztük. Az elemzéseket Pt tégelyben, körülbelül 270 mg tömegű mintákon, 10 °C/min felfűtési sebességgel, levegő atmoszférában, 30-1400 °C közötti hőmérséklet-tartományban és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  referenciaanyaggal végeztük.

### 3.2.2. Röntgen-pordiffrakció (XRD)

Röntgen-pordiffrakcióval a preparátumok fázisösszetételét kívántam ellenőrizni. A felvételeket az MTA Geokémiai Kutatóintézetében Phillips PW 1710-es típusú, grafit monokromátorral felszerelt diffraktométeren, Cu(K $\alpha$ ) sugárzással, step-scan üzemmódban, 0,05° lépésközzel, 2 $\theta$ =2-70° szögterületben készítettük. A méréseket a különböző módon előállított pasztillákból kb. 1  $\mu$ m szemcseméretre porított mintákon végeztük. Az eredmények kiértékelésekor a mintákban előforduló fázisok azonosítására a 9. táblázatban felsorolt JCPDS kártyákat használtam.

9. táblázat Fázisazonosításra használt JCPDS kártyák adatai

Vegyület	Fázis	Kártya szám
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (YSO)	<X1-YSO>	52-1810
	<X2-YSO>	36-1476
Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (LSO)	<X2-LSO>	41-0239
Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (YPS)	< $\alpha$ -YPS>	21-1457
	< $\beta$ -YPS>	38-0440
	< $\delta$ -YPS>	42-0168
Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (LPS)	< $\beta$ -LPS>	35-0326
Y <sub>4,67</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O	<apatit>	30-1457
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		41-1105
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		43-1021

### 3.2.3. Raman-spektroszkópia

A Raman-méréseket a vizsgált minták előzetes fázistisztaságának feltérképezése céljából végeztem. Általában a kapott Raman-eredmények alapján döntöttem el, hogy mely minták kerüljenek XRD mérésre is. A Raman-méréseket Leica DM/LM mikroszkóppal összekapcsolt, Renishaw 1000 típusú Raman-spektrométeren végeztem. Vizsgálataimhoz a mikroszkóp objektív lencségi közül az 50-szeres nagyításút használtam, amely a gerjesztőnyalábot 2  $\mu\text{m}$  átmérőjűre fókuszálja. Tekintettel arra, hogy a vizsgált minták lumineszkálnak, ezért gerjesztő fényforrásként, a lumineszcencia szempontjából kevésbé hatékony, 27 mW teljesítményű, 785 nm hullámhosszú diódalézer szolgált. A spektrumokat 50-1200  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban regisztráltam. Az intenzitás mérésére egy 576x20 pixeles CCD szolgált. A jobb jel/zaj viszony több, egymást követő mérés összegzésével és a mérési idő növelésével érhető el, így 50 s mérési idővel és húsz egymást követő mérés összegzésével dolgoztam. A spektrométer felbontása 1  $\text{cm}^{-1}$  volt.

### 3.2.4. Szilárdmintás HR-CS-GFAAS

A kísérleteket az MTA Wigner SZFI-ben, Analytik Jena ContraAA-700 típusú tandem HR-CS-AAS spektrométeren (Analytik Jena AG, Jena, Németország), videó-kamerával ellátott THGA-val (transversely heated graphite atomizer, keresztfűtésű (oldalain fűtött) grafitkemence) végeztem. A készülék Analytik Jena SSA-600L típusú szilárdmintás- és MPE-60 típusú oldatos automata mintaadagolóval is rendelkezik. Az SSA-600L automatizált szilárdminta-bevivő rendszerrel, beépített mikromérleggel (pontosság:  $\pm 1 \mu\text{g}$ ) és folyadékadagoló egységgel (liquid dosing accessory - LDA) van felszerelve. Utóbbival kalibrálóoldatok/adalékanyagok/kémiai módosítók adagolhatók a mintahordozó grafitcsónakra, a már bemért szilárd minta mellé. A spektrométer optikája egy nagyintenzitású, pontszerű, xenon ívkisülési lámpát (optimalizált munkaponti árama: 13 A), mint elsődleges fényforrást, egy nagyfelbontású kettős monokromátort, valamint egy 588 pixeles CCD-t tartalmaz. Az elemzésekhez a Na I 285,3013 nm, Na I 268,034 nm, Li I 610,353 nm és Li I 670,7845 nm elemzővonalakat választottam ki.

A szilárdmintás meghatározásokhoz pirolitikus grafit bevonatú, oldatadagoló nyílás nélküli grafit IC-csőveket (Analytik Jena) és pirolitikus grafit IC-platformokat (Analytik Jena) használtam. A szilárdmintás módszer optimalizálását standard oldatok segítségével, PIN-platformmal (pirolitikus grafit bevonatú integrált) és oldatadagoló nyílással ellátott

pirolitikus grafit THGA csövekkel (Analytik Jena) végeztem. A grafitcsöveket minden nap, az első elemzést megelőzően, a gyártó által javasolt „formázás” grafitkemence felfűtési programmal kondicionáltam, mely művelet a grafitkemence hőmérsékletének pontos, pirométeres kalibrációjához is szükséges. Öblítőgázként nagytisztaságú (4N6, Messer-Magyarország, Budapest) argont használtam 2000 cm<sup>3</sup>/min külső kemencegáz áramlási sebességgel. A belső kemencegáz (Ar) áramlási sebességeket és a hevítési programokat a 10. táblázat tartalmazza. Az előkezelési és az atomizációs lépések során alkalmazható optimális hőmérsékletek a mátrixtól és a meghatározandó elemtől függenek, és optimalizálhatók a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék felvételével. Ekkor az atomizációs hőmérsékletet optimális értéken tartva a pirolízis hőmérsékletet változtatjuk, illetve a pirolízis hőmérsékletet az optimális értéken tartva az atomizációs hőmérsékletet változtatjuk. Az előkezelési, illetve az atomizációs hőmérséklet függvényében ábrázoljuk a mért integrált abszorbanciákat. Az optimális előkezelési hőmérséklet az a legnagyobb hőmérséklet, amelynél még nem következik be jelcsökkenés, az optimális atomizációs hőmérséklet pedig az a legkisebb hőmérséklet, amelyen az abszorbanciajel már elérte a maximumát. Az atomizációs görbéből megkapható a meghatározandó elem megjelenési hőmérséklete, amely az a legkisebb atomizációs hőmérséklet, amelyen a vizsgált elem abszorbanciája éppen megkülönböztethető a háttérabszorbanciától (azaz az atomizációs görbe emelkedő szakaszának a kezdete).

Szilárdmintás elemzéskor a grafitcsövek élettartama 250-300 analitikai ciklus volt, míg a grafitcsónakok csupán 30 és 50 közötti analitikai ciklust bírtak ki. Ez a rövid élettartam az ittrium-oxiortoszilikát mátrix maró tulajdonságának volt köszönhető, amely jelentősen gyorsította a pirolitikus grafitbevonatok elbomlását. Az optimalizált grafitkemence fűtési programokat a 10. táblázatban tüntettem fel. Pontosan ismert Li- és Na-tartalmú, szilárd ittrium-oxiortoszilikát minta hiányában, - amely megfelelő kalibráló standard lehetett volna a szilárdmintás módszerhez, - pontosan ismert koncentrációjú Li és Na törzsoldatokból hígított standard oldatokat használtam. A kalibrációt standard addíciós módszerrel végeztem. Az eredmények feldolgozásakor a normált integrált abszorbancia értékeket vettem figyelembe, amely az integrált abszorbancia ( $A_{int}$ ) grafitcsónakba bemért minta tömegére normált értéke. A standard addíciós kalibráló egyenes pontjainak megadásához minden egyes meghatározást legalább 5-7-szer ismételt meg, melyekből, - a grafikai megjelenítés előtt, - átlagos abszorbanciát és standard deviációt (SD) számítottam.

10. táblázat Li és Na meghatározásához használt SS-GFAAS hevítési programok

Lépés	Hőmérséklet (°C) <sup>1*</sup>	Felfűtési sebesség (°C/s)	Hőntartási idő (s)	Belső gázáramlási sebesség (dm <sup>3</sup> /min)
Szárítás 1	80	6	20	2
Szárítás 2	90	3	20	2
Szárítás 3	110	5	10	2
Pirolízis 1	350	50	20	2
Pirolízis 2	800*	300	10	2
Gáz áramlás beállítás	800	0	5	0
Atomizáció	2400*	2000	10/5 <sup>a</sup> /3 <sup>b</sup>	0
Tisztítás	2450	500	4	2

<sup>a</sup> optimális hőntartási idő a porított YSO minták Na tartalmának szilárdmintás elemzése esetén

<sup>b</sup> optimális hőntartási idő a porított krill nemzetközi referenciá anyag Na tartalmának szilárdmintás elemzése esetén.

<sup>1\*</sup> A Li és Na meghatározásokhoz az optimális pirolízis és atomizációs hőmérsékleteket a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék alapján határoztam meg, melyeket később részletesen tárgyalok a 4.2. fejezetben. Oldatos és szilárdmintás elemzéseknél is ugyanezeket a hőmérsékleteket alkalmaztam.

### 3.2.4.1. Felhasznált anyagok

Oldatos méréseknél a hígításokhoz, kalibráló és egyéb oldatok elkészítéséhez kizárólag analitikai tisztaságú (Reanal, Budapest, Magyarország), vagy annál jobb minőségű vegyszereket, illetve ioncserélt vizet (ELGA Purelab Option-R<sub>7</sub>, ELGA Labwater/VWS(UK) Ltd., High Wycombe, UK; ellenállása 15 MΩ cm), valamint kalibrált mérőlombikokat, és mikropipettákat használtam fel. Az egyelemes Li és Na standard oldatokat 1000 mg/L-es törzsoldatokból hígítással készítettem. A standard oldatokat 0,144 mol/L salétromsavban tartósítottam. A Li és Na törzsoldatok (mindegyik 1000 mg/L) LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, vagy Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> porvegyszerek (Merck, Riedel-de Haen, Németország) az elektronikus analitikai mérlegen való pontos bemérésével és nagy tisztaságú desztillált vízben és/vagy minimális mennyiségű, Suprapur minőségű cc. sósavban (Merck) való feloldásával készítettem. A törzsoldatokat 1-6 mol/L HCl, vagy HNO<sub>3</sub> hozzáadásával tartósítottam. Az AAS analízishez használt porított, polikristályos itrium-oxiortoszilikát pasztillák részletes mintakészítési eljárása fentebb került bemutatásra (3.1. fejezet). Attól függően, hogy Li-, vagy Na-tartalmúak voltak-e a minták, körülbelül 0,1-0,4 mg mennyiségű porított szilárd mintát mértem be a grafitcsónakba, amelyet a minta adagolása előtt és után lemértem a GFAAS készülék elektronikus mikromérlegén. A szilárd minták bemérése után a kalibráló oldatokat az LDA oldatadagolóval pipettáztam be.

### 3.2.4.2. Nemzetközi hitelesített referencia anyagok (CRM) elemzése

Az oldatos kalibráció és a szilárdmintás meghatározás pontosságának ellenőrzéséhez, a CRM MURST-ISS-A2 antarktisi porított krill és GBW-07407 porított talaj (laterit) nemzetközileg hitelesített referencia anyagokat használtam. A CRM-ek elemzését szilárdmintás HR-CS-GFAAS és/vagy oldatos HR-CS-FAAS módszerek segítségével végeztem. A szilárdmintás elemzéseknél, - amennyiben az lehetséges volt, - ugyanolyan eljárásokat és beállításokat alkalmaztam, mint az oxiortoszilikát minták esetében. Az oldatos módszereknél, hozzávetőleg 0,05 g mennyiségű krill, vagy 0,1 g talaj CRM (por) mintát tartam fel PTFE edényben (össztérfogat: 23 ml) egy Parr<sup>TM</sup> 4745 típusú savas feltáró bombában (Parr Instrument Company, Moline, Illinois, USA). Három párhuzamos mintát készítettem minden egyes CRM-ből. Egy krill minta feltárásához 4 ml cc. HNO<sub>3</sub>-at (Suprapur, Merck), míg egy talajmintához 4 ml cc. HNO<sub>3</sub> plusz 1 ml cc. HF (RPE, Carlo Erba) adagoltam az előzőleg, az elektronikus analitikai mérlegen pontosan bemért referencia (por) mintához; ezután a PTFE edény fedelét lezártam, és azt a Parr acélbombába helyeztem.

A vak oldatokat ezzel megegyező módon készítettem, referenciaanyagok nélkül. A feltárást a feltárási bombák szárítókemencébe helyezésével, a krill esetében 150 °C-on 4,5 órán át, míg talajmintáknál 5,5 órán át tartó melegítésével végeztem. Ezután a PTFE edényekből a CRM-minta feltárt, átlátszó oldatát egy 50 ml térfogatú kalibrált lombikba öntöttem és ioncserélt/desztillált vízzel hígítottam/jelig töltöttem.

### 3.2.5. HR-CS-FAAS mérési körülmények

Az FAAS elemzéseket is az MTA Wigner SZFI-ben végeztem, a ContrAA-700 lángatomabszorpciós spektrométerrel. Levegő-acetilén (acetilén tisztaság: 99,6% v/v; Messer-Magyarország) lángot használtam, szabványos, 10 cm-es égőfejjel. A HR-CS-FAAS elemzésekhez kvázi-szimultán módban, a Li I 670,7845 nm és a Na I 589,9953 nm elemzővonalakat választottam, iteratív háttérkorrekciós (IBC) módszert és 3 pixeles abszorbanciajel kiértékelést alkalmazva. A Li és Na meghatározásokhoz az optikai és a lángparamétereket a lehető legnagyobb érzékenység elérése céljából optimalizáltam a spektrométer szoftvere segítségével. Bár a két meghatározandó elem optimális mérési körülményei hasonlóknak adódtak, kompromisszumként a Li-nál kapott feltételeket választottam, köszönhetően annak, hogy a minták sokkal kevesebb Li-ot tartalmaznak, mint Na-ot. Az optimalizált mérési feltételeket a 11. táblázat tartalmazza. Az ionizációs puffert valamilyen kis ionizációs energiával (IE) rendelkező elem könnyen disszociáló sója (pl. CsCl), amely nagyobb hányada a lángba kerülve ionizálódik, ezzel megnövelve az elektronkoncentrációt, ezáltal a meghatározandó elem ionizációját visszaszorítja. Minden egyes standard és a minta meghatározáshoz 0,1% CsCl ionizációs puffert adagoltam CsCl törzsoldatból. Utóbbit (1% m/v) tiszta CsCl por (BDH Chemicals Ltd., Poole, Nagy-Britannia) analitikai mérlegen végzett bemérésével és nagy tisztaságú vízben feloldásával készítettem.

11. táblázat FAAS mérési feltételek

Levegő-acetilén gázáramlási sebessége (L/h)	75
Levegő-acetilén arány	0,16
Késleltetési idő (s)	15
Integrálási idő (s)	3
Megfigyelési lángmagasság (mm)	5
Porlasztó	pneumatikus, állítható
Mintabeviteli sebesség (mL/min)	3,4



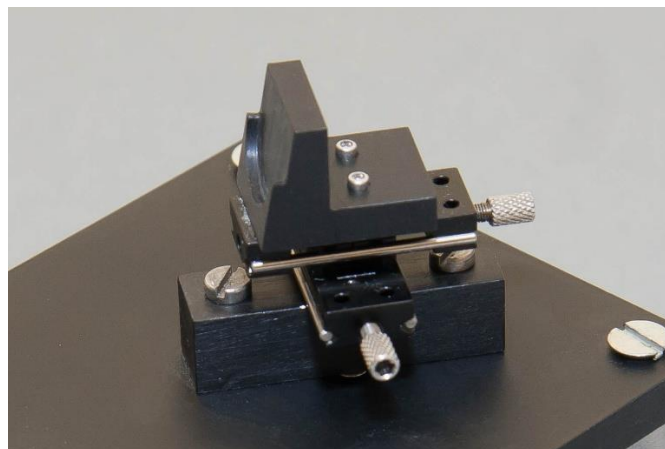
### 3.2.6. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokat egy Leo 1540 XB digitális, speciális (Gemini) elektronoptikájú pásztázó elektronmikroszóppal (FEGSEM), 5 keV gyorsítófeszültség mellett, a 1400 °C-on 5 órán át vákuumban hőkezelt porított pasztillákon, az MTA MFA, Mikrotechnológiai Osztályon végeztük. A porított mintákat kétoldalú, szén alapú ragasztószalaggal rögzítettük a mintatartóhoz. Annak ellenére, hogy a minták szigetelők, nem volt szükséges aranyat, vagy szenet párolni a felületükre, mivel csak 5 keV energiájú sugár alkalmaztunk a méréshez. Így elkerülhető volt a minta zavaró töltődése. Az alkalmazott nagyítások 100-, 1000-, 5000-, 20000-, 50000-szeresek voltak. A munkatávolság 4,2 mm volt. Az elektronsugarat W/ZrO (Schottky) téremissziós katód állította elő. A Leo 1540XB rendszer esetén az elektronsugár útjában nincs közbülső fókuszpont (crossover) a forrás és a minta felülete között. A katód csúcsából kilépő elektronokat a pozitívan előfeszített kihúzó tér viszonylag nagy energiára (20 keV) gyorsítja fel. A sugár a teljes oszlopon ezzel az energiával halad át, majd a mintafelület közelében a fékező erőtér 0,1-20 keV energiára lassítja. Optimális esetben közepes energiákon 2-5 nm sugárátmérőjű nyalábot is előállíthatunk, 2-5 keV energián is elérhető a 10 nm-es felbontás. A rendszer 20-30 keV között hagyományos mikroszkópként (fékezőtér nélkül) működik. A Leo 1540XB rendszeren alaphelyzetben két detektor található. Az egyik egy hagyományos Everhart-Thornley szekunderelektron-detektor, a másik az elektronszlop objektívlencsében belül található In-Lens szekunderelektron-detektor. A detektorokkal külön-külön és egyszerre is készültek felvételek, ezáltal a vizsgált területről részletesebb képet lehetett alkotni.

### 3.2.7. Fotolumineszcencia mérés

A különböző hőmérsékleteken, pasztillaként hőkezelt (870, 1013, 1200, 1300, és 1400 °C-on) és alkáli-fluoriddal adalékolt (LiF/NaF) azonos  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú minták fotolumineszcencia vizsgálatát Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 készülékkel végeztem. Különböző  $\text{Ce}^{3+}$ - és  $\text{Y}^{3+}$ -tartalmú YSO és LYSO pasztillákhoz Horiba Jobin Yvon Nanolog fluoreszcencia spektrofotométert használtam. A méréseket szobahőmérsékleten, reflexiós geometriában ( $\sim 45^\circ$ ) végeztem, változatlan megvilágítási geometria mellett. A készülékben léptetőmotorral mechanikusan mozgatott diffrakciós rácsok teszik lehetővé, hogy a gerjesztő és az emissziós oldalon a 200-900 nm-es (6,2–1,38 eV) hullámhossz-tartományban gerjesszünk, illetve detektáljunk. Mind a gerjesztési, mind az emissziós oldalon változtathatjuk a spektrális résszélességet és a mintavételezési tartományt. A jó jel/zaj viszony

elérése érdekében megfelelően lehet választani a mérésnél alkalmazott időállandót és a letapogatási sebességet. Gerjesztő fényforrásként nagynyomású xenon-ívlámpa szolgált, míg detektorként egy R928P típusú PMT. Az emissziós spektrum a lumineszcencia intenzitás energia szerinti eloszlását mutatja, melyet egy adott gerjesztő energiánál, 360 nm hullámhosszúságú gerjesztő fény segítségével vettem fel. A gerjesztési spektrum a lumineszcencia intenzitásának változása a gerjesztő fotonenergia függvényében, melyet adott emissziós energiánál regisztráltam. Ez utóbbi arról tájékoztat, hogy milyen optikai átmenetek gerjesztenek hatékonyan lumineszcenciát. A méréseket mindig azonos feltételek mellett végeztem. A gerjesztő oldalon 0,5 nm-es, míg a detektálási oldalon 1,0 nm-es spektrális résszélességet alkalmaztam, így a megvilágított rész nagysága mindig ugyanakkora volt. A lépésköz 1 nm, az integrálási idő pedig 0,5 s volt a 2D (kétdimenziós) emissziós, illetve gerjesztési spektrumok felvételekor. Méréseim során a detektorba érkező intenzitásokat, szükség szerint 10%-os áteresztőképességű szűrkeszűrőkkel csökkentettem. Az azonos mérési körülmények lehetőségének megteremtésére, egy erre a célra készített, – speciálisan a pasztillák méreteihez igazodó, – mintatartó készült (készítő: Máté László, MTA Wigner SZFI, Kristályfizikai Csoport), amely egy sínrendszernek köszönhetően előre-hátra és jobbra-balra mozgatható (14. ábra). Minden mérési sorozat előtt egy referencia mintapasztillával elvégeztem az adott mérési nap legjobb fénykihozatalát eredményező pozíció beállítását. A mintatartó jobbra-balra mozgathatósága lehetőséget adott a pasztillák különböző részeinek mérésére, amelyeket a pasztilla mindkét oldalának középső, bal és jobb oldali területein végeztem el, majd az ezekre nyert intenzitás-értékeket átlagoltam. A kiértékelések során a lámpaintenzitással korrigált lumineszcencia intenzitásokat használtam fel.



14. ábra PL mérésekhez használt mintatartó fényképe

## 4. Eredmények és értékelésük

### 4.1. Előállítási eljárás optimalizálása

Az előállítani kívánt polikristályos minták megfelelő fázisztisztaságának eléréséhez, és a lumineszcencia intenzitás növelése érdekében a szintézis eljárás több paraméterét optimalizáltam. A hőkezelési program optimalizálásához tanulmányoztam a különböző véghőmérsékletek alkalmazásának fázisztisztaságra és lumineszcencia tulajdonságokra kifejtett hatását. Ezt követően, a már optimalizált hőkezelési programmal a különböző mennyiségben hozzáadott alkáli-halogenid és alkáli-borát adalékanyagokkal készített mintákat összehasonlítottam szintén a fázisztisztaság és lumineszcencia intenzitások tekintetében, hogy kiválaszthassam az optimális adalékanyagot és annak koncentrációját. Végül a lumineszcencia intenzitás további növelése érdekében a  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom, majd  $\text{Y}^{3+}$ -tartalom lumineszcencia tulajdonságokra gyakorolt hatását elemeztem.

#### 4.1.1. Raman-spektroszkópia

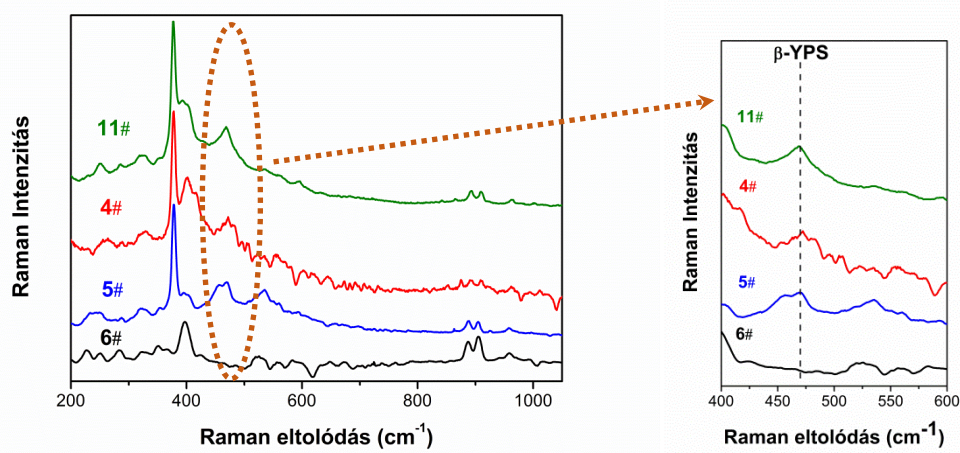
A különböző adalékanyagok és előállítási körülmények (koncentráció, valamint hőkezelési paraméterek) hatását a minta fázisztisztaságára Raman-spektroszkópiával, röntgen-pordiffrakcióval és fotolumineszcencia mérésekkel tanulmányoztam.

Az  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  rendszer polimorf vegyületeinek Raman-spektrumai bizonyos közös jellemzőkkel rendelkeznek: míg a spektrum alacsony hullámszám-tartományát az Y-O rezgési módusok uralják, a nagyfrekvenciás tartományra a különböző Si-O típusú módusok jellemzőek. Így a Raman-spektroszkópiai módszert a fázisztisztaság előzetes detektálására használtam, és a kapott eredmények alapján kiválasztott minták XRD vizsgálatokra kerültek.

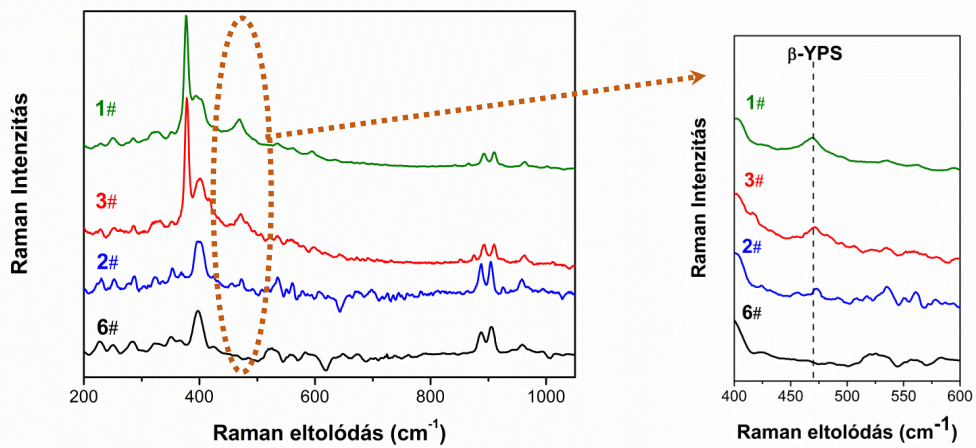
A minták fázisztisztaságának Raman-spektroszkópiával végzett minősítésekor egyrészt az X2-fázisú YSO egykristály Raman-spektrumát, másrészt a parazita fázisokra vonatkozó irodalmi adatokat vettem figyelembe. Az X2-YSO egykristály Raman-spektruma három fő tartományra osztható: az alacsony hullámszám tartományban a RE-RE vegyértékrezgések,  $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  között a RE-O, míg a  $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  hullámszámtartományban a Si-O rezgési sávok találhatóak. Fázisazonosításra a jellemzően nagy Raman-intenzitású, a  $\sim 340\text{-}430\text{ cm}^{-1}$  és  $\sim 520\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  hullámszámtartományban megjelenő négy fő  $A_g$  és öt fő  $B_g$  szimmetriához tartozó Y-O rezgési sávok, valamint az  $A_g$  szimmetriájú,  $887$  és  $906\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő Si-O rezgési sávok a legalkalmasabbak [51]. A parazita fázisok pszeudo-tetraéder  $[\text{SiO}_4]^{4-}$

egységeihez rendelhető belső módusok  $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  közé esnek. A szilikátvegyületek Raman-spektrumának magas hullámszámtartományában jellemző sávjai alapján különböztethetőek meg a szilikáthálózatok strukturális eltérései. A megfigyelt sávok relatív intenzitása és pozíciója segít a valós  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraéder környezetének felderítésében [160]. Ezen régióban, négy Si-O szimmetrikus nyújtási módus segítségével, -  $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$  és  $850\text{ cm}^{-1}$ , - a diszilikát, metaszilikát és ortoszilikát típusú összetételeket azonosítottam.

Az  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2 órán át, majd  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -on 5 órán át hőkezelt  $\sim 8$ ,  $\sim 15$  és  $\sim 18$  mol% NaF adalékanyaggal (15. ábra, 11#, 4#, 5#), valamint a  $\sim 8$ ,  $\sim 18$  és  $\sim 22$  mol% LiF adalékanyaggal (16. ábra, 1#, 2#, 3#), készült minták, illetve referenciaként, egy porított X2-fázisú YSO egykristály (6 #) Raman-spektrumai a 15. és 16. ábrán láthatóak.

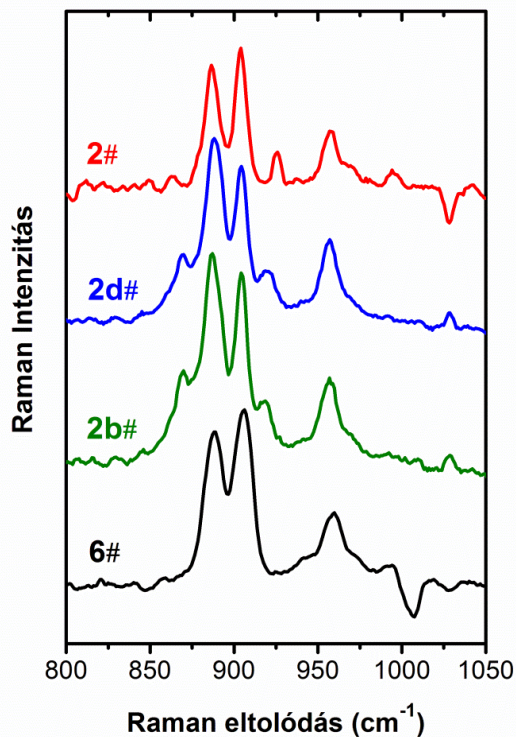


15. ábra A  $\sim 8$ ,  $\sim 15$ , és  $\sim 18$  mol% NaF adalékanyaggal készült minták (rendre 11#, 4#, és 5#), illetve referenciaként, egy porított X2-YSO egykristály (6#) Raman-spektrumai



16. ábra A hőkezelt ~8, ~18 és ~22 mol% LiF adalékanyaggal készült minták (1#, 2#, 3#), illetve referenciaként, egy porított X2-YSO egykristály (6#) Raman-spektrumai.

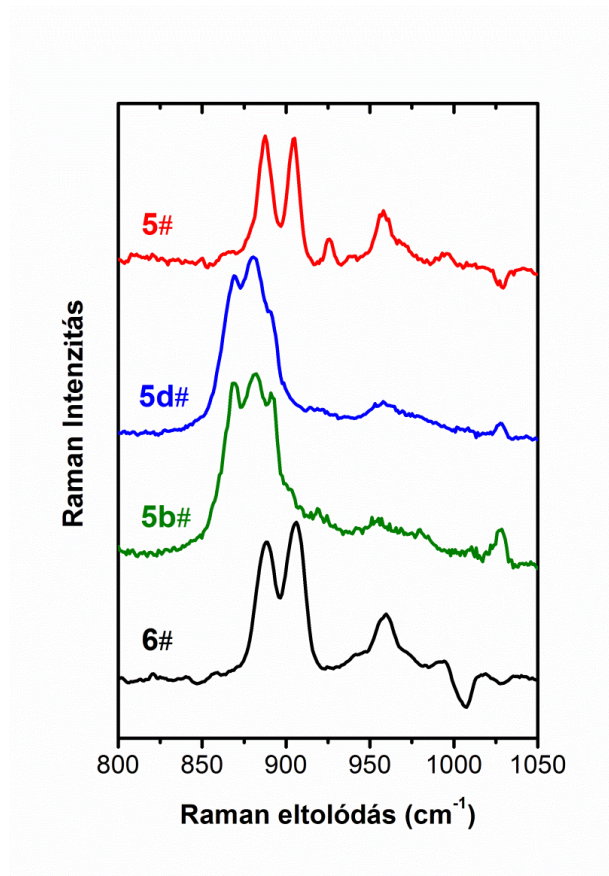
Mind a NaF, mind pedig a LiF adalékokkal készült minták Raman-spektrumai azt mutatják, hogy kevesebb adalékanyag használatkor nagyobb mennyiségű, - a parazita fázisok jelenlétére utaló, - rezgési sáv jelent meg. A ~18 mol% LiF adalékanyaggal készült minta (2#) kivételével az összes NaF és LiF adalékolt minta spektrumában  $373\text{ cm}^{-1}$ -nél található egy nagy intenzitású, elreagálatlan, vagy bomlástermékként jelentkező  $\text{Y}_2\text{O}_3$  szennyező jelenlétére utaló sáv (15-16. ábra), ami az ittrium-oxid egy jellemző  $F_g + A_g$  kombinációjú rezgési módusa [161]. A  $470\text{ cm}^{-1}$ -nél található rezgési sáv a  $\langle\beta\text{-YPS}\rangle$  fázisra utal. A ~5 m/m% LTB,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  eutektikum és NaCl adalékanyaggal készült minták Raman-spektrumai hasonló, vagy rosszabb eredményeket mutattak. A referenciaként használt X2-YSO egykristály spektrumával összevetve úgy tűnt, hogy a ~18 mol%-nyi LiF adalék használata hozott jobb eredményt. Így a továbbiakban ~18 mol% LiF és NaF adalékanyag koncentrációval készült YSO:Ce mintákat készítettem, és azok optimális hőkezelési hőmérsékletét kívántam meghatározni.



17. ábra A ~18 mol% LiF adalékkal, különböző hőkezelési lépésekből, 1000 °C (2b#), 1300 °C (2d#), és 1400 °C (2#), származó minták, illetve egy porított X2-YSO egykristály referencia minta (6#) Raman-spektrumai

A ~18 mol% alkáli-fluoriddal (LiF, vagy NaF) a különböző hőkezelési lépésekből (1000 °C/1150 °C, 1300 °C és 1400 °C) származó minták Raman-spektrumai a 17-18. ábrákon láthatóak. Ezen spektrumokat összevetve a tiszta X2-YSO kristály (6#) spektrumával világosan látszik, hogy a LiF adalékanyaggal készült mintáknál a <X2-YSO> fázisra jellemző sávok (887, 906 és 956  $\text{cm}^{-1}$ ) dominánsan jelennek meg már egy rövid, 1000° C-on végzett hőkezelés esetén is (2b#). Ezek a sávok az <X1-YSO> fázis 888, 924 és 1027  $\text{cm}^{-1}$ -nél fekvő sávjainak kíséretében jelentkeztek. Az <X1 és X2-YSO> fázisok rezgési sávjai mellett, 1300 °C-os hőkezeléskor egy intenzív sáv állandósul 870  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Ezt a sávot az <apatit> fázisban az  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraéder szimmetrikus nyújtási rezgéséhez lehet rendelni [162].



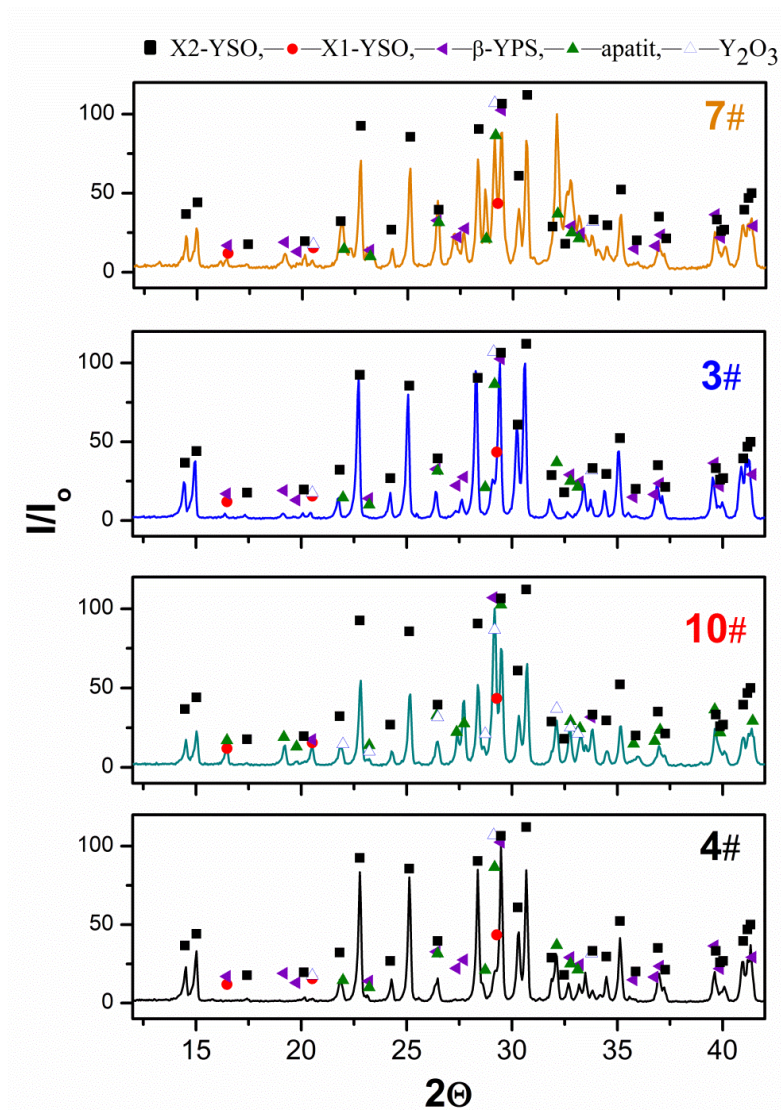


18. ábra A ~18 mol% NaF adalékkal, különböző hőkezelési lépésekből, - 1150 °C (5b#), 1300 °C (5d#), és 1400° C (5#) hőmérsékleten, - származó minták, illetve egy porított X2-YSO egykristály referencia minta (6#) Raman-spektrumai

A NaF adalékanyaggal, 1300 °C feletti hőkezelés után (18. ábra, 5b#, 5d# spektrumok) még <apatit> és <X1-YSO> fázisok sávjai uralják a spektrumot. Mindkét adalékanyag használata esetében, az 1400 °C-os hőkezelés után az <X2-YSO> a képződött fő fázis. Az új rezgési sávok felbukkanása a 922-962 cm<sup>-1</sup> frekvenciatartományban a <β-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>> fázis kialakulását jelzik [41]. A <β-YPS> kialakulása az <apatit> fázis termikus bomlásának következménye [163].

#### 4.1.2. Röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok

Az egymást követő 1000 °C-on 2 órán és 1400 °C-on 5 órán át végzett hőkezeléseken készült ittrium-oxiortoszilikát minták fázisztisztaságát röntgen-pordiffrakciós felvételek segítettek kideríteni. Az ~5 m/m% LTB, LiF, NaCl és NaF adalékanyagokkal készült minták diffraktogramjait a 19. ábrán mutatom be.

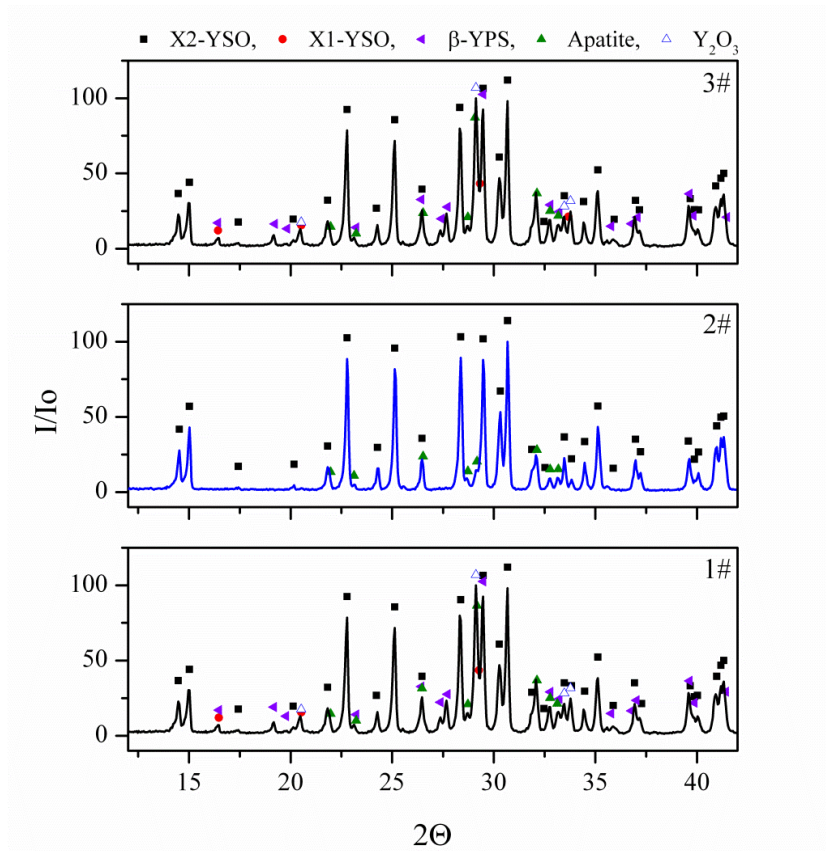


19. ábra Az ~5 m/m% LTB, LiF, NaCl és NaF (7#, 3#, 10#, 4#) adalékanyagokkal készült minták diffraktogramjai

Az LTB, illetve NaCl adalékanyaggal készült mintákban az előállítani kívánt <X2-YSO> fázis mellett jelentős a parazita fázisok mennyisége; elsősorban <X1-YSO>, <Y₂O₃>, <β-YPS>, <apatit> és kisebb mennyiségben <α-YPS> fázisok fordulnak elő. A NaF és LiF minták esetében domináns fázisként már <X2-YSO> mutatható ki. Ugyanakkor, igaz

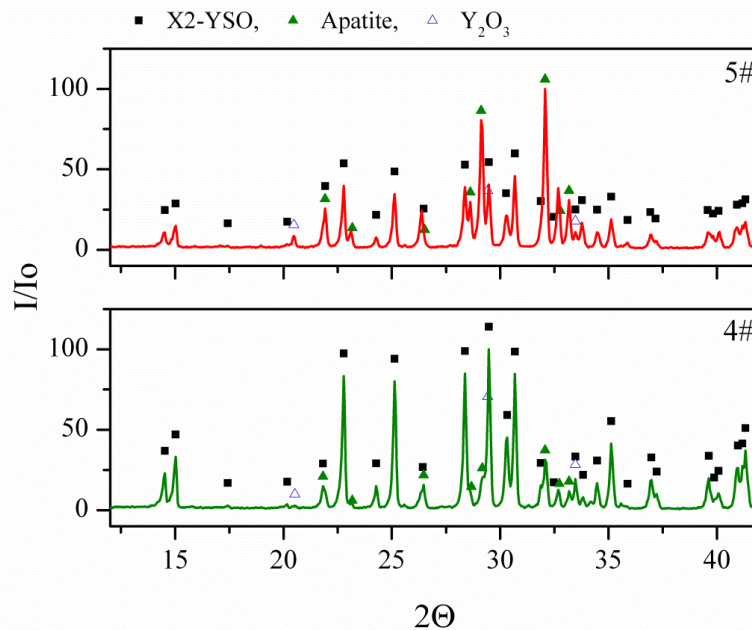


kisebb mennyiségben, de parazita fázisok jelenléte is kimutatható. Mindkét adalékanyaggal készített mintában döntően a köbös  $\langle Y_2O_3 \rangle$  jelentkezik, azonban emellett kisebb mennyiségben NaF mintában szilícium-oxiapatit  $\langle Y_{4.67}(SiO_4)_3O \rangle$  és  $\beta$ -itrium-diszilikát  $\langle \beta\text{-YPS} \rangle$ , míg a LiF mintában alacsony hőmérsékletű  $\langle X1\text{-YSO} \rangle$  fázis is marad. Ezen eredményeket a nyert Raman-spektrumok is alátámasztják. A fluorid-tartalmú adalékanyagok hatékonyabbnak bizonyultak az  $Y_2O_3$  és a  $SiO_2$  közötti reakció elősegítésében. Így a továbbiakban a LiF és a NaF optimális adalékanyag mennyiségét határoztam meg. A LiF és NaF adalékanyagok felhasználásával készült minták diffraktogramjait a 20. és 21. ábrák (1#-3# és 4#-5#) mutatják be.



20. ábra Az 1400 °C 5 órán át hőkezelt LiF adalékolt minták röntgen-pordiffrakciós felvételei, ~8, ~18 és 21,9 mol% LiF adalékkal készült minták diffraktogramjai (1-3#)

A kis (<8 mol%) adalékkoncentrációjú minták az adalékoltalan mintákhoz hasonló eredményeket adtak. Domináns fázisként az  $\langle X2\text{-YSO} \rangle$  mutatható ki, emellett kisebb hozzájárulással a következő fázisok: az alacsony hőmérsékletű  $\langle X1\text{-YSO} \rangle$ , a köbös  $\langle Y_2O_3 \rangle$ , a szilícium-oxiapatit  $\langle Y_{4.67}(SiO_4)_3O \rangle$  és a  $\beta$ -itrium-diszilikát  $\langle \beta\text{-YPS} \rangle$  figyelhetőek meg (20. ábra, 1#).



21. ábra Az 1400 °C 5 órán át hőkezelt NaF adalékolt minták röntgen-pordiffrakciós felvételei, ~15 és ~18 mol% NaF adalékkal készült minták diffraktogramjai (4-5#)<sup>2</sup>

Az alkáli-fluorid koncentráció növelésével (~18 mol%) a parazita fázisok mennyiségének csökkenése tapasztalható, ami arra utal, hogy az  $Y_2O_3$  és  $SiO_2$  vegyületek közötti reakció hatásfoka javult. A ~18 mol% LiF adalékanyag használatával, a parazita fázisok csökkenése jelentős, a diffraktogramon csupán kis mennyiségű <apatit> fázis jelenléte figyelhető meg (20. ábra, 2#). Ezzel szemben nátrium-fluoriddal adalékolt minták esetében, 14-18 mol% koncentrációtartományban <apatit> és < $Y_2O_3$ > fázisok még mindig kimutathatóak (21. ábra, 4#, 5#). Az adalékanyagok mennyiségének további növelésével, a fázisztisztaság ismét degradálódott mind a lítium-, mind a nátrium-fluorid alkalmazása esetében (20. ábra, 3# és 21. ábra 5#). Érdemes megemlíteni, hogy LiF és NaF fázisok jelenléte nem volt kimutatható. A röntgendiffrakciós eredmények összegzéseként megállapítható, hogy a jó fázisztisztaság elérése érdekében a minták optimális alkálifém-adalékanyag koncentrációja közel 18 mol% (azaz 4-6 m/m%). Ez az adat összhangban van a szakirodalmi adatokkal (5 m/m% LiF és 2 m/m%  $KH_2PO_4$  adalékanyag, valamint 1200 °C hőkezelési hőmérséklet esetében) [104].

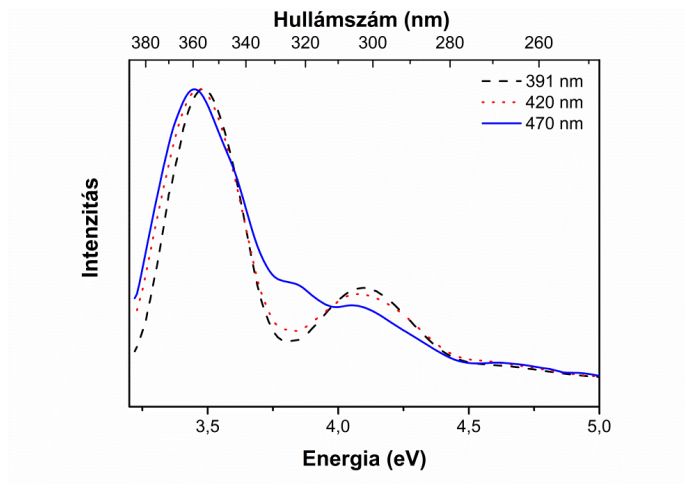
2 A kerámia mintákban JCPDS kártyák alapján a következő <YSO> fázisok és prekursor parazita fázisok azonosíthatók:  $Y_2SiO_5$  <X1-YSO>:52-1810, <X2-YSO>:36-1476,  $Y_2Si_2O_7$  < $\beta$ -YPS>:38-0440,  $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$  <apatit>: 30-1457 és < $Y_2O_3$ >:41-1105. Megjegyzés: Az <apatit> és <X2-YSO> karakterisztikus vonalpozíciójának szuperpozíciója 15 szögmásodpercen belül.

### 4.1.3. Fotolumineszcencia mérések

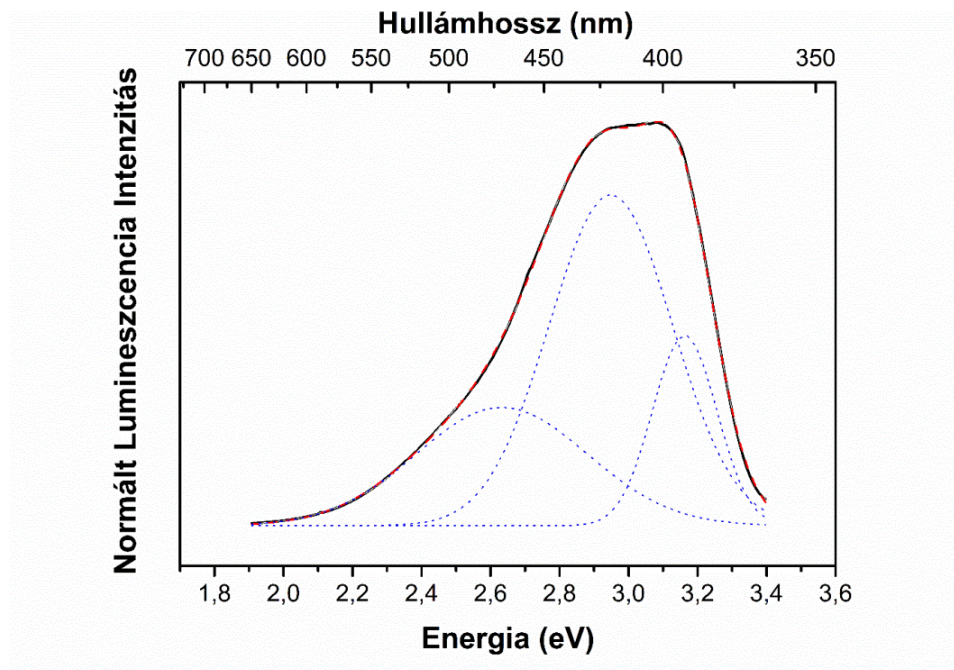
Számos esetben bebizonyosodott, hogy a YSO:Ce és LSO:Ce fényporok lumineszcencia intenzitása jelentősen növekedett  $\text{Na}^+$ , illetve  $\text{Li}^+$  adalékanyagok alkalmazásakor [80, 164]. A különböző adalékanyagok hatásának megértésére számos magyarázatot adnak, mint például azt, hogy csökkentik a B2 helyről B1 helyre történő energia transzfer esélyét [165], és a töltéssel rendelkező elektroncsapdák mennyiségét [166], töltéskompensációs szerepet töltenek be [167], reakcióközegként működnek [166], módosítják a kristályteret [168], megnövelik a  $\text{Ce}^{3+}$  beépülését a B1 helyekre és javítanak a  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  átalakulás koncentrációarányán. [168]. Ezek tisztázására megvizsgáltam a különböző Li- és Na-tartalmú adalékanyagok lumineszcencia tulajdonságokra gyakorolt hatását, melyet ebben a fejezetben mutatok be.

Az YSO:Ce fénykibocsátása a  $\text{Ce}^{3+}$  5d gerjesztett állapotból a 4f alapállapotba bekövetkező elektronátmenetének köszönhető, a lumineszcencia spektrumok jellemzően duplasávú szerkezete pedig az alapállapot szerinti felhasadás következménye ( $^2\text{F}_{5/2}$ ,  $^2\text{F}_{7/2}$ ) [72]. A  $\text{Ce}^{3+}$  nagyobb ionsugarának köszönhetően, elsősorban az X2-YSO rács 7-es koordinációs számú B1 ritkaföldfém helyére, kisebb valószínűséggel pedig a 6-os koordinációs számú B2 helyre épülnek be [55]. Az X2-fázisú YSO esetében a gerjesztési spektrum általában három gerjesztő sávra bontható: 4,59, 4,13, és intenzív 3,4 eV (270, 300 és 360 nm) sávokra [74]. Ezek a gerjesztő fotonenergiák mindkét ritkaföldfém helyen lévő  $\text{Ce}^{3+}$ -iont gerjesztik (B1 és B2).

Felvettem az 1400 °C-on hőkezelt, 0,5 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt YSO minták gerjesztési spektrumát, majd megkerestem azt a gerjesztő energiát, mellyel az összes, a mintákra jellemző lumineszcenciasáv gerjeszthető (22. ábra). A fentiekkel összhangban három gerjesztési sávot figyeltem meg, két gyenge intenzitásút 267 nm-nél és 300 nm-nél, illetve egy intenzív sávot 360 nm-nél. A továbbiakban ezt a 360 nm hullámhosszúságú (3,44 eV) gerjesztőfényt használtam a fotolumineszcencia mérésekhez.



22. ábra YSO:Ce minták jellemző gerjesztési spektruma 391, 420 és 470 nm-en rögzített emissziós hullámhosszakon felvéve

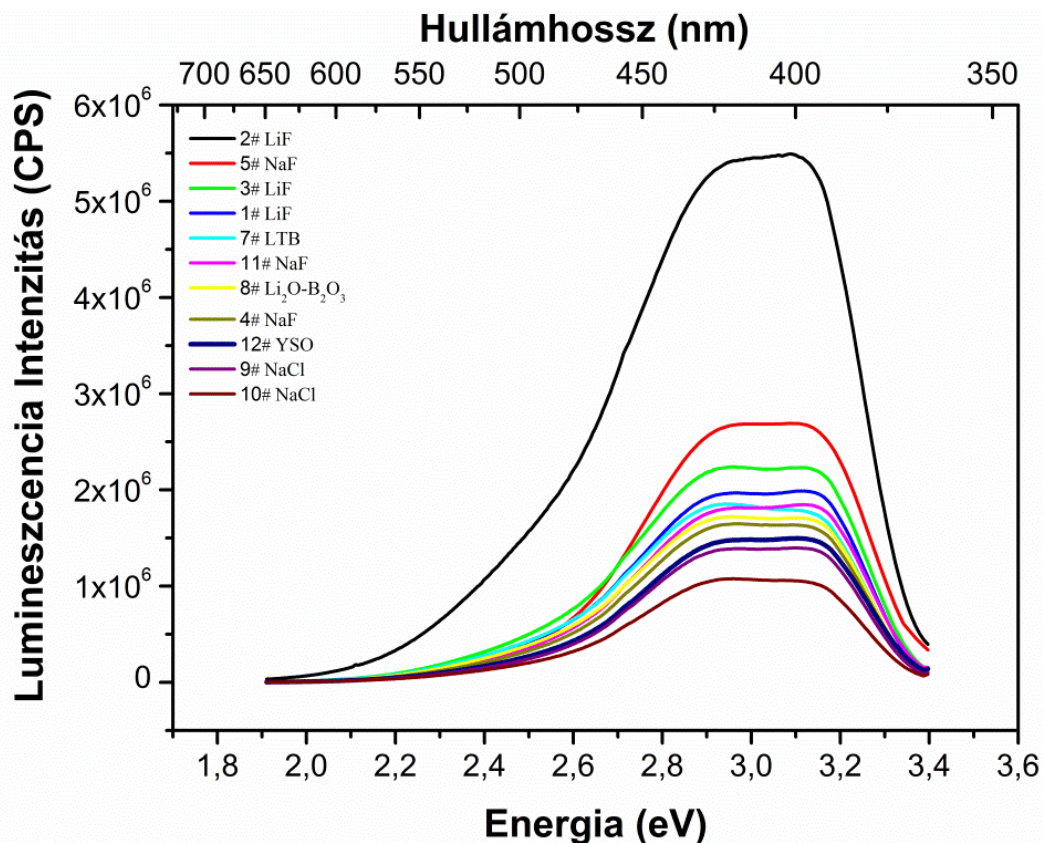


23. ábra Az 1400 °C-on hőkezelt, 0,5 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt és ~18 mol% LiF adalékanyaggal készített YSO minta normált és illesztett PL spektruma

Az 1400 °C-on hőkezelt, 0,5 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt és ~18 mol% LiF adalékanyaggal készített YSO minta 360 nm-es gerjesztőfényvel felvett PL-spektruma egyértelműen demonstrálja az YSO X2-fázisára jellemző lumineszcenciasávokat (23. ábra). Ennek megfelelően az X2-YSO:Ce spektrumban a domináns dublett emissziós sáv 400-420 nm körüli maximumát a B1 helynek, a spektrum kiszélesedéseit, a vállként, 470 nm



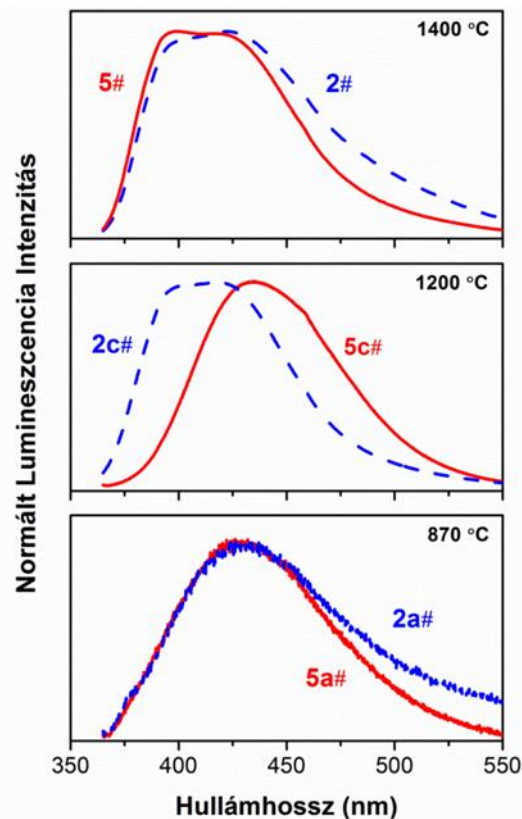
körül megjelenő sávot a B2 helynek tulajdoníthatjuk. A spektrumokra a legkisebb négyzetek módszere alapján Gauss görbét illeszttem; a három emissziós sávnak (391 nm, 420 nm és 452 nm) megfelelően. A két nagy energiájú emissziós sáv megfelel a B1 helyen elhelyezkedő  $Ce^{3+}$  alapállapot szerinti felhasadásának, míg a széles, alacsony energiájú sáv annak köszönhető, hogy a B2 helyen, az alapállapot felhasadása nem következik be a mérés hőmérsékletén (300 K). Az X1-YSO fázisban, ahol a ritkaföldfém helyek 9-es és 7-es koordinációs számúak (A1 és A2 helyek), a kettős emissziós csúcs az A1 helynek felel meg. Ekkor a  $Ce^{3+}$  alapállapot spin-pálya szerinti felhasadása eltolódik az alacsonyabb energiák irányába (körülbelül 434 nm-re és 465 nm-re), hiszen az X1-fázis átlagos Ce-O kovalens kötéstávolsága nagyobb az X2-fázisban megfigyeltékhez képest [10, 16].



24. ábra Különböző Li- és Na-tartalmú adalékanyagokkal készült YSO:Ce minták PL spektrumai

A 24. ábrán a különböző Li- és Na-tartalmú adalékanyagokkal készült YSO:Ce minták PL spektrumai láthatóak. A kapott lumineszcencia spektrumok 5-7-szer ismételt mérések eredményei, a lumineszcencia intenzitás-értékeket ezek átlaga adja, és minden esetben

ugyanazt az intenzitási sorrendet kaptam. E szerint az alkáli-fluorid adalékanyagok használatával nőtt leginkább a lumineszcencia intenzitás, ami összefügg a kapott XRD eredményekkel (ld. 19-21. ábra). Tehát, a NaCl, LTB és  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  eutektikumoknál a magasabb olvadáspontnak köszönhető, hogy az alkáli-fluoridok hozzáadásával javult a fázisztisztaság az X2-fázisú YSO-ra nézve, ami az X1-fázisú YSO-nál, illetve YPS fázisoknál is intenzívebb lumineszcenciát mutat. A LiF és NaF adalékanyagok optimális (~18 mol%) mennyiségének alkalmazásával értem el a legnagyobb lumineszcencia intenzitást, míg a legkisebb intenzitás értékek NaCl adalékanyaggal adódtak. Az adalékok fajtáján kívül, azok hozzáadott mennyisége is hatást gyakorolt a lumineszcencia intenzitás értékek alakulására: amennyiben az az optimális 18 mol%-nál kevesebb volt, a lumineszcencia intenzitás csökkent. Az ábrán szereplő minták lumineszcencia intenzitási sorrendje az előzetes Raman-spektroszkópiai és XRD eredményekkel összhangban van. A továbbiakban a ~18 mol% LiF és NaF adalékanyaggal készült YSO:Ce minták lumineszcencia tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgáltam a hőkezelési véghőmérséklet függvényében.



25. ábra Különböző hőmérsékleteken hőkezelt 0,5 mol% Ce és ~18 mol% LiF, vagy NaF adalékanyagokkal (870 °C: 2a# és 5a#; 1200 °C: 2c# és 5c#; 1400 °C: 2# és 5#) készült YSO minták PL spektrumai

A 0,5 mol% Ce és ~18 mol% LiF, vagy NaF adalékanyagokkal készült YSO minták hőkezelési hőmérséklettől való függését azok fotolumineszcencia (PL) spektrumai bizonyítják. Alacsonyabb szintézishőmérsékleten (pl. 870 °C) nyert minták spektruma jellemzően X1-fázisok jelenlétét mutatja LiF és NaF alkalmazásakor (*ld.* 25. ábra 2a# és 5a# spektrum). A széles emissziós sáv maximuma egy gyenge váll (~460 nm) megjelenése mellett 430-440 nm-nél található, ami megegyezik a szakirodalmi adatokkal [10, 16]. A két komponens megfelel az A1 helyre beépülő  $Ce^{3+}$  alapállapota felhasadásának. Habár a  $Ce^{3+}$ -ionok mindkét ritkaföldfém helyet elfoglalhatják, lumineszcencia csak az A1 helynek megfelelőnél figyelhető meg, az A2-ről A1 helyre irányuló energia transzfer révén [10]. A különböző NaF és LiF adalékanyaggal készült minták 1200 °C hőmérsékleten való további hőkezelésének következtében azok PL-spektrumai (25. ábra, 2c# és 5c# minták spektrumai), - összhangban a fázisvizsgálatok eredményeivel, - NaF esetén még mindig az X1-fázisra, míg LiF használatakor az X2-fázisra jellemzőek (az intenzitás maximumok körülbelül 391 nm-nél és 420 nm-nél láthatók).

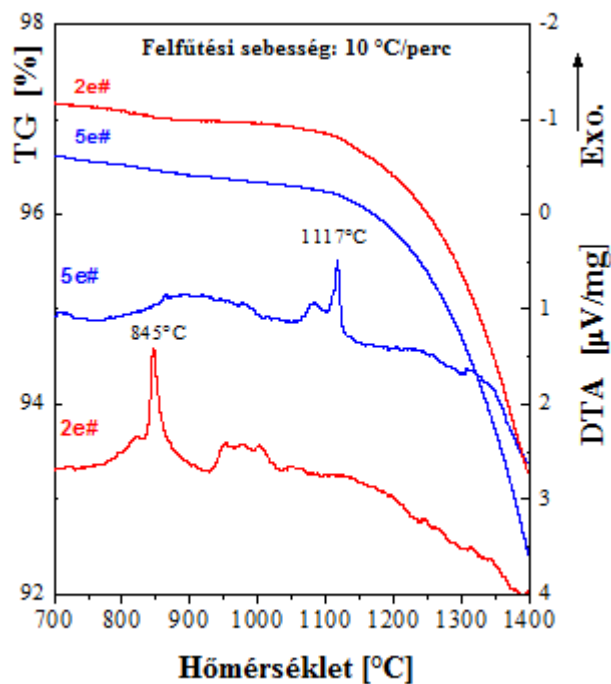
Az 1400 °C-os hőkezelési hőmérsékleteken mindkét adalékanyaggal készült minták lumineszcencia spektrumai (24. ábra, 2# és 5# spektrumok) hasonlóak. Ezek mind jellemzően az X2-fázis jelenlétére utalnak, egyetértésben a Raman-spektroszkópiával nyert eredményekkel (lásd fent). Bár az ábrán a normált spektrumok szerepelnek, meg kell említeni, hogy a kibocsátott fény intenzitása LiF adalékanyaggal közel kétszer nagyobb, mint az NaF használatával, azonos besugárzó fényintenzitást alkalmazása mellett. Ezenkívül, a legmagasabb lumineszcencia intenzitások a következő, optimális adalékanyag koncentrációknál figyelhetőek meg: ~18 mol% LiF és ~15 mol% NaF alkalmazásakor. Az eredmények azt jelzik, hogy az előállítani kívánt anyag olvadáspontjának, illetve adott hőmérsékleten lezajló reakcióinak ismeretében a megfelelő olvadáspontú, megfelelő mennyiségű adalékanyag hozzáadásával növelhető az intenzitás. Felvetődik, hogy az egyes adalékanyagok alkáli-ionjainak a kristályrácsba jelentős mennyiségben való beépítése is hozzájárult-e a lumineszcencia intenzitás javulásához, így ezzel a kérdéskörrel külön fejezetben foglalkozom (*ld.* 4.2. alfejezet).

#### 4.1.4. Termoanalitikai vizsgálatok

Mivel az általam használt adalékanyagok az  $Y_2O_3$  és az amorf szilícium-oxid közötti reakció felgyorsítását ígérik, ezért a kristályátalakulásokat és a fázisváltásokat DTA segítségével követtem nyomon. Az adalékanyagok kipárolgásának mechanizmusára pedig TG vizsgálatok szolgáltak.

A ~18 mol% adalékanyaggal készített minták DTA-TG görbéit a 26. ábra mutatja be, ahol a 8. táblázatban 2e# jelölésű LiF-os minták és 5e# NaF-os minták görbéi szerepelnek. Mindkét DTA görbe a 800-1150 °C tartományban kiterjedt/elhúzódó exoterm reakciókat mutat. A LiF adalékanyag esetén exoterm reakciók ~800 °C körül kezdődnek, 822 °C és 845 °C tetőzéssel, valamint széles csúcs jelentkezik a ~930 °C és 1030 °C közötti tartományban. A NaF adalékanyag termikus reakciói a ~850-950 °C tartományban egy kiterjedt exoterm csúccsal kezdődnek, melyet két további csúcs követ ~1080 °C és 1117 °C-nál. A DTA görbéken nincsen egyértelmű jele a LiF és NaF adalékok olvadáspontja szerinti folyadékfázis képződésének ( $T_{m, LiF} = 870$  °C,  $T_{m, NaF} = 990$  °C). Tiszta (1:1)  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  porok amorf-kristályos átalakulása 900-1100 °C hőmérséklet-tartományban megy végbe, <apatit> és <YSO> fázisok kialakulásával [162, 163]. Ebben a hőmérséklet-tartományban az alkáli-fluorid adalékanyagokkal készített mintákban, a szerkezeti hasonlóság alapján, szilícium-oxiapatit ( $Y_{4.67-x}(SiO_4)_3O$ ), alkáli-ittrium-oxiapatit ( $Li/NaY_9(SiO_4)_6O_2$ ) és vegyes alkáli-fluorapatit ( $Na_xY_{9-x}(SiO_4)_6O_{2-y}F_y$ ) kialakulására is van esély. Ezen vegyes ittrium-apatit vegyületek bomlása a szintézis során, - tiszta kiindulási anyagokra nézve, - magas hőmérsékleten zajlik (~1150 °C) [47], ami a fluorid- és az alkáli-ionok nagyobb részének reakcióelegyből való elvesztését (kipárolgását) jelenti (pl. 2# végső, 1400 °C-os hőkezelése után a Li-tartalom 3,67 mol%-nak adódott az AAS elemzési eredmények szerint). Fluor nyomokat sem az NMR, sem az IR-mérések nem mutattak ki.

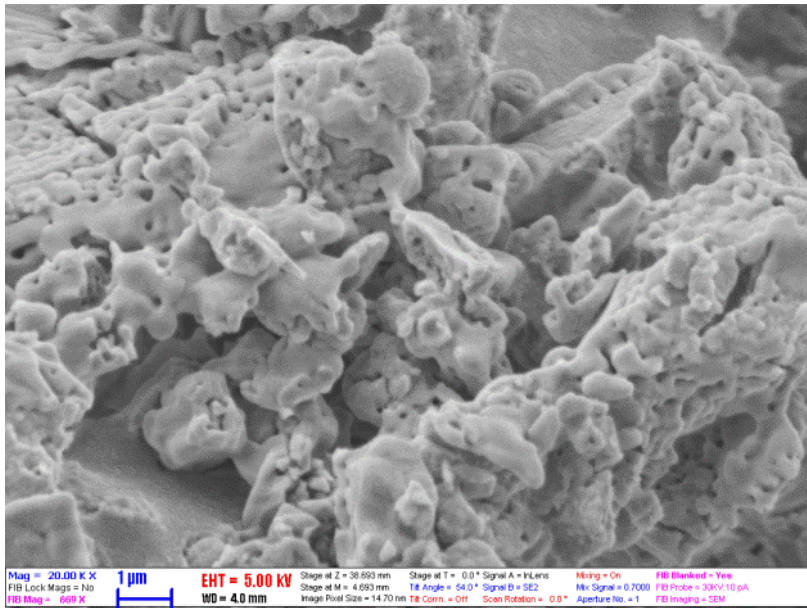




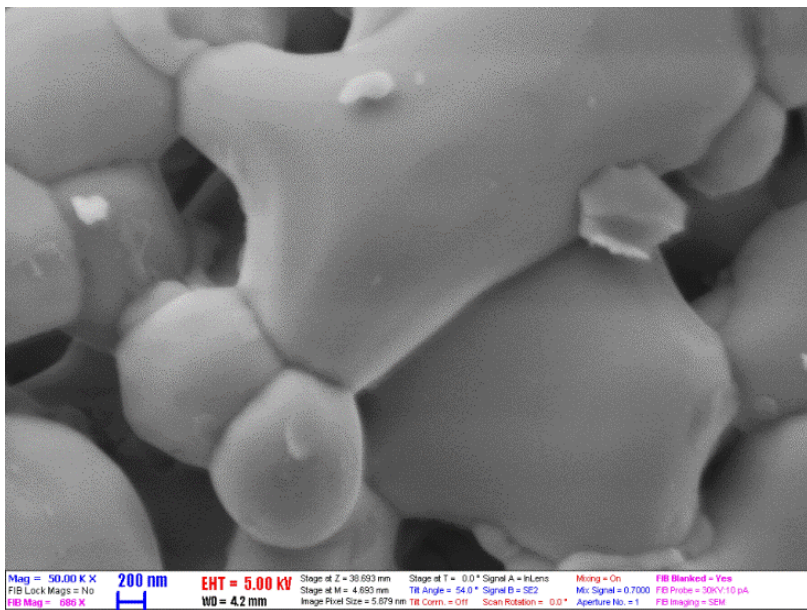
26. ábra A ~18 mol% adalékanyag-tartalmú YSO-LiF (2e#) és YSO-NaF (5e#) hőkezeletlen porkeverékek DTA-TG görbéi.

#### 4.1.5. Morfológiai vizsgálatok

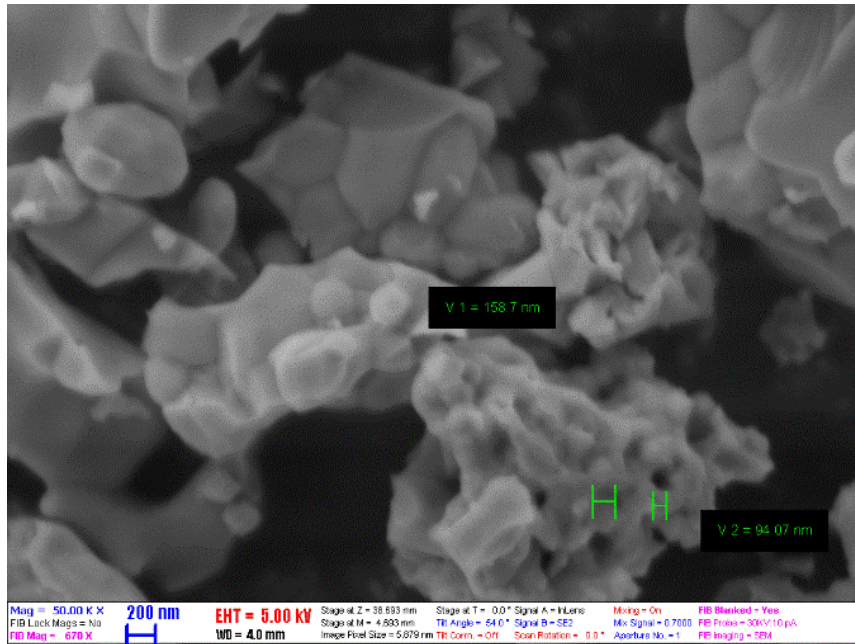
Úgy gondoltam, hogy az előzetes Raman, XRD, valamint termoanalitikai vizsgálatok eredményeit érdemes a különböző LiF és NaF adalékanyag koncentrációval előállított YSO mintákon készült SEM felvételekkel kiegészíteni. Elsősorban a LiF adalékanyag-tartalomnak a minta morfológiára és a szemcseméretre gyakorolt hatását tanulmányoztam. A vizsgált minták mindegyike 1400 °C-on 5 órán át hőkezelt, majd mozsárban porított YSO:Ce pasztilla, amelyekre különbség azok LiF adalékanyag-tartalmában volt (28-30. ábra). Abban az esetben, amikor adalékanyag nélkül készült a minta, porózus szerkezetű, patisszon-alakú agglomerátumok keletkeztek. Egy-egy ilyen kevésbé tagolt agglomerátum mérete több  $\mu\text{m}$  (27. ábra).



27. ábra Adalékanyag nélkül előállított YSO minta (12#) SEM felvétele (20000x nagyítás)

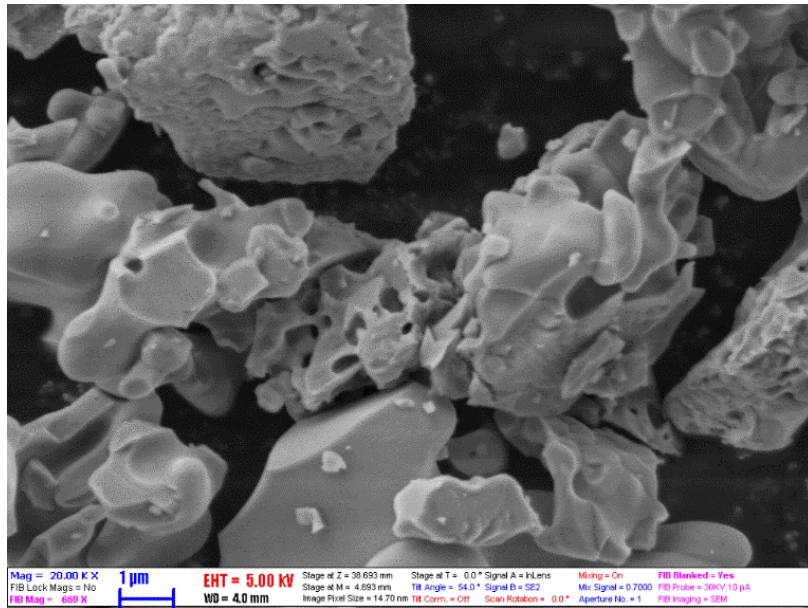


28. ábra ~8 mol% LiF adalékanyaggal előállított YSO minta (1#) SEM felvétele (50000x nagyítás)



29. ábra ~18 mol% LiF adalékanyaggal előállított YSO minta (2#) SEM felvétele (50000x nagyítás)

A 28. ábrán a ~8 mol% LiF adalékanyaggal előállított YSO mintáról készült SEM felvétel látható. Azt tapasztaltam, hogy már kis mennyiségű LiF adalékanyag alkalmazása is pozitív hatással volt a minta morfológiájára. Kompakt agglomerátumok alakultak ki, melyeken szemcsehatárok megjelenését is észleltem. Az átlagos szemcseméret körülbelül 2,5  $\mu\text{m}$ -re csökkent. A ~18 mol% LiF adalékanyag-tartalmú minta esetében jelentősen megváltozott a struktúra, illetve a szemcseméret is. Jól láthatóak az összeolvadt szemcsék közti szemcsehatárok a porítással szétört agglomerátumok felszínén. A szemcsék felszíne sima, méretük 500 nm alatti, átlagosan ~300 nm. Köztük néhány helyen még apróbb lyukak figyelhetők meg, de a minta alapvetően tömör szerkezetű (29. ábra). Összevetve az azonos LiF és NaF adalékanyag-tartalommal készült minták SEM képeit (30. ábra), a különbség egyértelmű. A NaF adalékkal készült minta a szemcsealak, szemcseméret, illetve struktúra tekintetében heterogén. Morfológiájukat tekintve a mintában találunk sima felületű, nagyméretű (kb. 4  $\mu\text{m}$  átmérőjű), tömör szemcséket is, azonban a néhány száz nm-es szemcsékből összetevődő, „karfiolszerű” agglomerátumok jelenléte a döntő.



30. ábra ~18 mol% NaF adalékanyaggal előállított YSO minta SEM felvétele (20000x nagyítás)

A kapott SEM felvételek alátámasztják a fotolumineszcencia mérések eredményeit. Nanoméretű anyagokban ugyanis a szemcsékben korlátozott számú elemi cella fér el. Így átlagosan csak néhány elektroncsapda található egy-egy szemcsén belül, ezért a csapdák véletlenszerűen és a szemcsék között jelentős számbeli fluktuációt mutatva oszlanak el. Néhány szemcse esetleg több csapdát is tartalmazhat, míg akadhat olyan is, amiben egy sem található. A lumineszcencia centrumok energiája csak rezonánsan adódhat át egy szemcsén belül, mivel a szemcsehatárok gátolják az energiatranszfert. A lumineszcencia centrumok számának növekedésével a koncentrációs (aktivátor ion) kioltás (quenching) először a sok csapdát tartalmazó szemcséket érinti. Azokban a szemcsékben, ahol nincs vagy csak kevés csapda található, a kioltás csak nagy aktivátor ion koncentráció esetén valósul meg, vagy egyáltalán nem következik be [169, 170]. Éppen ezért a nanoméretű, ~18 mol% LiF adalékanyaggal készült YSO:Ce minták kioltása nagyobb  $Ce^{3+}$ -tartalomnál következik be, mint az átlagosan jóval nagyobb szemcseméretű adalékanyag nélküli, vagy a mikroméretű szemcsékből álló ~18 mol% NaF adalékanyaggal és ~8 mol% LiF adalékanyaggal készült YSO:Ce minták esetén.

A SEM felvételek kiértékelésével megállapítottam, hogy az optimalizált előállítási eljárással készített polikristályos ittrium-oxiortoszilikát mintán jelentős szemcseméret csökkenést értem el, összevetésben a szakirodalomban hasonló eljárással készített YSO, vagy

YPS minták szemcseméretéhez képest. A szakirodalmi átlagos 5  $\mu\text{m}$ -es szemcseméret helyett [96, 104, 111, 114, 171, 172], a mintáim átlagosan egy nagyságrenddel kisebb, 200-500 nm-es szemcsemérettel rendelkeznek. Hasonló, vagy ennél jobb eredményeket csak szol-gél, illetve hidrotermális módszerekkel értek el [80, 109, 173], amelyek azonban hosszabb preparációs időt igénylő és költségesebb eljárások.

#### 4.1.6. Összegzés

A különböző adalékanyagokkal kapott eredmények arra engednek következtetni, hogy a  $\text{Li}^+$  és  $\text{Na}^+$ -ionok a szintézis alatt eltérően viselkednek. A Raman-spektroszkópiai mérések eredményei azt mutatják (15-18. ábra), hogy 1300 °C-on LiF-dal az <X2-YSO> fázis, míg NaF-dal pedig <X1-YSO> a kialakuló domináns fázis. A NaF-dal előállított mintákban, amint azt az XRD analízis is tanúsítja, az <apatit> fázis még hangsúlyosabban jelentkezik. Ez pedig összhangban van ezen minták nagyobb kristályosodási hőmérsékletével. A NaF adalékanyaggal készített minták késleltetett szerkezeti fejlődése kapcsolatban áll a  $\text{Na}^+$  ion kisebb mobilitásával, míg a  $\text{Li}^+$  diffúziója ennél jóval gyorsabb. A  $\text{Li}^+$  kis mérete lehetővé teszi annak gyors mozgását az egyik kation helyről egy másik helyre, mindenféle Si, vagy O pozíciókat érintő rendezetlenség nélkül. Továbbá, a  $\text{Li}^+$  hajlamos a két NBO-val rendelkező  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tetraéderhez közeli kation helyeket betölteni. Az <X2-YSO> fázis kialakulása az amorf-kristályos átalakulás megkezdésével pedig kiváltképpen kedvezményezett. A  $\text{Na}^+$  mozgása rendszerint a szerkezet betöltetlen helyeire ugrását követeli meg és a szilikátláncok mozgásával együtt következhet be. Köztudott, hogy az üveges szilikátok előállításának igen hatékony segítői az alkáli- és fluorid-ionok. A fluorid-ionok szerepet játszanak az O-Si-O kötések felhasításában és a klaszterméret csökkentésében. Az adalék alkálifém-ionok szerepe pedig az, hogy szabályozzák az NBO kötések számát és ennek megfelelően az olvadék polimerizációs fokát [174]. Míg a kation típusa befolyásolja az NBO eloszlást, az adalékanyag koncentrációja az NBO relatív mennyiségét határozza meg. A kisebb alkálifém-ionok, mint a  $\text{Li}^+$  és  $\text{Na}^+$  a szilikát hálózatban bimodális eloszlást mutatnak és hajlamosak fázisszétváláshoz vezető regionális csoportosulásra. A nátrium-üvegekkel szemben, a lítium-üvegekre jellemzőbb a közel tiszta szilícium-dioxid régiókra és alkáli-ionban gazdag fázisokra való szegregációs hajlam. A fázisszétválást okozó Li és Na koncentráció felső küszöbértékét bináris alkáli-szilikátok esetében 33 mol%-nak állapították meg. Általában a fázisszétválás sokkal gyorsabb, mint a kristályosodás, ezért a nukleáció az alkáli-ionokban

gazdag terület belsejében, a szilíciumban gazdag amorf fázisok kilépésével kezdődik. Az ilyen rendszerekben, a prekursor klaszterek önszerveződéséből egyesülő mátrix keletkezésén keresztül makroszerkezetek alakulnak ki, ami azt jelenti, hogy először azon fázisok kristályosodnak ki, amelyek a legkevesebb szerkezeti újraszerveződéssel járnak. A jelen vizsgálatokban, különösen a NaF adalékanyaggal készített mintáknál, bebizonyosodott, hogy a termodinamikailag stabilabb ittrium-oxiortoszilikát helyett inkább apatit kristályosodik ki. Mindezen felül az is bizonyítást nyert, hogy a különböző lantanoida-szilikátok apatit egykristályainak növekedéséhez olvadékképző adalékanyagként előnyösek az alkáli-fluorid olvadékok (pl.: NaF, vagy NaF/KF eutektikum) [175]. A jelen vizsgálatokból megállapítottam, hogy a kívánt fázisztisztaságú <YSO> előállítására az optimális alkáli-fluorid adalékanyag koncentráció ~18 mol%. Ez a koncentráció megfelel ~30 mol% relatív alkálielem koncentrációnak az alkáli-fluorid-SiO<sub>2</sub> rendszerben.

Érdeemes megjegyezni, hogy a LiYO<sub>2</sub> olvadékképző adalékanyagnál Ziqi Sun és társai [49] szintén megfigyeltek egy 1000 °C alatti intenzív exoterm reakciót, amely az <apatit> és <YSO> fázis kialakulásához kapcsolódik. Figyelembe véve, hogy a LiYO<sub>2</sub> ~800 °C-on bomlani kezd Li<sub>2</sub>O-ra és Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ra, ezért valószínűsíthető, hogy a Li<sub>2</sub>O-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> rendszerben szintén megegyező módon zajlik le a fázisszeparáció.



## **4.2. SS-HR-CS-GFAAS módszerek kidolgozása YSO minták Li- és Na- tartalmának meghatározására**

A folyadékfázisú szintereléssel készített mintáknál az adalékként használt LiF és NaF jelentős része kipárolog. Ezért szükségessé vált olyan analitikai módszer kidolgozása és alkalmazása, mellyel az ortoszilikát mintákban visszamaradt/beépült adalékanyag koncentrációja meghatározható.

### **4.2.1. Mintamennyiség optimalizálás és elemzővonal választás szilárdmintás elemzéshez**

A meghatározandó elemek megfelelő érzékenyséű elemzővonalainak kiválasztásához, porított YSO minták bemérésével meghatároztam a Li és Na  $A_{int}$  jeleinek nagyságát különböző érzékenyséű Li és Na vonalakon. A kísérleteket mindkét elem legérzékenyebb elemzővonalán kezdve végeztem. E célból kis mennyiségű (0,099-0,422 mg) porított mintát mértem egy grafitcsónakba, majd az előzetesen optimalizált hevítési programot alkalmaztam. A cél az volt, hogy a bemért mintamennyiségek még jól reprodukálható analitikai jeleket adjanak, pl. az  $A_{int}$  értékek ne legyenek kisebbek, mint 0,01 s, de ne is legyenek nagyobbak, mint 0,2 s, mivel a szilárdminta mellé bemért kalibráló (standard) oldatok koncentrációjának növekedésével az abszorbancia jel is növekszik. Végül az ortoszilikát minták viszonylag nagy Li és Na tartalma miatt, az elemzéseket alternatív, kevésbé érzékeny spektrális vonalak felhasználásával végeztem. Ennek megfelelően, a Li I 610,353 nm-es nem rezonáns vonalát, míg a Na I 285,3013 nm rezonáns vonalát használtam fel az ortoszilikát porított minták direkt (szilárdmintás) elemzésére. Azt tapasztaltam, hogy a krill CRM nagyobb Na-tartalmú, míg a talaj CRM kisebb Li-tartalmú volt, mint a porított ortoszilikát minták. Következésképpen, alternatív elemzővonalként a krill esetében a Na I 268,034 nm, míg talaj CRM-nél Li I 323,2657 nm rezonáns vonalat választottam.

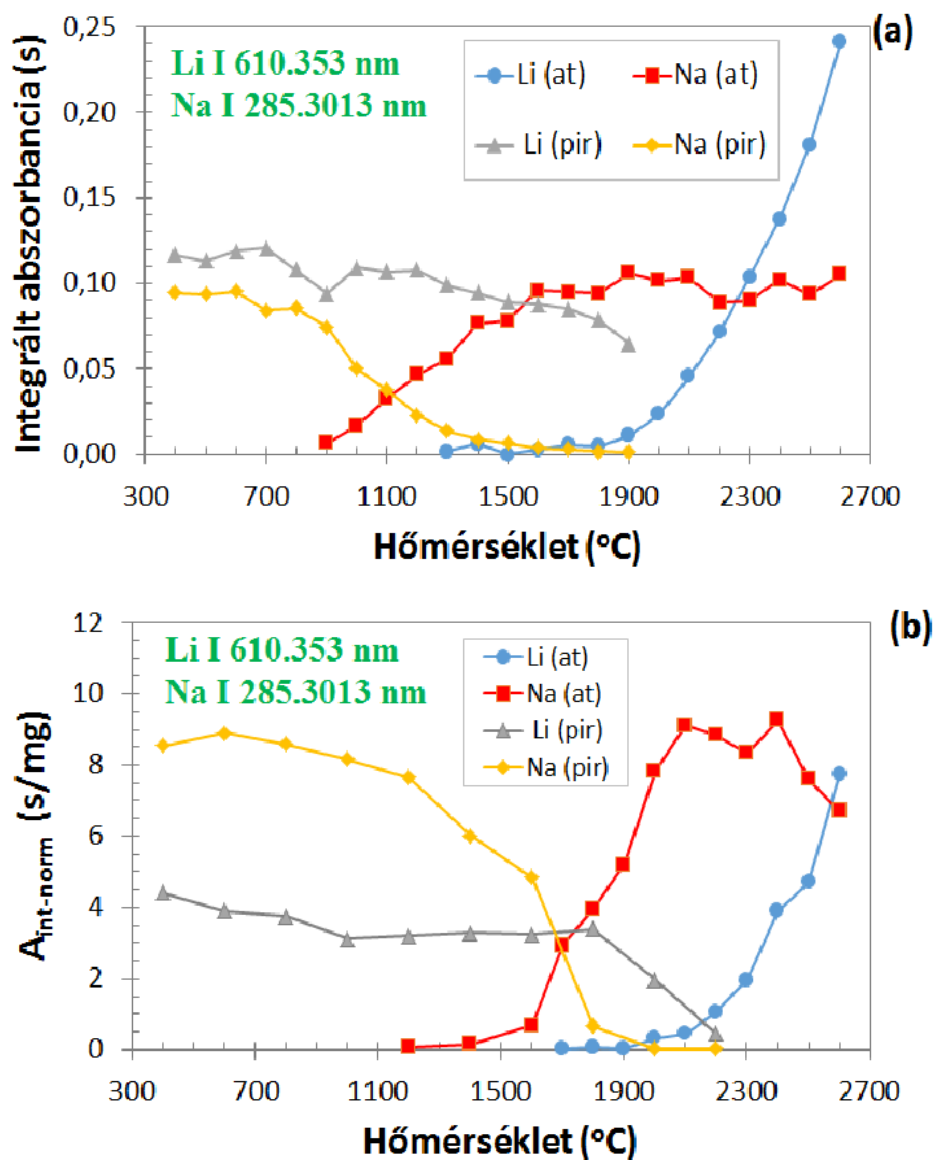
### **4.2.2. Grafitkemence hevítési program optimalizálása**

A grafitkemence hevítési program optimalizálását savas Li és Na standard oldatokkal, valamint a szilárd (porított) YSO mintákkal több lépésben végeztem. A standard oldatok oldószertartalmának teljes eltávolítása érdekében a szárítási lépéseket gondosan optimalizáltam a kemence videó kamerájával megfigyelve az oldatminták egyenletes és

fröccsenésmentes teljes elpárolgását. A pirolízis és atomizációs lépések optimális hőmérsékletértékeit Li és Na standard oldatok segítségével, a Welz-féle [116] pirolízis és atomizációs görbék felvételével végeztem, rendre 2400 °C-os atomizációs hőmérsékleten ( $T_{at}$ ), és 800 °C-os pirolízis hőmérsékleten ( $T_{pir}$ ). A standard oldattal felvett Li pirolízis görbájén (31a. ábra), a 400 °C és 700 °C közötti plató szakasz után, 700 °C és 800 °C között egy enyhén csökkenő abszorbancia, végül 1000-1200 °C között ismét egy plató tartomány figyelhető meg. Lényegében 1200 °C-ig a Li elhanyagolhatóan kicsi párolgási vesztesége látható. A Li atomizációs görbéje enyhe növekedést mutat 1500-1800 °C között, majd 1800 °C fölött exponenciálisan emelkedik. Éppen ezért a THGA kemencéknél maximálisan megengedhető  $T_{at}=2400$  °C-ot alkalmaztam kompromisszumos beállításként az  $Y_2SiO_5:Ce$  és a CRM minták Li mennyiségének pontos meghatározására is. A Na standard oldattal felvett pirolízis görbájén 400 °C és 800 °C között egy plató szakasz található, majd a görbe 900 °C-tól meredeken csökkeni kezd (31a. ábra). A Na atomizációs görbéje már 900 °C-nál növekedni kezd, azaz a hatás sokkal kisebb hőmérsékleten jelentkezik, mint a Li esetében, és 1600 °C és 2600 °C között egy konstans (plató) szakasz figyelhető meg.

Szilárd ortoszilikát mintákat illetően, az optimális  $T_{pir}$  a Na-ra és a Li-ra vonatkozóan 1100 °C-nak és 1800 °C-nak, míg az optimális  $T_{at}$  rendre 2400 °C-nak és 2600 °C-nak adódott (31b. ábra). Az is látható, hogy az YSO mintáknál a Na és Li megjelenési hőmérsékletei feltűnően eltérőek, rendre 1400 °C és 1900 °C. A szilárd és oldat (standard) minták Li-ra vonatkozó pirolízis és atomizációs görbéi hasonló lefutást mutatnak (31a. és b. ábra), míg Na esetében a szilárd ortoszilikát mintával felvett pirolízis görbe nagyobb hőmérsékleten kezd csökkeni (azaz 1200 °C felett), mint standard oldatok esetében. Hasonlóképpen, a Na optimális atomizációs hőmérséklete nagyobb értékűnek adódott (pl. ~2400 °C) a szilárd mintánál (31b. ábra), mint a standard oldatformánál. Mint az a szakirodalomban ismeretes, az ittrium-ortoszilikát igen magas hőmérsékleten, 1980 °C felett olvad meg és bomlik [33]. A mátrix tűzálló jellegének, magas olvadáspontjának köszönhetően, optimális atomizációs hőmérsékletként a 2400 °C kompromisszumos értéket választottam. Ez a beállítás a szilárd ortoszilikát minták Li és Na atomizációs görbéinél is helytálló választásnak bizonyult (31b. ábra)





31. ábra Li és Na Welz-féle pirolízis és atomizációs görbéi  
 (a) 10 mg/L Li és 20 mg/L Na savas (0.144 mol/L HNO<sub>3</sub>) standard  
 (b) porított YSO minták; (n=3-5).

#### 4.2.3. Atomizációs tranziensek

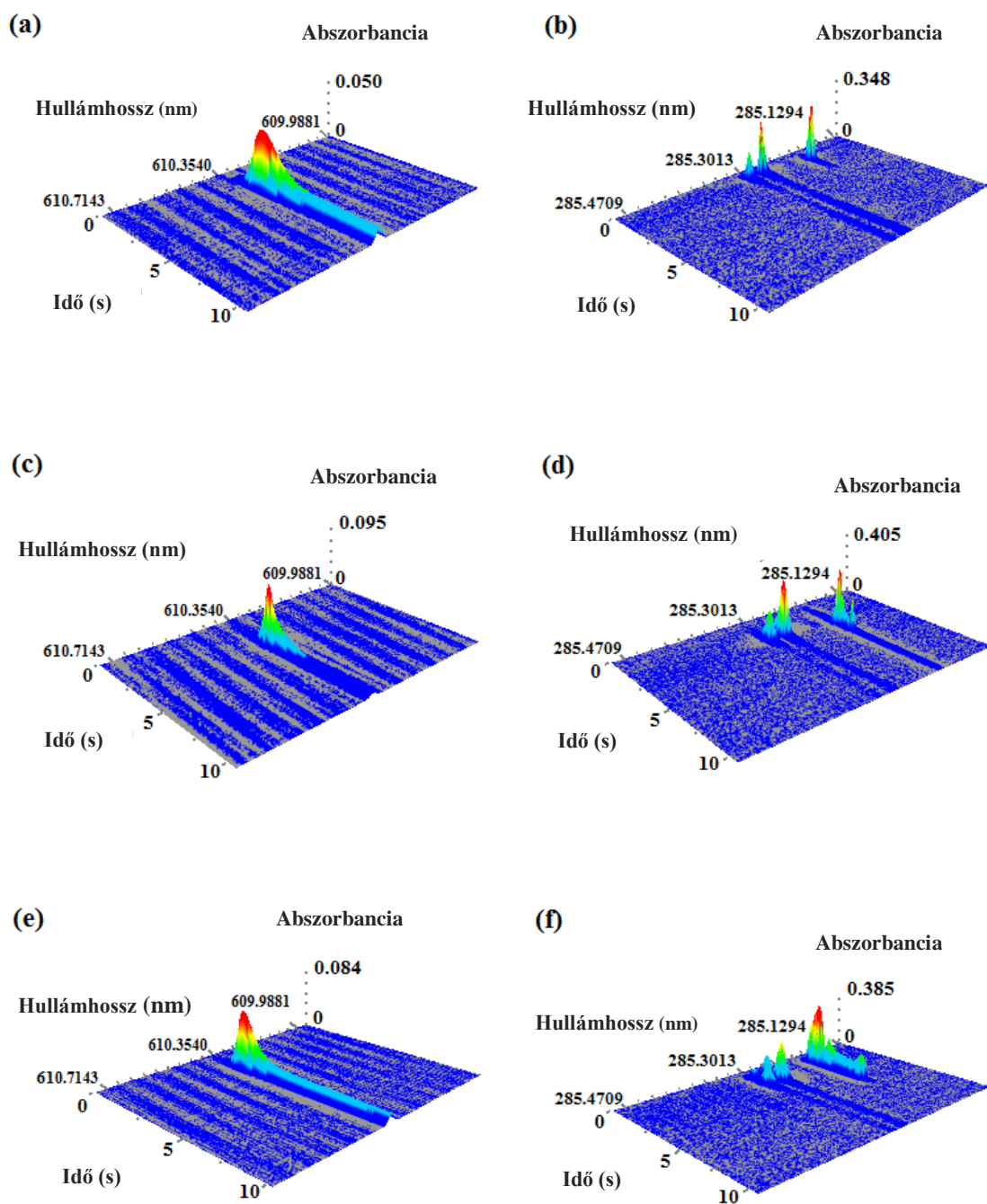
Az atomizációs és az integrálási idők optimalizálása céljából különböző közegekben, pl. savas standard oldatokkal és porított szilárd mintákkal, illetve a kettő kombinációjának felhasználásával is rögzítettem a 3D-s abszorbancia tranzienseket. Az oldatmintákkal nyert Li és Na atomizációs tranziensei egyaránt egy csúcsban tetőztek és 3 s atomizációs időn belül teljesen lecsengtek (32a. ábra). A Na I 285,3013 nm-es vonalának környékén (32b. ábra) további két, nagyobb intenzitású vonal is megjelent. Az egyik a 285,2811 nm-nél, a Na

elemzővonalhoz közelebbi, a Na-dubletthez tartozó nagyobb intenzitású vonal, míg a legmagasabb tranziens csúcs a Mg I 285,2127 nm rezonáns vonala.

Porított ortoszilikát minták bemérése esetén, mind a Li, mind a Na atomizációs tranziensei késleltetve jelentkeztek, elhúzódva csengtek le, így a meghatározásokhoz hosszabb atomizációs időket alkalmaztam, mint az oldat minták esetében. Szilárd minták és oldatok (standardok) együttes bemérésekor az atomizációs tranziensek egyre inkább kiszélesedtek, így szükségessé vált az atomizációs és az integrálási idők 10 s-ra növelése. Alkalmanként, akár 12-15 s-ra is meg kellett az utóbbi paramétereket növelni, ami természetesen magával vonta az alkalmazott grafit anyagok (THGA csövek, mintabemérő csónakok) fokozott igénybevételét, azok gyorsabb elhasználódását.

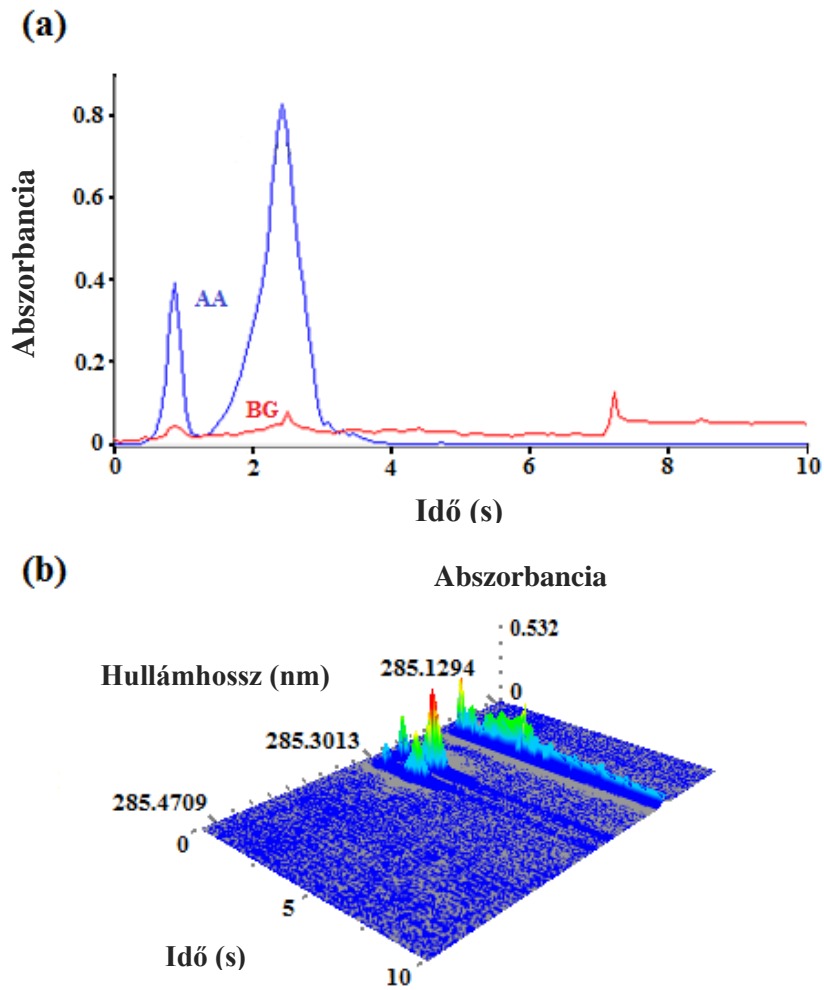
További, méréseknél tapasztalt fontos megfigyelés, hogy a porított szilárd minták Na tartalmának standard addíciós módszerrel végzett meghatározása során kapott atomizációs tranziensek több csúcsból tevődtek össze (Na I 285,3013 nm) (33. ábra). Minden egyes csúcs megfelel egy-egy önálló, a grafitplatform különböző részén szegregálódott minta-szemcse aggregátum elpárolgásának és atomizációjának. Bár a mintákat a grafit csónakok közepére mértem be, a standard oldat adagolása után a kis sűrűségű porszemcsék felúsztak a standard oldatcsepp felületén és a beszáradás után nem egyenletesen oszlottak el a grafitplatform teljes hosszán. Ez a minta elpárolgáskor kettős, vagy több esetlegesen átlapoló csúcs megjelenését eredményezi az AA tranziens jeleken. Mivel a szilárd minta grafitcsónakban való eloszlása is jelentősen befolyásolja az abszorpciós tranziens csúcsmagasságát, ezért a mennyiségi kiértékeléseknél csak az  $A_{int}$  adatokat használtam fel.

A krill referencia minta Na atomizációs tranzienseit a 34a-c. ábra mutatja be. Amint látható, három atomi vonal jelenik meg minden spektrumon. A Mg többszörös tranzienssel jellemezhető, ami valószínűleg annak tudható be, hogy meglehetősen nagy a krill CRM minta Mg tartalma, és az nem homogén módon diszpergálódott a mintában, illetve a grafitcsónakon, amelynek eredményeként az elem párolgása időben elkülönült. Másrészt, a Na I 268,034 nm vonalán az atomizációs tranziens viszonylag rövid időn belül (3 s) lecsengett (34b. ábra), még a kalibrációs célra adagolt standard oldatokkal is, de kettős csúcsokkal és átfedő abszorbancia tranziensekkel (34c. ábra). Végül ezt a kisebb érzékenységgű spektrális vonalat alkalmaztam az elemzések során a krill CRM minta igen nagy Na tartalma miatt.

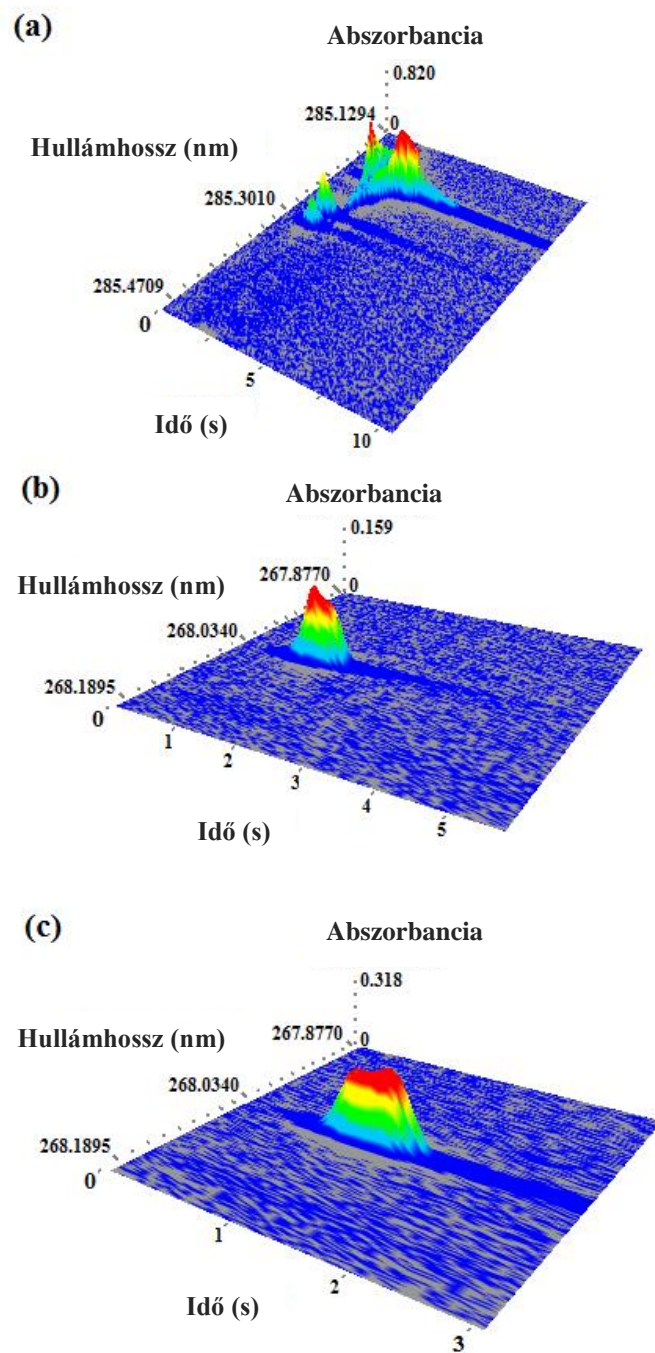


32. ábra Li (bal oldali görbék) és Na (jobb oldali görbék) 3D atomizációs spektrumai

(a) és (b): standard oldatok: (a) 0,375  $\mu\text{g}$  Li,  $A_{\text{int}}=0,256$  s, (b) 0,4  $\mu\text{g}$  Na,  $A_{\text{int}}=0,0924$  s;  
(c) és (d): porított YSO minták (c) 0,166 mg szilárd,  $A_{\text{int}}=0,256$  s, (d) 0,078 mg szilárd,  $A_{\text{int}}=0,158$  s;  
(e) és (f): porított YSO minták+standard oldat, (e) 0,170 mg szilárd + 0,375  $\mu\text{g}$  Li std.,  $A_{\text{int}}=0,496$  s, (f) 0,112 mg szilárd + 0,3  $\mu\text{g}$  Na std. oldat,  $A_{\text{int}}=0,310$  s.



33. ábra Többszörös csúcsok a Na atomizációs tranziensében 285,3013 nm-es elemzővonalon (a és b ábrák); az Na dublett vonalán (285,2811 nm-en) és a Mg I 285,2125 nm-en (b) YSO porított minták mérésénél; (AA: atomos abszorpció, BG: háttérabszorpcia; mintatömeg: 0,134 mg + 25  $\mu$ l 20 mg/L Na oldat,  $A_{int}$ : 0,659 s).



34. ábra Krill referencia minta Na tartalmának meghatározásakor kapott jellegzetes 3D atomizációs spektrumok

(a) Na I 285,3013 nm, mintatömeg: 0,141 mg,  $A_{\text{int}}$ : 0,544 s,

(b) Na I 268,034 nm, mintatömeg: 0,063 mg,  $A_{\text{int}}$ : 0,222 s,

(c) Na I 268,034 nm, mintatömeg: 0,063 mg,  $A_{\text{int}}$ : 0,411 s, standard: 10  $\mu$ l 200 mg/L Na oldat.

#### 4.2.4. Módosítóbevonatok hatása

Annak érdekében, hogy a grafitcsónak viszonylag gyors elhasználódását megelőzzem, néhány módosítóbevonatot (pl. Ir- és Zr-bevonat) próbáltam ki, illetve alkalmaztam. Ezeket 1 g/L-es standard oldat 20 µl-nyi mennyiségének grafitcsónakba való többszöri (10-15-ször) bemérésével és azt követő kiizzításával készítettem, a fentebb optimalizált hevítési programokat felhasználva (10. táblázat). Sajnos ezen bevonatok egyike sem bizonyosodott hasznosnak a grafitcsónakok élettartamának meghosszabbítására. Ez annak volt tulajdonítható, hogy a mátrix igen reakcióképes az optimalizált előkezelési- és atomizációs hőmérsékleteken, amely a grafitplatform mellett az alkalmazott fémbevonatokat is erősen roncsolja.

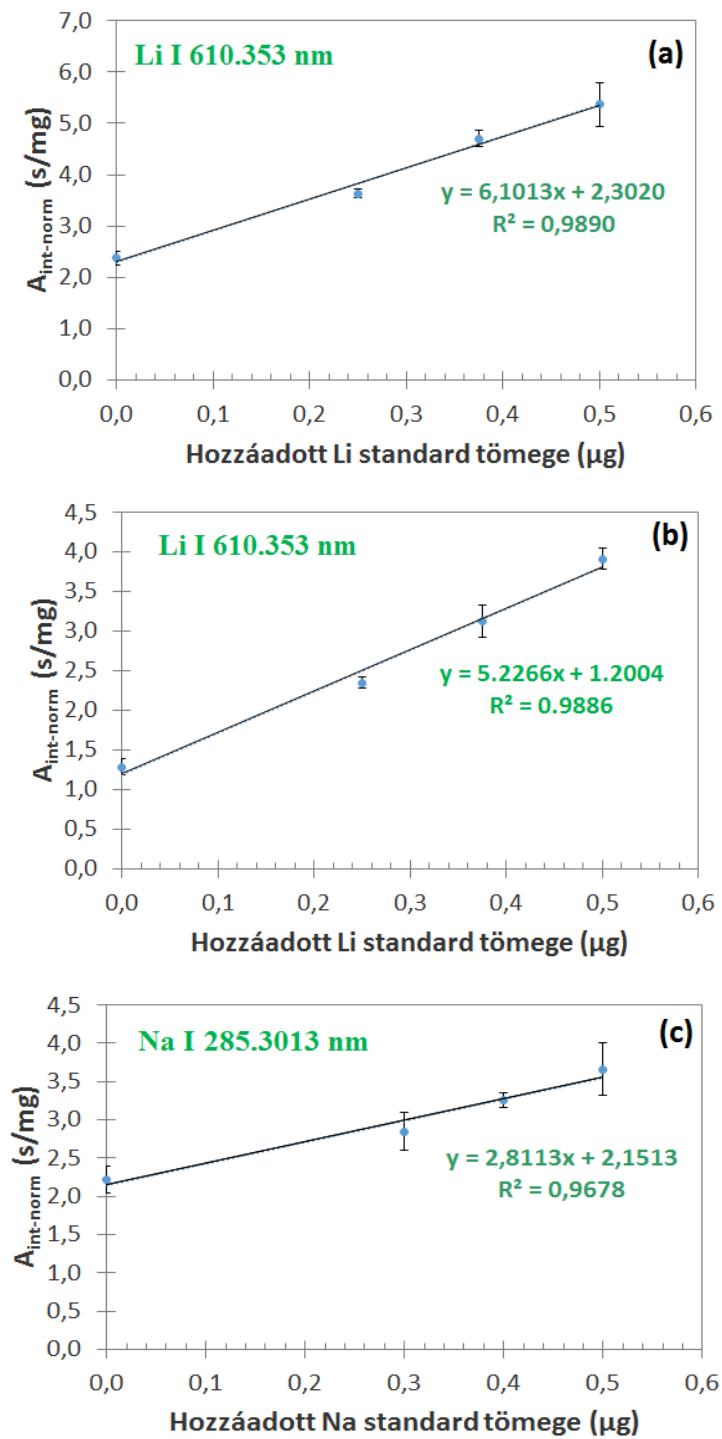
#### 4.2.5. Kalibráció és elemzési eredmények

A különböző hőmérsékleteken előállított YSO minták Li- és Na-tartalmának szilárdmintás HR-CS-GFAAS és standard addíciós módszerrel végzett meghatározásának jellemző kalibrációs görbéit a 35. ábra szemlélteti. Mindkét elem kalibrációs görbéje lineáris, a görbék korrelációs együtthatói (R) pedig nem rosszabbak, mint 0,9678. Az YSO szilárdmintákra a Li és a Na SS-GFAAS kimutatási határ (LOD) értékei, - a  $3\sigma/S$  összefüggéssel számítva (ahol  $\sigma$  a vak oldat szórása  $n=11$  mérésből meghatározva,  $S$  a kalibrációs görbe meredeksége), - rendre 20 µg/g és 80 µg/g. Természetesen, a legérzékenyebb Li és Na elemzővonalak használatával, sokkal kisebb LOD-ok érhetőek el mindkét elemnél. Ez azonban nem volt célja a jelen kutatásnak, a vizsgált YSO minták meglehetősen nagy Li- és Na-tartalma miatt. Az YSO minták adalékanyag-tartalma szilárdmintás HR-CS-GFAAS módszerrel meghatározva 0,89-8,41 mg/g közé esett (12. táblázat).

12. táblázat YSO minták szilárdmintás HR-CS-GFAAS módszerrel meghatározott adalékanyag-tartalma és a hőkezelések előtt a porkeverékekhez bemért adalékmennyiségek

Minta azonosító	Szintézis hőmérséklet (°C)	Adaléktartalom (mg/g)		Adaléktartalom (mol%)	
		Li	Na	Li	Na
	-	4,45*	14,49*	18,18*	18,18*
5# NaF	1400	-	8,41±0,84	-	10,55±1,05
2b# LiF	1000	1,86±0,04	-	7,37±0,02	-
2c# LiF	1200	1,38±0,16	-	5,72±0,66	-
2# LiF	1400	0,89±0,03	-	3,67±0,12	-

\* kiindulási keverékhez bemért adalékanyag mennyisége (mg/g, illetve mol%-ban megadva).



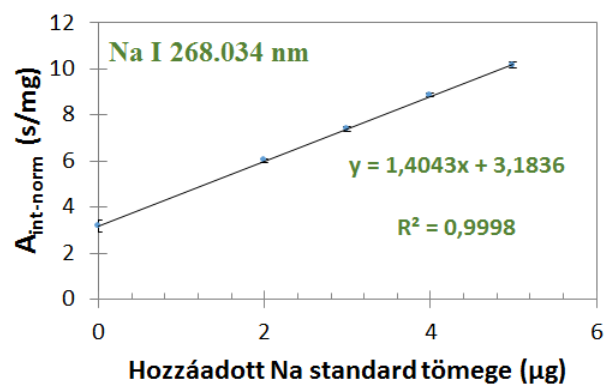
35. ábra

Különböző porított YSO minták Li- és Na-tartalmának HR-CS-GFAAS meghatározásakor kapott standard addíciós kalibrációs görbék, a hibahatárokat a párhuzamos meghatározásokból számolt ( $n=5-7$ ) standard deviációk (SD) adják

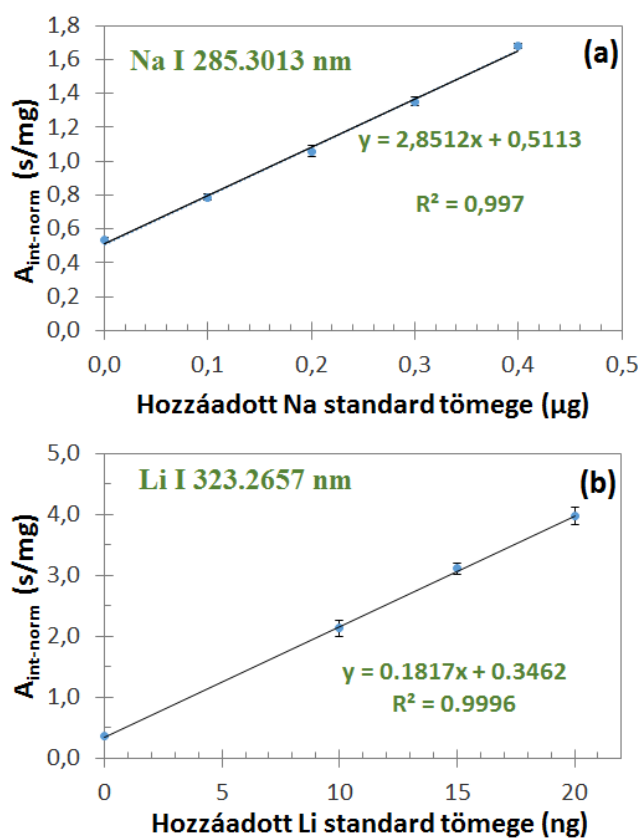
Annak érdekében, hogy meggyőződjek a kalibráció pontosságáról, meghatároztam a porított antarktisi krill CRM minta Na-tartalmát szilárdmintás HR-CS-GFAAS-val, és standard addíciós kalibrációs módszerrel (36. ábra). Látható, hogy a kalibrációs görbe lineáris, és korrelációs együtthatója sokkal jobb ( $R=0,9998$ ), mint az YSO mintánál kapott (ld. 35. ábra). A szerves mátrix (krill) teljes hőbontása és elpárolgása sokkal kisebb előkezelési hőmérsékletnél következett be (pl.  $T_{pir}=800\text{ °C}$ ), mint a tűzálló YSO, vagy a talaj CRM esetében. Ezen túlmenően azt találtam, hogy a mátrix sokkal kevésbé korrozív, mint az YSO minták, bár a 150-200 analitikai ciklus után észrevehetően hozzájárult a grafitcsónak pirolitikus grafitfelületének roncsolódásához.

Szilárdmintás HR-CS-GFAAS elemzéssel a krill minta Na-tartalmára  $3,14\pm 0,25\%$  (m/m), míg az oldatos HR-CS-FAAS-sel (20-szoros hígítás mellett)  $2,73\pm 0,09\%$  (m/m) koncentrációkat kaptam, amelyek jó egyezést mutattak a CRM specifikált ( $2,94\pm 0,02\%$ , m/m), szakirodalmi adatával [176]. Mivel a krill CRM Li tartalmára nem adtak meg referenciaadatot, így Li-ra nem elemeztem ezt a mintát. A talaj CRM standard (oldat) addíciós módszerű kalibrációja lineáris görbéket eredményezett, és mind Na-ra, mind pedig Li-ra kiváló R értékeket, azaz rendre  $0,9974$ -et és  $0,9996$ -ot szolgáltatott (37. ábra). Ezen CRM szilárdmintás HR-CS-GFAAS módszerrel végzett  $\text{Na}_2\text{O}$  és Li tartalmának analízise  $0,78\pm 0,05\text{ mg/g}$  és  $18,0\pm 0,6\text{ }\mu\text{g/g}$ , míg az oldatos HR-CS-FAAS elemzések (hígítás mindkét elemnél: 1:1),  $\text{Na}_2\text{O}$  és Li-tartalomra  $0,68\pm 0,01\text{ mg/g}$  és  $18,8\pm 1,7\text{ }\mu\text{g/g}$  értékeket kaptam (13. táblázat). Ezek szintén jó egyezést mutatnak a megfelelő referencia értékekkel ( $\text{Na}_2\text{O}$ :  $0,74\pm 0,28\text{ mg/g}$  és Li-ra:  $19,5\pm 1,4\text{ }\mu\text{g/g}$ ). A Li meghatározásához talaj CRM-ben a legérzékenyebb spektrális vonalat (Li I  $670,7845\text{ nm}$ ) alkalmaztam, az YSO-nál használt (Li I  $610,353\text{ nm}$ ) helyett, az előbbi minta igen kis Li-tartalma miatt.





36. ábra Krill CRM minta Na tartalmának meghatározása standard addíciós kalibrációval, a hibahatárokat a párhuzamos meghatározásokból számolt (n=5-7) SD értékek adják



37. ábra Talaj (laterit) CRM minta (a) Na és (b) Li standard addíciós kalibrációs görbéi; a hibahatárokat a párhuzamos meghatározásokból számolt (n=5-7) SD értékek adják

13. táblázat Krill és talaj CRM minták SS-GFAAS és FAAS módszerekkel meghatározott Na- és Li-tartalma, illetve szakirodalmi referencia értékeik

CRM	Mérési módszer	Mért érték		Referencia érték	
		Li ( $\mu\text{g/g}$ )	Na (mg/g)	Li ( $\mu\text{g/g}$ )	Na (mg/g)
Krill	Szilárdmintás GFAAS	-	31,4 $\pm$ 1,7	-	29,4 $\pm$ 0,02
		FAAS	-	27,3 $\pm$ 0,9	-
		Li ( $\mu\text{g/g}$ )	Na <sub>2</sub> O (mg/g)	Li ( $\mu\text{g/g}$ )	Na <sub>2</sub> O (mg/g)
Talaj	Szilárdmintás GFAAS	18,0 $\pm$ 0,6	0,78 $\pm$ 0,05	19,5 $\pm$ 1,4	0,74 $\pm$ 0,28
	FAAS	18,8 $\pm$ 1,7	0,68 $\pm$ 0,01	-	-

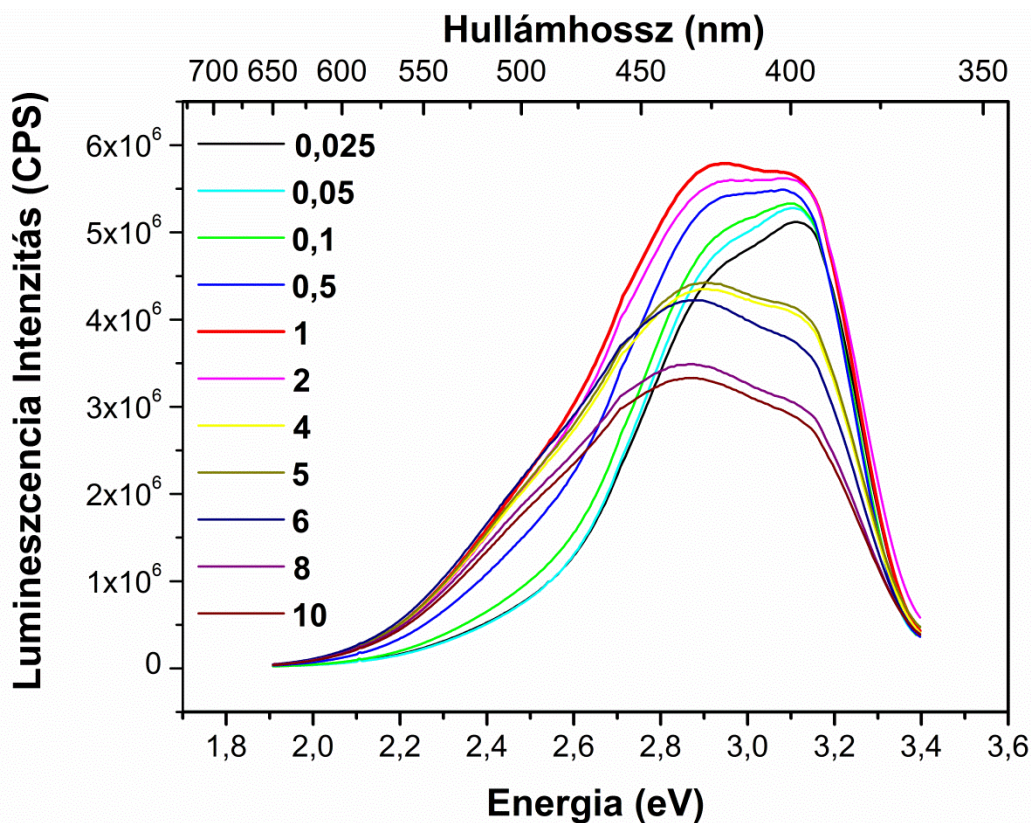
A szilárdmintás HR-CS-GFAAS elemzés eredményei alapján tehát bebizonyosodott, hogy a szakirodalmi adatokkal ellentétben, a folyadékfázisú szintereléssel készített mintáknál az adalékként használt LiF és NaF nem párolog ki teljesen 1200 °C-ig, hanem az alkálifém-ionok beépülnek a gazdarácsba. A különböző hőmérsékleteken (1000 °C, 1200 °C, illetve 1400 °C) hőkezelt ittrium-oxiortoszilikát minták Li<sup>+</sup>-ion koncentrációjának csökkenése jól nyomon követhető a kidolgozott, gyors és nagy érzékenységű HR-CS-GFAAS módszerrel. A hőkezelési hőmérséklet növelésével nagymértékben, még a legnagyobb előállítási hőmérséklet (1400 °C) alkalmazásakor is kismértékben megtalálható a gazdarácsban, amely a szintézis alatt körülbelül a kiindulási koncentráció ~1/5-ére csökkent (12. táblázat). A Li<sup>+</sup>-ion kismértékű beépülése okozhatja a lumineszcencia intenzitás növekedését, hiszen lokális torzulást okoz a ritkaföldfém helyek környezetében és így nő a gerjesztő fotonok abszorpciójának lehetősége. A kidolgozott analitikai módszer létjogosultságát alátámasztja a sikeres validálás; az általában kis mennyiségben rendelkezésre álló mintamennyiségek, illetve a speciális analitikai eljárást igénylő tűzálló, polikristályos minták.

### 4.3. Fotolumineszcencia tulajdonságok vizsgálata

Tanulmányoztam az aktivátor adalék ( $\text{Ce}^{3+}$ ) koncentrációjának függvényében a lumineszcencia tulajdonságokban bekövetkező változásokat YSO és különböző  $\text{Y}^{3+}$ -tartalmú LYSO minták esetében.

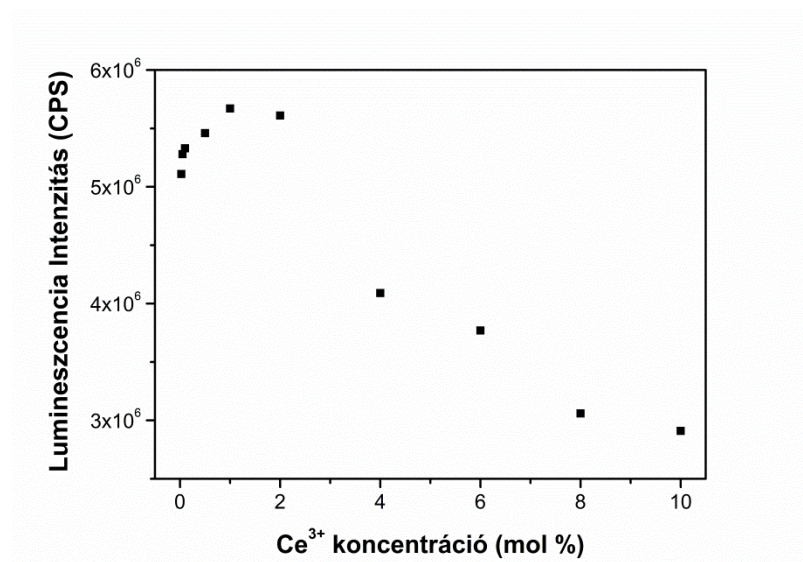
#### 4.3.1. Különböző $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú YSO minták

A  $\text{Ce}^{3+}$ -mal adalékolt YSO mintasorozatot 0,025-10 mol%  $\text{Ce}^{3+}$  koncentráció-tartományban és azonos, ~18 mol% LiF olvadákképző adalékanyag-tartalommal, 1400 °C hőmérsékleten folyadékfázisú szintereléssel állítottam elő. A különböző  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrációval és azonos LiF olvadákképző adalékanyag (~18 mol%) tartalommal készült YSO pasztillák 3,44 eV (360 nm) gerjesztő energiával mért fotolumineszcencia spektrumait a 38. ábrán foglalom össze.



38. ábra Különböző  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú és azonos LiF adalékanyag koncentrációval (~18 mol%) készült pasztillák fotolumineszcencia spektrumai (gerjesztési hullámhossz: 360 nm)

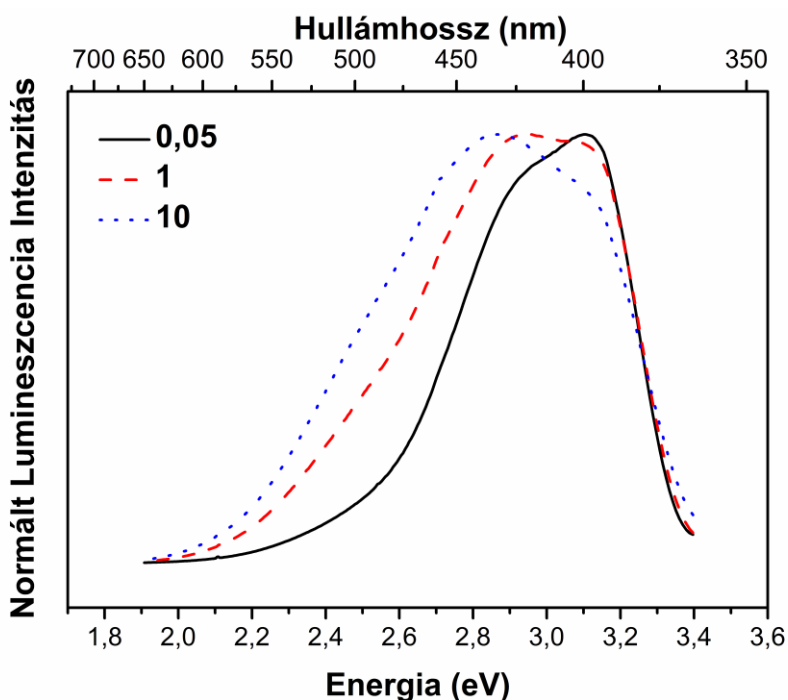
Bár a megfigyelt intenzitás értékekből az abszolút lumineszcencia hatásfok nem határozható meg, a módszer alkalmas a minták relatív összehasonlítására. A mintasorozat egy napon és többszöri alkalommal (hetente, havonta) megismételt PL méréseiből mindig ugyanazt az intenzitás szerinti sorrendet tapasztaltam. A 3,11 eV-nál (400 nm-nél) megjelenő sávhoz tartozó lumineszcencia értékek leolvasásával, majd azok  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom függvényében való ábrázolásával jól szemléltethető a  $\text{Ce}^{3+}$  koncentráció intenzitásra kifejtett hatása (39. ábra). A következő tendenciát figyeltem meg: optimális  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalomig fokozatosan növekszik a lumineszcencia intenzitás értéke, azonban a  $\text{Ce}^{3+}$  mennyiségének további növekedése az intenzitás csökkenését eredményezi. Az optimális  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrációként 1 mol%-ot kaptam, amely megegyezik szakirodalmi adatokkal [16, 20].



39. ábra A  $\text{Ce}^{3+}$  koncentráció lumineszcencia intenzitásra kifejtett hatása YSO minták esetében a 400 nm-es (3,11 eV) sávhoz tartozó értékek leolvasásával

Mindezen felül a  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom növelése az X2-YSO:Ce spektrumok nagyobb hullámhosszak irányába való eltolódását is eredményezi. Utóbbi jelenséget a 40. ábra érzékelteti, amelyen három különböző  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú minta normált PL spektruma látszik. A nagymértékben eltérő spektrumalakok a különböző RE helyek betöltöttségi állapotára is következtetni engednek. Kis  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalomnál (<0,5 mol%) a ~400 nm-nél található, spektrumalakot uraló sáv a B1 hely nagyobb arányú betöltöttségére utal. Abban az esetben, amikor a  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom 0,5-2 mol% közé esett, akkor a B2 helyek betöltődése is elkezdődött.

A harmadik típusú spektrumalak a 2 mol%-nál nagyobb  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú mintáknál fordult elő. Ezeknél a spektrumoknál az figyelhető meg, hogy a B2 hely betöltöttségi aránya B1 helyhez képest jelentősen megnövekedett.

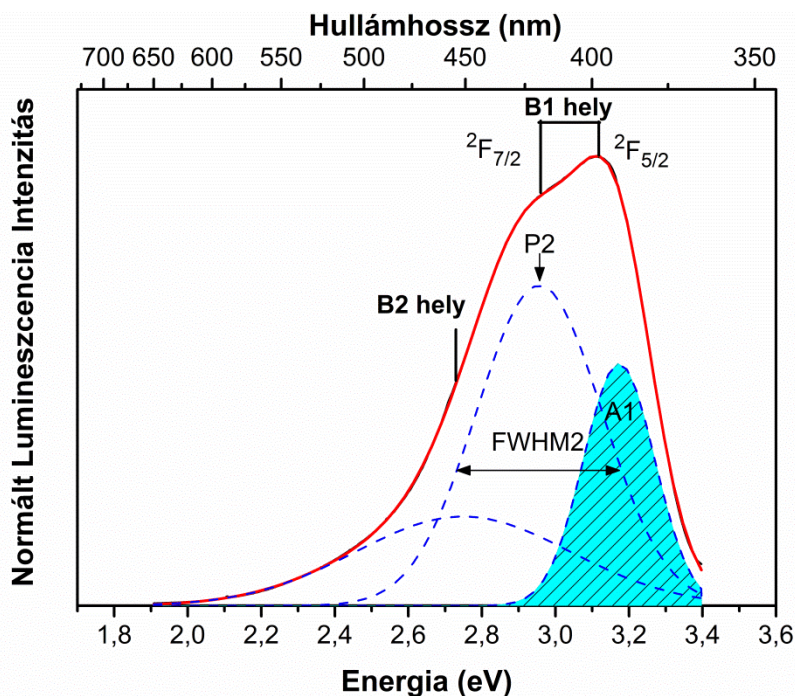


40. ábra Különböző  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrációjú (mol%) YSO minták normált PL spektrumai

Az emissziós spektrumok kvantitatív vizsgálatával arra kerestem a választ, hogy a spektrum alakja miként írható le 1,9-3,4 eV fotonenergia-tartományban. Az emissziós sávok teljes elkülönítése a gerjesztő energia megfelelő megválasztásával nem lehetséges, mivel ezek az emissziós sávok kisebb, vagy nagyobb mértékben egyszerre gerjesztődnek. Tehát, kiválasztva egy gerjesztő fotonenergiát, ami a legkisebb energiájú lumineszcenciasávot már gerjeszti, a többi emissziós sáv is gerjesztődik. Emiatt az egyes összetevő sávok teljesen független gerjesztése kísérletileg nem volt megoldható. Az összetevő sávok pozíciójának és félértékszélességének meghatározása céljából a spektrumokat először a maximális intenzitásra normáltam, hogy az alakjuk összevethető legyen, majd három Gauss-görbe illesztésével felbontottam azokat. A három Gauss komponens: a B1 helyek alapállapotok szerinti felhasadásának ( $^2F_{5/2}$  és  $^2F_{7/2}$ ) az első és második Gauss-görbe, míg a B2 helynek a harmadik görbe felelt meg. Ez utóbbi (B2 hely) alapállapotok szerinti felhasadása a szobahőmérsékleten



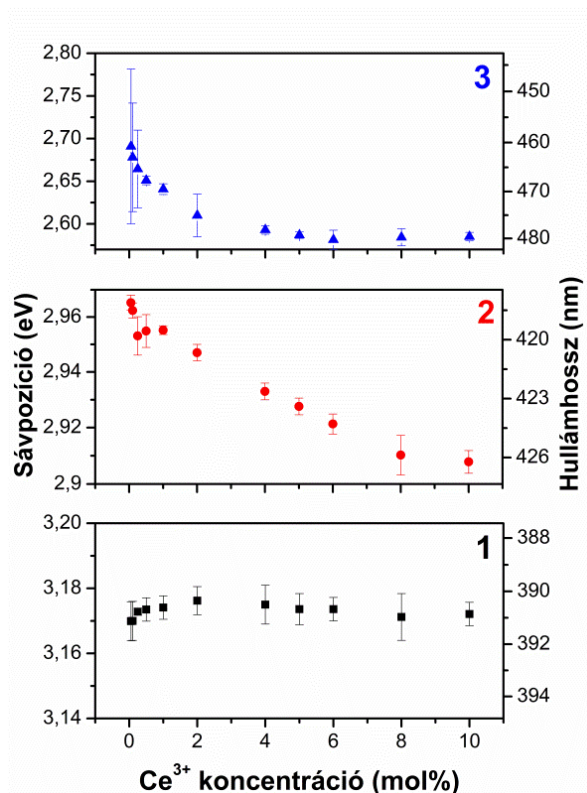
bekövetkező termikus kiszélesedés következtében nem figyelhető meg (41. ábra). Ugyanezen az ábrán szemléltetem dolgozatom hátralévő részében az illesztési paraméterekre használt rövidítéseket is.



41. ábra 1400 °C-on hőkezelt, 0,05 mol% Ce<sup>3+</sup>-tartalmú, LiF adalékolt (~18 mol%) minta normált PL spektruma (Gauss-görbék illesztési paramétere)<sup>3</sup>

Azért, hogy teljesebb képet kapjak a spektrumalak változásának okairól, az illesztési paramétereket a Ce<sup>3+</sup> koncentráció függvényében ábrázoltam. Mivel a görbe alatti területhez nagyobb szórási értékek tartoztak, ezért ebből nem tudtam egyértelmű következtetéseket levonni, így az illesztési paraméterek közül az összetevő sávok maximumhelyének és félértékszélességének Ce<sup>3+</sup> koncentrációtól való függését tárgyalom a továbbiakban. A Ce<sup>3+</sup>-tartalom változása az első Gauss-görbéhez tartozó P1 pozícióra nem gyakorolt hatást; az ~3,17 eV-on stagnál. A Ce<sup>3+</sup> koncentráció növelésével a PL sávpozíciók, - a P1 sávpozíció kivételével, - eltolódnak a kisebb energiák (nagyobb hullámhosszak) felé, azaz a P2 2,96 eV-tól egészen 2,90 eV-ig; a P3 pedig 2,69 eV-tól 2,58 eV-ig. Ugyanakkor általánoságban véve elmondható, hogy a félértékszélességek növekedtek, ami a hibahely koncentráció növekedésével magyarázható.

<sup>3</sup> Görbék illesztett paramétere; A: sáv alatti terület, P: pozíció, FWHM: félértékszélesség.



42. ábra  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  minták PL spektrumai Gauss illesztéseknél kapott csúcspozíciók változása a  $\text{Ce}^{3+}$  koncentráció függvényében

A fentiekből arra lehet következtetni, hogy kis Ce koncentrációknál (0,025-0,5 mol%) elsősorban a B1 ritkaföldfém helyek töltődnek be, míg nagyobb koncentrációknál a B2 helyek is (42. ábra). Ezt jól lehet értelmezni a B1 ritkaföldfém helyek nagyobb méretével (mivel a 7-es koordinációs számú helyek nagyobb térrel rendelkeznek, mint a 6-os koordinációs számúak), hiszen a  $\text{Ce}^{3+}$ -ionok mérete nagyobb, mint a gazdarács ionoké ( $\text{Y}^{3+}$ ). A kisebb B2 helyek betöltése csak nagy  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrációknál válik jelentőssé. A vöröseltolódás jelenségének egyik lehetséges magyarázata, hogy energia transzfer zajlik le a két, különböző koordinációs számú és 5d gerjesztési energiaszintben kissé különböző  $\text{Ce}^{3+}$  hely között. Többek között Wang és társai [75, 78] szerint, növekvő  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom hatására, az energia transzfer a B2 és B1 helyeken elhelyezkedő két független  $\text{Ce}^{3+}$ -ion között növekszik. Ez a PL spektrumban eltolódást okoz [56].

A lumineszcencia hatásfokát csökkentő sugárzásmentes átmenetek egy része a szabályos rácskomponensek fononjaival kapcsolatos. További hatásfok csökkenést

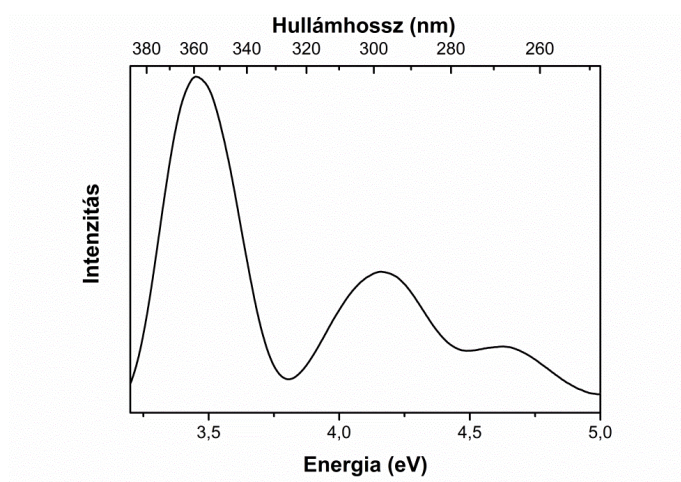
eredményeznek a mintában található szennyezők (az előállítási eljárás során keletkező hibahelyek és a kiindulási anyagokból visszamaradt szennyezők), a rácshibákra (csapdákra) esetlegesen bekövetkező energia transzfer, amely ha a gerjesztett lumineszcens centrum közelében helyezkedik el, akkor a gerjesztési energia könnyen átjut a csapdára, amely aztán nem-sugárzó módon elvész. Az energia egy ilyen gerjesztett lumineszcens centumból egy másik, még gerjesztetlen lumineszcens centrumra is kerülhet, ha azok elég közel (csatolási közelségben) vannak egymáshoz. Amikor a lumineszcens centrumok koncentrációja kicsi, akkor azok egymástól „elszigetelten” helyezkednek el a gazdarácsban. Ilyenkor és hozzájuk legközelebb a csapdák esnek, így energiájukat azoknak adják át. A lumineszcens centrumok koncentrációjának növekedtével azokból elegendő számú lesz ahhoz, hogy egy rezonáns energia transzfer hálózatot alkossanak, így az energia könnyen átjuthat az egyik lumineszcens centrumról a másikra. Nagy  $Ce^{3+}$  aktivátor koncentrációknál nemcsak a lumineszcencia centrumok közti átmenet nő meg (energia transzfer), de a hibahelyek mennyisége és az azokkal kapcsolatos csapdák száma is nő. Ezért a koncentrációs kioltás oka a hibahelyek számának növekedése és a lumineszcencia centrumok közötti energia transzfer veszteségeiből adódik össze. Ez a folyamat valószínűbbé válik, mint a sugárzással járó rekombináció. Ezért a legtöbb gerjesztett lumineszcens centrumról még azelőtt a csapdákra megy a gerjesztésből származó energia, mielőtt az sugárzásos átmenetként emittálna. A kioltás tehát ilyenkor valósul meg [169].



### 4.3.2. Különböző $Y^{3+}$ - és $Ce^{3+}$ -tartalmú LYSO minták

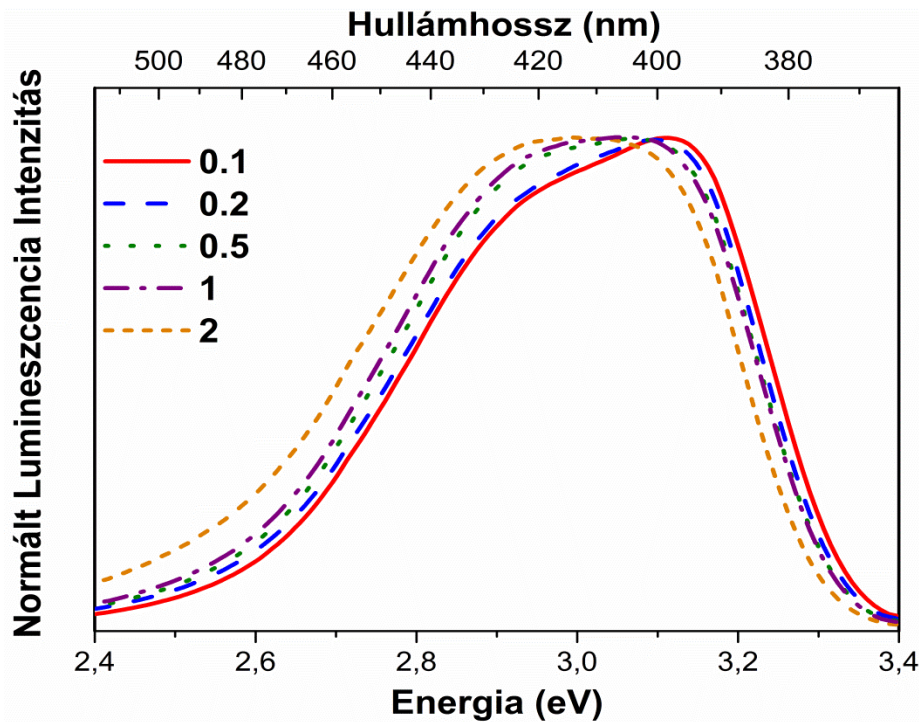
Az  $Y^{3+}$  LSO gazdarácsba való beépítésével a lumineszcencia tulajdonságokban bekövetkező változásokat is megvizsgáltam. E célból szintén ~18 mol% LiF adalékanyagot és 1400 °C-on, vákuumban 5 órán át tartó hőkezelést alkalmaztam. A pasztillázott YSO minták  $Ce^{3+}$ -tartalmának lumineszcencia tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálatokor kapott eredményeket figyelembe véve, a LYSO ( $Lu_{2-x}Y_xSiO_5$ , ahol  $x < 0,6$ ) mintákat 0,1-2 mol%  $CeO_2$  koncentráció tartományban készítettem.

A különböző  $Ce^{3+}$ -tartalmú és azonos  $Y^{3+}$ -tartalommal készült LYSO pasztillák általános gerjesztési spektruma a 43. ábrán, fotolumineszcencia spektrumai pedig a 44. ábrán láthatóak. A LYSO:Ce minták mindegyikénél, a 391 nm-nél lévő emissziós sávnál felvett gerjesztési spektrum alapján kiválasztott 360 nm hullámhosszúságú (3,44 eV) gerjesztőfényt alkalmaztam, mellyel a B1 és B2 helyeken lévő lumineszcens centrumok is gerjeszthetők.



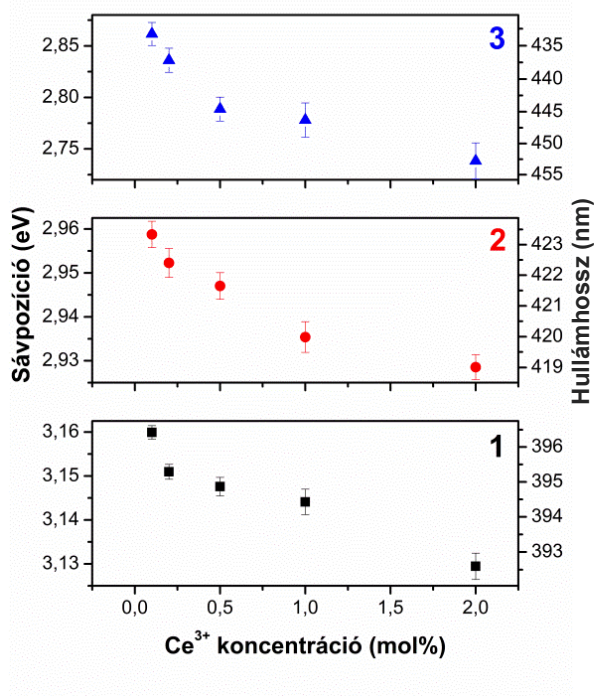
43. ábra LYSO:Ce minták 392 nm-es emissziós sávjának jellemző gerjesztési spektruma

Először azonos  $Y^{3+}$ -tartalmú LYSO minták lumineszcencia tulajdonságait vizsgáltam a  $Ce^{3+}$ -tartalom változtatása mellett (44. ábra). A LYSO minták esetében hasonló jelenség figyelhető meg, mint az YSO:Ce minták esetében, vagyis az emissziós sávok a növekvő  $Ce^{3+}$ -tartalommal eltolódtak a kisebb energia-tartományok felé, pl.  $Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO_5$  minták PL spektrumai (44. ábra). Eltérésként a spektrum nagyenergiájú oldalán is eltolódás következett be. Többek között ezen jelenség nyomonkövetésére és igazolására ismét Gauss-illesztést alkalmaztam. A kapott illesztési paraméterek közül a sávpozíciók  $Ce^{3+}$ -tartalomtól való függését a 45. ábra szemlélteti.



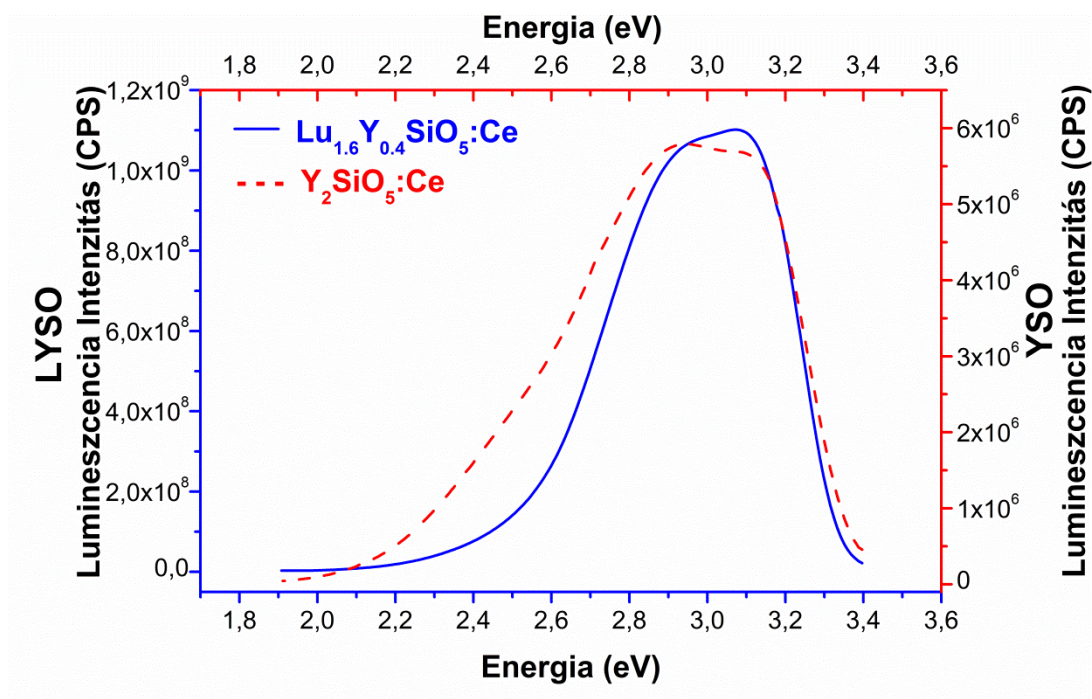
44. ábra Különböző  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalommal (mol%) készült  $\text{Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5:\text{Ce}$  minták PL spektrumai

A 45. ábrán az látható, hogy a  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom 0,1 mol%-tól 2 mol%-ig való növelésével mindhárom sávpozíció eltolódott a kis energiák felé. Az YSO-hoz képest, a P1-re jellemző tendencia megváltozása talán a legszembeűnőbb, ugyanis nem maradt állandó értéken, hanem 3,16 eV-ról (392 nm-ről) 3,13 eV-ig (396 nm-ig) tolódott. A második görbéhez tartozó sávpozíció 0,1 mol% Ce-tartalomnál még 2,96 eV-nál, 2 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom esetén már 2,92 eV-nál volt; míg YSO-nál ugyanezen koncentráció tartományban ~2,96 eV értéken maradt. A P3-ra vonatkozó tendencia mindkét gazdarácsnál azonos: tolódik a kisebb energiák irányába; YSO-nál 2,67 eV-tól 2,61 eV-ig, LYSO-nál pedig 2,86 eV-tól indulva 2,74 eV-ig. A félértékszélességek többnyire nőttek, amely a hibahely koncentráció növekedésével magyarázható. A növekvő  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom szintén a B2 helyek betöltöttségi arányának növekedését okozta. A három összetevő sávból az első kettő keskenyebb volt, mint az YSO minták esetében volt. Egyedül az utolsó, B2 helyen lévő lumineszcencia centrum emissziós sávja szélesedett ki, mégpedig 0,53 eV-ról 0,58 eV-ra. A másik gazdarácsnál ez utóbbi keskenyedő tendenciát mutatott (0,62 eV-ról 0,57 eV-ra).



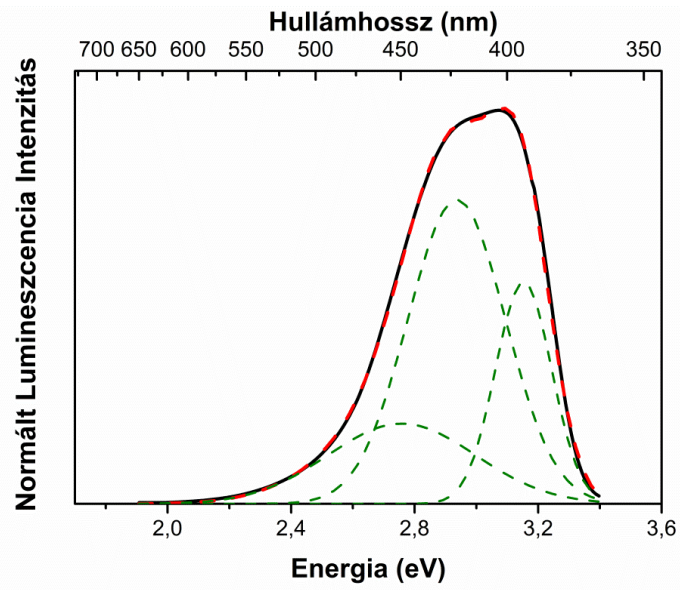
45. ábra  $\text{Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5:\text{Ce}$  minta PL spektruma Gauss illesztéseivel kapott csúcspozíciók változása a  $\text{Ce}^{3+}$  koncentráció függvényében

Érdeemes összevetni az azonos (1 mol%)  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrációjú YSO és LYSO minták fotolumineszcencia spektrumait (46-48. ábra). Mindkét minta 360 nm-en gerjesztett, normált fotolumineszcencia spektrumának összetevő sávjait Gauss-görbék illesztésével határoztam meg. A Gauss-görbék ismét a RE helyek sávjai szerint illesztettem. Mind az emissziós sávok sorrendje, mind az illesztési paraméterek az YSO:Ce mintáknál leírtak szerint értendők. A függőleges tengelyen feltüntetett lumineszcencia intenzitások a két gazdarács lumineszcencia-hatásfokának 2-3 nagyságrendbeli különbségét hivatottak bemutatni (46. ábra). Emellett, a nagymértékben eltérő spektrumalak is informatív: szintén a különböző RE helyek betöltöttségi állapotára utal. Eszerint az  $\text{Y}^{3+}$ -tartalom növelése kedvez a B1 helyek betöltődése után a B2 helyek minél nagyobb arányú betöltődésének; egykristály növesztésnél például a  $\text{Ce}^{3+}$ -ion effektív megoszlási együtthatója is nagyobb, ha a LYSO kristály ritkaföldfém helyeinek egy részét  $\text{Y}^{3+}$ -ionok foglalják el [78, 79].

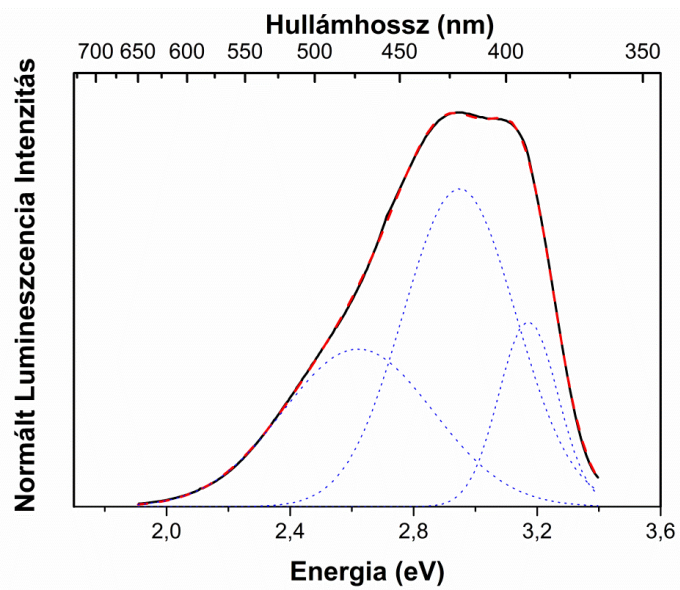


46. ábra Különböző Y<sup>3+</sup>-tartalommal készült LYSO:Ce minták PL spektrumai (1 mol% Ce<sup>3+</sup>)

Amikor a gazdarács ritkaföldfém helyeinek közel 80%-át a három RE<sup>3+</sup>-ion közül a legkisebb ionrádiuszú Lu<sup>3+</sup>-ionok képezték, akkor a nagyobb ionrádiuszú aktivátor ionok (Ce<sup>3+</sup>) inkább a B1 helyre épültek be. Az illesztési paraméterek összevetésével igazolható, hogy az Y<sup>3+</sup>-ionok jelenléte lumineszcencia intenzitást csökkentve, a B2 helyek nagyobb arányú betöltődését okozza. A spektrum emiatt bekövetkező szélesedése például a sávpozíciók eltolódása, félértékszélességek nagyobb értékei, illetve a görbék alatti nagyobb összes területre kapott értékekből látható (14. táblázat).



47. ábra 1 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalommal készült  $\text{Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5:\text{Ce}$  minta PL spektruma

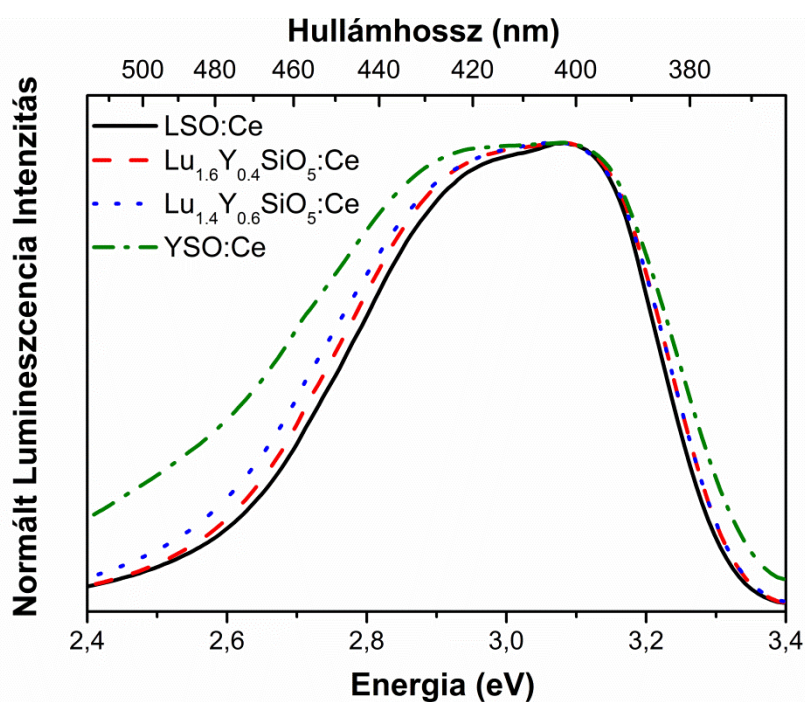


48. ábra 1 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalommal készült  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  minta PL spektruma



14. táblázat Azonos  $Ce^{3+}$ -tartalmú (1 mol%) YSO és LYSO minták PL spektrumainak illesztési paraméterei (eV)

1 mol% $Ce^{3+}$ - tartalom	P1	P2	P3	FWHM1	FWHM2	FWHM3	A1	A2	A3	Aösszes
$Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO_5$	3,144	2,935	2,778	0,198	0,365	0,564	0,133	0,286	0,139	0,558
$Y_2SiO_5$	3,174	2,955	2,641	0,237	0,435	0,588	0,113	0,369	0,244	0,725



49.ábra Különböző  $Y^{3+}$ -tartalommal készült LYSO:Ce minták PL spektrumai (0,5 mol%  $Ce^{3+}$ )

15. táblázat Azonos  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú (0,5 mol%) és különböző  $\text{Y}^{3+}$ -tartalmú YSO és LYSO minták PL spektrumainak illesztési paraméterei (eV)

<b>0,5 mol% <math>\text{Ce}^{3+}</math>- tartalom</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>FWHM1</b>	<b>FWHM2</b>	<b>FWHM3</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>Aösszes</b>
<b><math>\text{Lu}_2\text{SiO}_5</math></b>	3,147	2,942	2,807	0,211	0,362	0,569	0,127	0,272	0,153	0,552
<b><math>\text{Lu}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{SiO}_5</math></b>	3,148	2,947	2,788	0,201	0,332	0,554	0,133	0,286	0,169	0,588
<b><math>\text{Lu}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{SiO}_5</math></b>	3,160	2,949	2,740	0,186	0,359	0,494	0,109	0,351	0,180	0,640
<b><math>\text{Y}_2\text{SiO}_5</math></b>	3,174	2,955	2,651	0,234	0,412	0,603	0,110	0,368	0,182	0,660

A PL spektrumok kiszélesedése egyértelműbb a különböző  $\text{Y}^{3+}$ , ám azonos  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalmú minták PL spektrumainak ábrázolásánál (49. ábra és 15. táblázat). Az  $\text{Y}^{3+}$ -tartalom növekedése nagyban hozzájárult a kiszélesedési folyamathoz, amit az azonos  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalommal készült, ám eltérő  $\text{Y}^{3+}$ -tartalmú LYSO minták normált PL spektrumai reprezentáltak (49. ábra). A  $\text{Y}^{3+}$ -tartalom növekedésével, szintén az ionrádiuszok közti különbségből adódóan, a PL spektrumok eltolódtak az alacsonyabb energiatartományok felé, a B2 helyektől származó emisszió megnövekedett.

## 5. A doktori értekezés tézisei

- 1) Optimalizáltam polikristályos ittrium-oxiortoszilikát (YSO) minták X2-fázisának előállítását folyadékfázisú szintereléssel. Raman-spektroszkópai, röntgen-pordiffrakciós, fotolumineszcenciás, termoanalitikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal kimutattam, hogy a fázisztisztaság egy adott adalék esetén az adalékkoncentráció és a hőkezelési hőmérséklet függvénye. Megállapítottam, hogy a vizsgált alkáli-halogenid, és alkáli-borát adalékanyagok közül a legígéretesebb fotolumineszcencia tulajdonságokkal, – az adott 1 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalom mellett, – az 1400 °C-on hőkezelt, ~18 mol% LiF adalékkal készült YSO porminták rendelkeznek.
- 2) Az optimalizált előállítási eljárással készített polikristályos ittrium-oxiortoszilikát mintákon jelentős szemcseméret csökkenést értem el a szakirodalomban hasonló eljárással készített YSO, vagy ittrium-piroszilikát (YPS) mintákhoz képest. Mintáim 200-500 nm-es szemcsemérettel rendelkeznek. Hasonló, vagy ennél jobb eredményeket csak a lényegesen bonyolultabb (pontos pH beállítás, hőkezelést követő mintaátmosás) és költségesebb (speciális edényzet, oldatok, nagy mennyiségű vegyszer használat, hosszú gélesedési idő) szol-gél, illetve hidrotermális módszerekkel értek el. Tapasztalataimnak megfelelően a szemcseméret csökkenést nagymértékben elősegítette a hőkezelés során olvadékot képző LiF adalékanyag optimális mennyisége. Ezzel szemben, a NaF adalékanyaggal, illetve adalékanyag nélkül készült minták nagyobb szemcsemérettel, heterogén szemcsealakkal rendelkeztek.
- 3) Kimutattam, hogy az optimalizált előállítási eljárással készített polikristályos ittrium-oxiortoszilikát mintákon mind a fotolumineszcencia intenzitás, mind a lumineszcenciaspektrum alakja jelentősen függ a  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrációjától. Maximális PL intenzitás 1 mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalomnál adódott, az optimális Ce(III) mennyiség felett a PL intenzitás lecsökkent. A  $\text{Ce}^{3+}$  koncentráció növelésével a PL sávpozíciók eltolódtak a nagyobb hullámhosszak felé, míg általánosságban véve elmondható, hogy a félértékisélességek növekedtek a hibahely koncentráció növekedése miatt. Kis  $\text{Ce}^{3+}$  koncentrációknál (0,025-0,5 mol%) elsősorban a B1 ritkaföldfém helyek töltődnek be, nagyobb koncentrációknál a B2 helyek is. Ugyanez a jelenség figyelhető meg a lutécium-ittrium-oxiortoszilikát (LYSO) mintáknál is. Ezekben az anyagokban az  $\text{Y}^{3+}$  koncentráció növelésével a PL sávpozíciók eltolódtak a nagyobb hullámhosszak felé, amely hatást az  $\text{Y}^{3+}$  és  $\text{Lu}^{3+}$  ionrádiuszai közötti különbségnek tulajdonítottam. Azonos  $\text{Ce}^{3+}$ -tartalommal



(0,5 mol%) készült LYSO minták PL spektrumaira Gauss-görbék illesztésével nyert paramétereket alapul véve megállapítottam, hogy a B2 helyek összes RE helyhez viszonyított aránya kisebb, mint az YSO minták esetén.

- 4) Szilárdmintás elemanalitikai módszereket dolgoztam ki és tanulmányoztam ittrium-oxiortoszilikát minták Na- és Li-adalékelem tartalmának meghatározására nagyfelbontású, folytonos fényforrást alkalmazó grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriai (SS-HR-CS-GFAAS) módszerrel. Az YSO minták viszonylag nagy adalékelem tartalma miatt alternatív, kevésbé érzékeny elemzővonalak (Na I 285,3013 nm és Li I 610,3530nm) alkalmazását javasoltam. Meghatároztam a grafitkemence hevítési program optimális pirolízis- és atomizációs hőmérsékleteit, Na és Li standard oldatokkal, valamint adalékolt YSO szilárdminták bemérésével felvett Welz-féle pirolízis- és atomizációs görbékből, amelyek rendre 1100 °C és 2400 °C (Na), valamint 1800 °C és 2600 °C (Li). A nyert görbékből a Na és a Li megjelenési (párolgási) hőmérsékletei szilárd- és az oldatmintáknál, rendre 1400 °C és 1900 °C, illetve 900 °C és 1800 °C. Megállapítottam, hogy a szilárdmintás módszerek kalibrációja pontosan elvégezhető oldatos standard addíciós módszer alkalmazásával, amelynél a lineáris illesztések korrelációs koefficiense (R) nem rosszabb, mint 0,9678. A szilárdmintás módszerek kimutatási határa rendre 20 µg/g Li és 80 µg/g Na. A kidolgozott módszerekkel nyert analitikai eredmények pontosságát porított antarktisi krill, valamint talaj (laterit) nemzetközileg hitelesített referencia minták Li- és Na-tartalmának HR-CS-GFAAS és HR-CS-FAAS (lángatomabszorpciós spektrometria) elemzésével ellenőriztem.
- 5) A szilárdmintás HR-CS-GFAAS elemzés eredményei alapján megállapítottam, hogy különböző hőmérsékleteken (1000 °C, 1200 °C, illetve 1400 °C) hőkezelt ittrium-oxiortoszilikát minták Li<sup>+</sup> koncentrációja a hőkezelési hőmérséklet növelésével nagymértékben csökkent. Ez az adalékanyag azonban még a legnagyobb előállítási hőmérséklet (1400 °C) alkalmazásakor is kis mértékben beépült a gazdarácsba.

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám során előállítottam az ittrium-oxiortoszilikát speciális, szcintillációs alkalmazások szempontjából előnyös (X2) fázisát folyadékfázisú szintereléssel, LiF,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  eutektikum, NaCl és NaF olvadékképző adalékanyagok felhasználásával. Megvizsgáltam a különböző hőkezelési programok alkalmasságát, másrészt a különböző adalékanyagfajták és koncentrációik fázistisztaságra gyakorolt hatását. A kialakult fázisokat XRD diffraktogramok, Raman mérések során kapott spektrumok és a termoanalízissel nyert görbék kiértékelésével vizsgáltam. Ezek alapján azt a következtetést vontam le, hogy a fázistisztaság egy adott adalék esetén az adalékkoncentráció és a hőkezelési hőmérséklet függvénye. Megállapítottam, hogy a vizsgált alkáli-halogenid és alkáli-borát olvadékképző adalékanyagok közül a legígéretesebb fotolumineszcencia tulajdonságokkal, – az optimalizált (1 mol%) Ce-tartalom mellett, – az 1400 °C-on hőkezelt, ~18 mol% LiF adalékkal készült YSO porminták rendelkeznek. A kétféle alkáli-fluorid közül a LiF olvadékképző adalékanyag alkalmazása bizonyult előnyösebbnek. Az X2-YSO fázis ~18 mol% (~4 m/m%) koncentrációjú LiF alkalmazása mellett már 1200 °C hőmérsékleten kialakult, amit a fotolumineszcencia mérések is alátámasztottak. A LiF adalékanyag nemcsak a szintézis hőmérséklet jelentős csökkentésében és a fázistisztaság javításában tűnt hatékonynak, hanem jelentősen növelte a lumineszcencia intenzitást is. Ezenkívül az is beigazolódott, hogy ez az adalékanyag nemcsak felgyorsítja a  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  porkeverék termikus reakcióját, de az X2-YSO fázis kialakulását is kedvezően befolyásolja.

Az előzetes vizsgálati eredmények kiegészítése céljából SEM felvételek készültek a különböző mennyiségű LiF és NaF adalékanyagokkal előállított mintákról. Az adalékanyag nélkül, 1400 °C-on hőkezelt YSO mintákról készült felvételek igazolták, hogy mindkét adalékanyag használata előnyös a szemcseméret csökkentése, illetve a kívánatos morfológia elérése érdekében. Az optimalizált előállítási eljárással (~18 mol% LiF adalékkal, 1400 °C-on hőkezelve) készített polikristályos ittrium-oxiortoszilikát mintákon jelentős szemcseméret csökkenést értem el a szakirodalomban hasonló eljárással készített YSO, vagy YPS mintákhoz képest. Mintáim 200-500 nm-es szemcsemérettel rendelkeznek. Hasonló, vagy ennél jobb eredményeket csak a lényegesen bonyolultabb (pontos pH beállítás, hőkezelést követően a minta atmoszája) és költségesebb (speciális edényzet, oldatok, nagy mennyiségű vegyszer használat, hosszú gélesedési idő) szol-gél, illetve hidrotermális módszerekkel értek el.

A NaF adalékanyaggal készített minták késleltetett szerkezeti fejlődése kapcsolatban áll a Na<sup>+</sup>-ion kisebb mobilitásával, míg a Li<sup>+</sup> diffúziója gyorsabb. A Li<sup>+</sup>-ion kis mérete lehetővé teszi annak mozgását az egyik kation helyről egy másik helyre, illetve mindenféle Si vagy O pozíciókat érintő kristályrácsbeli rendezetlenség kialakulása nélkül. Továbbá, a Li<sup>+</sup>-ion hajlamos a két NBO-val rendelkező [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraéder közeli kation helyeket betölteni, az <X<sub>2</sub>-YSO> fázis kialakulása az amorf-kristályos átalakulás megkezdésével pedig kiváltképpen kedvezményezett. A Na<sup>+</sup>-ion mozgása rendszerint a szerkezet betöltetlen helyeire ugrását követeli meg és a szilikátláncok mozgásával együtt következhet be. Mint az ismert, az üveges szilikátok előállításának igen hatékony segítői az alkáli- és fluorid-ionok. A fluorid-ionok szerepet játszanak az O-Si-O kötések felhasításában és a klaszterméret csökkentésében. A hozzáadott alkáli-kationok szerepe pedig az, hogy szabályozzák az NBO kötések számát és ennek megfelelően az olvadék polimerizációs fokát.

Tanulmányoztam az aktivátor adalék (Ce<sup>3+</sup>) koncentrációjának függvényében a YSO és különböző Y<sup>3+</sup>-tartalmú LYSO minták lumineszcencia intenzitásában bekövetkező változásokat. A 0,025-10 mol% Ce<sup>3+</sup> koncentráció tartományban, ~18 mol% LiF adaléktartalommal, 1400 °C hőmérsékleten végzett kezeléssel YSO mintákat készítettem. A különböző Ce<sup>3+</sup>-tartalmú minták normált PL spektrumainak nagymértékben eltérő spektrumalakjai a különböző RE helyek betöltöttségi állapotára is következtetni engednek. Alacsony Ce<sup>3+</sup>-tartalomnál (<0,5 mol%), a Ce<sup>3+</sup>-ionok ~400 nm-nél található, spektrumalakot uraló emissziós sávja a B1 hely nagyobb betöltöttségi szintjére utal. Abban az esetben, amikor a Ce<sup>3+</sup>-tartalom 0,5-2 mol% közé esett, a B2 helyek betöltődése is elkezdődött. A harmadik spektrumalak a 2 mol%-nál nagyobb Ce<sup>3+</sup>-tartalmú mintáknál fordult elő. Ezeknél a spektrumoknál már az figyelhető meg, hogy a B2 hely betöltöttségi aránya B1 helyhez képest jelentősen megnövekedett. Az eltolódás okának feltárása érdekében a normált PL spektrumokra Gauss-görbéket illesztettem. A Ce<sup>3+</sup> koncentráció növelésével a PL sávpozíciók általában eltolódtak a nagyobb hullámhosszak felé és általában véve a félértékszélességek is növekedtek a hibahelyek számának növekedése miatt. A nagyobb hullámhosszak irányába való eltolódást a különböző Ce<sup>3+</sup>-tartalmú (0,1-2 mol%) és különböző Y<sup>3+</sup>-tartalmú (x≤0,6) LYSO mintáknál is tapasztaltam. Az eltolódás oka a Ce<sup>3+</sup> (1,034 Å), Y<sup>3+</sup> (0,893 Å), és Lu<sup>3+</sup> (0,85 Å) ionrádiuszai közti különbség. Ezeknél az összes sávpozíció eltolódott, miközben az aktivátor ionok koncentrációjának növelésével a félértékszélességek csökkentek.

A folyadékfázisú szintereléssel készített mintáknál az adalékként használt LiF és NaF jelentős része kipárolog. Ezért szükségessé vált olyan analitikai módszer használata, mellyel a visszamaradt/beépült adalékanyag koncentrációja gyorsan és pontosan meghatározható.

A néhány tíz mikrogrammnyi tűzálló YSO porminták Li- és Na-adalékanyag tartalmának gyors mennyiségi meghatározása szilárdmintás HR-CS-GFAAS módszerrel és standard (oldat) addíciós kalibrálással egy igen hatékony analitikai módszernek bizonyult. A szilárd (por alakú) minták meglehetősen kis inhomogenitása nem befolyásolta az abszorbancia jel alakját és a reprodukálhatóságot. A standard oldatok pormintákra való adagolása után a grafitcsónakokban átrendeződött a porminta eloszlása. Ez a jelenség végül az atomizációs tranziens alakját is érintette, és többszörös csúcsok megjelenésével járt. Így az integrált abszorbancia jeleket vettem figyelembe az elemzési adatok kiértékelésénél. A szilárdmintás módszerrel nyert eredmények pontosságát antarktisi krill, valamint talaj (laterit) nemzetközileg hitelesített referencia (CRM) minták Li- és Na-tartalmának HR-CS-GFAAS és HR-CS-FAAS elemzésével ellenőriztem.

A szilárdmintás HR-CS-GFAAS elemzés eredményei alapján megállapítottam, hogy különböző hőmérsékleteken (1000 °C, 1200 °C, illetve 1400 °C) hőkezelt ittrium-oxiortoszilikát minták  $\text{Li}^+$  koncentrációja a hőkezelési hőmérséklet növelésével nagymértékben csökkent. Ez az adalékanyag azonban még a legnagyobb előállítási hőmérséklet (1400 °C) alkalmazásakor is kis mértékben beépült a gazdarácsba.

## 7. Summary

In the present research, the special X2 phase of YSO, being important for scintillation applications has been prepared via the melt-assisted method, using different flux additives (LiF,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  eutectic, NaCl and NaF). The effects of various thermal treatment programs and a couple of flux-forming additives at varying concentrations on the phase purity have also been investigated. The phase formation was examined by means of XRD phase assessment, Raman measurements and thermoanalytical studies. On the base of these studies, it was concluded that for any additive, the phase purity depended on the concentration of the additive and the annealing temperature. It has been found that among the studied melt-forming additives (alkaline fluorides and alkaline borates), the best photoluminescence properties for YSO were received with samples prepared with ~18 mol% LiF (at optimized, 1 mol% Ce-content), at 1400 °C. The X2-YSO formation was most favored with the addition of LiF at concentrations close to ~18 mol % (~4 wt %) at temperatures above 1200 °C, which finding was also supported by the results of the photoluminescence measurements. The LiF additive was found to be more effective not only in decreasing the temperature of the synthesis and promoting phase purity, but in increasing significantly the luminescence intensity as well. It was shown that these additives not only accelerated the thermal reaction of the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  powder mixture, but supported the formation of the X2-YSO type polymorph as well.

For accessing complementary information for the preliminary results, SEM images were also recorded for samples prepared with various amounts of LiF and NaF additives. Images from YSO samples prepared without additive and annealed at 1400 °C verified that the application of each additive was advantageous for reducing the particle size, and acquiring the desired morphology. For polycrystalline yttrium oxyorthosilicate samples prepared with the optimized procedure (i.e., with ~18 mol% LiF additive, and annealed at 1400 °C), a significant reduction in the particle size has been achieved, as compared to those samples of YSO and YPS reported in the literature. The particle size of the current samples was in the 200-500 nm range. Similar or better results have only been achieved with more complex and costly preparative chemical procedures, such as the sol-gel and hydrothermal methods, which required the sharp adjustment of pH, long gel formation times, flushing of the sample after the annealing process, relatively large amounts of chemicals, and/or utilization of special labware.

The slower structural formation of the samples prepared with the assistance of NaF additive was found to be related with the lower mobility of Na<sup>+</sup> ion, while the fast diffusion of Li<sup>+</sup> ions was supposed to be due to their lower size, which promotes their faster mobility from one cationic site to another, also without any disorder in the Si or O positions of the crystal lattice. Moreover, Li<sup>+</sup> is prone to fill in cationic positions next to the [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetrahedrons having two NBOs, thus the formation of the <X2-YSO> phase from the beginning of the amorphous-crystalline transformation is especially favored. The motion of the Na<sup>+</sup> ions usually requires their jump to unoccupied sites of the silicates structure, and it can occur along with the movement of the silicate-chains. It is well-known that alkaline and fluoride ions are effective promoters in the formation/synthesis of glassy silicates. Fluorides play an important role in the breaking of the O-Si-O bonds and in reducing the cluster-size. The role of alkaline ions is to regulate the number of the NBO bonds and accordingly, the degree of polymerization for the melt.

The photoluminescence intensity changes in YSO and LYSO with various Y content as a function of the concentration of the activator additive (Ce<sup>3+</sup>) have also been studied. Samples of YSO with a Ce<sup>3+</sup> concentration in the range of 0.025-10 mol % with ~18 mol % LiF additive content have been prepared at 1400 °C. The spectra of the X2 phase of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce having 1 mol % Ce<sup>3+</sup> showed that the emission maxima agreed well with the values reported in the literature. The photoluminescence spectra of YSO samples prepared with various Ce(III) contents have shown three different characteristics. In the spectra of samples with low cerium content (<0.5 mol %), the bands of the Ce<sup>3+</sup> ions at ~400 nm, dominating over the spectra, show more saturated B1 sites as compared to the other sites. In case of 0.5-2 mol% Ce<sup>3+</sup>-doping, the B2 site also showed some saturation. The third shape of spectra was observed, when the Ce(III) content of samples was higher than 2 mol%. These spectra showed larger saturation in B2 sites than in B1 sites. In order to explore the reason for this shift, Gaussian curves were fitted to the REE bands of the normalized PL spectra. When the Ce<sup>3+</sup> concentration was increased, the PL band positions were generally shifted towards longer wavelengths, and the half-widths were increasing, because of the increasing number of vacancies. The shift toward longer wavelengths was also found for LYSO samples of various (0.1-2 mol %) Ce<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> (x≤0.6) content. The shift is due to the difference between ionic radii of Ce<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> and Lu<sup>3+</sup>, with values of 1.034 Å, 0.893 Å, and 0.85 Å, respectively. For these ions, each band position has shifted, while the increase in the activator ions resulted in a decrease in the values of the full-width at half maximum.

Samples, prepared with liquid/melt phase-sintering procedure, have encountered vaporization loss for a significant fraction of the LiF and NaF additives. Therefore, it was necessary to develop and apply a fast and accurate analytical method for the quantitation of the additive content of the host crystals. Solid sampling HR-CS-GFAAS has been found to be an efficient analytical tool for the quantitation of Li and Na additives in refractory yttrium oxyorthosilicate crystals, using a few ten micrograms of samples and standard (solution) addition calibration. The fairly low inhomogeneity of the solid (powdered) samples did not affect the absorbance signal shape and the reproducibility. However, dispensing liquid standards onto the powder samples, pre-dosed into the graphite sample insertion boat, resulted in redistribution of the powdered sample along the axis of the boat due to flotation. This redistribution eventually affected the shape of the atomization transients in terms of the appearance of multiple-peaks. Thus the evaluation of integrated absorbance signals could be recommended and used for data evaluation. For the verification of the accuracy of the solid sampling HR-CS-GFAAS results, the Li and Na content of international certified reference materials of Antarctic krill and soil (laterite) have been analyzed by means of HR-CS-GFAAS and HR-CS flame AAS.

On the basis of the results of solid sampling HR-CS-GFAAS analysis, it was concluded that the Li<sup>+</sup> concentration of YSO samples greatly decreased with rising annealing temperatures (1000 °C, 1200 °C, or 1400 °C). However, this additive incorporated slightly into the host lattice, even if the annealing temperature was as high as 1400 °C.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönetem fejezem ki Dr. Lévai Péter főigazgatónak (MTA Wigner FK) és Dr. Buka Ágnes igazgató asszonynak (MTA Wigner FK SZFI), hogy munkámat támogatták és tudományos segédmunkatársi szerződést biztosítottak számomra. Hálásan köszönöm Dr. Kovács Lászlónak, a Kristályfizika Kutatócsoport vezetőjének, hogy mindenben támogatott, előteremtette a doktori munkámhoz szükséges eszközöket, mindig türelemmel végighallgatott, nagyon sok tanáccsal és ötlettel látott el, valamint doktori munkám befejezéséhez anyagi támogatást nyújtott. Doktori kutatómunkám éve alatt kiemelten fontos volt Péter Ágnes együttműködése, aki a kristályfizika területén hatalmas szaktudással rendelkezik, és különösen sok hasznos ötletet, tanácsot kaptam tőle, melyekkel átjuthattam a felmerülő problémákon.

Megköszönöm Dr. Veres Miklósnak, hogy Raman laboratóriumában minősíthettem a mintáimat, valamint Dr. Kamarás Katalinnak és Dr. Borossáné Tóth Sárának a fluoreszcencia spektrofotométer használatát mintáim optikai tulajdonságainak vizsgálataihoz. Köszönöm a DSC mérési lehetőséget Megyeri Jánosnak (MTA, IKI), Tóth Máriának (MTA CSFK FGI), Dr. Varga Lajosnak (MTA Wigner FK, SZFI), illetve Dr. Horváth Zsoltnak (MTA MFA) a mintáimon végzett röntgen-pordiffrakciós méréseket. Továbbá köszönöm Dr. Kocsányi Lászlónak (BME, Atomfizika Tanszék) és Dr. Tóth Attilának (MTA, MFA, Mikrotechnológiai Osztály), hogy mintáimat pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányozhattam, és eközben rengeteget tanulhattam erről a vizsgálati módszerről is. Máté Lászlónak pedig hálás vagyok a PL méréseimhez használt mintatartó elkészítéséért és a kísérleteim során gyakran meghibásodó készülékek gondos javításáért. Megköszönöm a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFI) OTKA-NKTH CK-80896 számú és a Magyar Tudományos Akadémia Infrastruktúra Fejlesztési (IF-037/2013 számú) pályázatainak támogatását.

Hálásan köszönöm Dr. Ajtony Zsolt tanszékvezető egyetemi docens (NYME) hozzájárulását abban, hogy lehetőséget nyújtott analitikai tudásom gyakorlatban történő további elmélyítésére. Megköszönöm Dr. Mezei Pálnak, hogy az elektrolitkatódos atmoszférikus kisülési plazmával közösen végzett kísérletekkel kibővíthettem analitikai ismereteimet, és beletanulhattam egy, addig általam nem használt mérési technikába.

Köszönetem fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Bencs Lászlónak, hogy munkámat mindig figyelemmel kísérte, rengeteg értékes dologra megtanított és iránymutatást kaptam tőle.



## Saját közleményeim

### Értekezéshez kapcsolódó folyóiratcikkek

- (1) N. Laczai, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, E. Lőrincz, *Synthesis and characterization of  $Y_2(SiO_4)O:Ce$  with LiF and NaF additives*, **Solid State Sciences**, 45 (2015) 23-29.
- (2) N. Laczai, L. Kovács, Á. Péter, L. Bencs, *Solid sampling determination of lithium and sodium additives in microsamples of yttrium oxyorthosilicate by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 117 (2016) 8-15.
- (3) N. Laczai, G. Dravecz, I. Hajdara, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, *Influence of LiF additive and cerium doping on the photoluminescence properties of polycrystalline YSO and LYSO*, **IEEE Transactions on Nuclear Science**, (2016) beküldve.

### Az értekezéshez kapcsolódó konferencia poszter és előadás

- (1) N. Laczai, Á. Péter, V. Horváth, *Preparation and study of oxyorthosilicate scintillator material*, **VIII. Országos Anyagtudományi Konferencia**, Balatonkenese, 2011.
- (2) N. Laczai, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, E. Lőrincz, *Synthesis and enhanced luminescence of Ce-doped oxyorthosilicates*, **Advanced Scintillator Materials**, Kharkov, 2013.
- (3) N. Laczai, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, E. Lőrincz, *Polikristályos ittrium-oxi-ortoszilikát előállítás és elemanalitikai vizsgálata*, **Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE) 2. Nemzeti Konferencia**, 2015.
- (4) N. Laczai, G. Dravecz, L. Kovács, L. Bencs, *Determination of alkaline additives in yttrium oxyorthosilicate by solid sampling HR-CS-GFAAS*, **European Symposium on Atomic Spectroscopy- ESAS 2016**, 2016.

### Értekezéshez nem kapcsolódó folyóiratcikkek:

- (1) Zs. Ajtony, N. Laczai, N. Szoboszlai, L. Bencs, *Quantitation of toxic elements in various water samples by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Atomic Spectroscopy**, 35(1) (2014) 33-42.
- (2) L. Bencs, N. Laczai, P. Mezei, T. Cserfalvi, *Detection of some industrially relevant elements in water by electrolyte cathode atmospheric glow discharge optical emission spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 107 (2015) 139-145.
- (3) L. Bencs, N. Laczai, Zs. Ajtony, *Model calculation of the characteristic mass for convective and diffusive vapor transport in graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 109 (2015) 52-59.
- (4) Zs. Ajtony, N. Laczai, G. Dravecz, N. Szoboszlai, Á. Marosi, B. Marlok, C. Streli, L. Bencs, *Fast and direct screening of copper in micro-volumes of distilled alcoholic beverages by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Food Chemistry**, 213 (2016) 799-805.
- (5) G. Dravecz, N. Laczai, Zs. Szaller, I. Hajdara, L. Bencs, *Solid sampling determination of magnesium in lithium niobate crystals by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 2016, beküldve

### Az értekezéshez nem kapcsolódó konferencia poszter:

- (1) G. Dravecz, N. Laczai, Zs. Szaller, I. Hajdara, L. Bencs, *Solid sampling determination of Mg in LiNbO<sub>3</sub> crystals by high resolution continuum source atomic absorption spectrometric method*, **European Symposium on Atomic Spectroscopy- ESAS 2016**, 2016.

## Irodalomjegyzék

---

- [1] Szieberth Máté, Rovni István, Mérések szcintillációs detektorokkal, BME NTI (2011).
- [2] M. Domokos, Modern pre-klinikai kutató képkalkotó berendezések, IME IX.évfolyam Képkalkotó diagnosztikai különszám, (2010) 22-28.
- [3] W. W. Moses, Current trends in scintillator detectors and materials, Nucl. Instrum. Methods. 487 (2002) LBNL-50252.
- [4] Bódizs Dénes, Atomsugárzások mérés technikái, Typotex Kiadó, Budapest (2006).
- [5] Weboldal: [http://fizipedia.bme.hu/index.php/Szcintillációs\\_detektorok](http://fizipedia.bme.hu/index.php/Szcintillációs_detektorok)
- [6] Nuclear Enterprises Ltd., Scintillator Catalogue, Bulletin. 68 (1973).
- [7] Weboldal: <http://www.rmki.kfki.hu/reszecskefiz/57.html>.
- [8] C. W. E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser, Ce<sup>3+</sup> doped inorganic scintillators, Nucl. Instrum. Meth. A 348 (1994) 546-550.
- [9] C. M. Pepin, P Bérard, A. L. Perrot, C. Pépin, D. Houde, R. Lecomte, C. L Melcher, H. Dautet, Properties of LYSO and recent LSO scintillators for phoswich PET detectors, IEEE Trans. Nucl. Sci. 51 (2004)789-795.
- [10] T. Aitasalo, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Niittykoski, P. Fabienne, Delayed luminescence of Ce<sup>3+</sup> doped X1 form of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Opt. Mater. 27 ( 2005) 1511-1515.
- [11] A. H. Gomes de Mesquita, A. Bril, Preparation and cathodoluminescence of Ce<sup>3+</sup> doped yttrium silicate and some isostructural compound, Mater. Res. Bull. 4 (1969) 643-650.
- [12] J. Shmulovich, G. W. Berkstresser, C. D. Brandle, A. Valentino, Single-Crystal Rare-Earth-Doped Yttrium Orthosilicate phosphors, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 3141-3151.
- [13] J. Reichardt, M. Stiebler, R. Hirrle, S. Kemmler-Sack, Cathodo- and photoluminescence in oxyorthosilicates of X1 and X2 type: system Y<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>SiO<sub>5</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Phys. Status Solidi A 119 (1990) 631-642.
- [14] A. Meijerink, W. J. Schipper, G. Blasse, Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> -Ce, Sm, J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 997-1002.
- [15] H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, UV and gamma-ray excited luminescence of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates, Nucl. Instrum. Meth. A 320 (1992) 263-272.
- [16] J. Lin, S. Zbang, S. Wang, Crystal structure dependence of the luminescence of rare earth ions (Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) in Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Mat. Res. Bull. 31 (1996) 189-196.

- 
- [17] P. C. Ricci, C. M. Carbonaro, D. Chiriu, R. Corpino, N. Faedda, M. Marceddu, A. Anedda, Ce<sup>3+</sup> doped lutetium yttrium orthosilicate crystals: Structural characterization, *Mat. Sci. Eng. B* 146 (2008) 2–6.
- [18] C. L. Melcher, M. Schmand, M. Eriksson, L. Eriksson, M. Casey, R. Nutt, J. Lefaucheur, B. Chai, Scintillation properties of LSO:Ce Boules, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 47 (2000) 965-968.
- [19] R. Lecomte, C. Pepin, D. Rouleau, A. Saoudi, M. S. Andreaco, M. Casey, R. Nutt, H. Dautet, P. P. Webb, Investigation of GSO, LSO and YSO scintillators using reverse avalanche photodiodes, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 45 (1998) 478-482.
- [20] S. H. Shin, D. Y. Jeon, K. S. Suh, Emission band shift of the cathodoluminescence of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor affected by its activator concentration, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 4715-4719.
- [21] W. L. Warren, K. Vanheusden, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Tuchman, S. D. Silliman, D. T. Brower, Local Ce environments and their effects on optical properties of SrS phosphors, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 7036-7040.
- [22] W. Y. Ching, L. Ouyang, Y. Xu, Electronic and optical properties of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with comparisons to α-SiO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 245108.
- [23] J. Wojtowicz, W. Drozdowski, D. Wisniewski, J. Lefaucheur, Z. Galazka, Z. Gou, T. Lukasiewicz, J. Kisielewski, Scintillation properties of selected oxide monocrystals activated with Ce and Pr, *Opt. Mater.* 28 (2006) 85-93.
- [24] P. Szupryczynski, C. L. Melcher, M. A. Spurrier, M. P. Maskarinec, A. A. Carey, A. J. Wojtowicz, W. Drozdowski, D. Wisniewski, R. Nutt, Thermoluminescence and scintillation properties of rare earth oxyorthosilicate scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 51 (2004) 1103-1110.
- [25] C. L. Melcher J. S. Schweitzer. Cerium-Doped Lutetium Oxyorthosilicate - a Fast, Efficient New Scintillator. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 39 (1992) 502-505.
- [26] L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, E. Virey, B. Ferrand, P. Dorenbos, J. T. M. de Haas, C. W. E. van Eijk. High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 51 (2004) 1084-1087.
- [27] M. Balcerzyk, M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski, J. Pawelke, C. L. Melcher. YSO, LSO, GSO and LGSO. A study of energy resolution and nonproportionality, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 47 (2000) 1319-1323.
- [28] C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, C. A. Peterson, R. A. Manente, H. Suzuki, Proceedings on the International Conference on Crystal growth and scintillation properties of the rare earth orthosilicates. *Inorganic Scintillators and Their Applications*, Delft Unviersity Press (SCINT95), ISBN 90-407-1215-8 (1996) 309-315.

- 
- [29] C. Wanarak, W. Chewpraditkul, A. Phunpueok, Light yield non-proportionality and energy resolution of  $\text{Lu}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{SiO}_5\text{:Ce}$  and  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  scintillation crystals, *Procedia Engineering* 32 (2012) 765–771.
- [30] M. Nikl, Scintillation detectors for X-rays. *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) R37-R54.
- [31] N.A. Toropov, I.A. Bondar, Silicates of the rare earth elements, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. NAuk.* 4 (1961) 544-550.
- [32] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, P. Solarz, B. Macalik, M. Berkowski, M. Glowacki, V. Domukhovski, The Czochralski Growth of  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{SiO}_5\text{:Dy}$  Single Crystals: Structural, Optical, and Dielectric Characterization, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 3522-3530.
- [33] A. I. Zagumennyi, Y. D. Zavartsev, S. A. Kutovoi, US Patent 7132060 (2004).
- [34] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mc Murdie, In Phase Diagrams for Ceramists. (Figures 2067–4149). Metal oxide systems. ed. M. K. Reser. The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1969).76–195.
- [35] L. Yong, Y. Baogui, Z. Weiping, Y. Min, Luminescent properties of  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:RE}^{3+}$  (RE= Ce, Tb) nanoparticles by sol-gel method, *J. Rare Earth*, 26 (2008) 455-458.
- [36] G. Bocquillon, C. Chateau, C. Loriers, J. Loriers, Polymorphism under pressure of the disilicates of the heavier lanthanoids  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Ln=Tm, Yb, Lu), *J. Solid State Chem.* 20 (1977) 135-141.
- [37] V. Kahlenberg, R. Kaindl, J. Konzett,  $\eta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  - Structural investigations on a quenchable high-pressure mixed anion silicate, *Solid State Sci.* 9. (2007) 542-550.
- [38] J. Ito, H. Jonhson, Synthesis and study of yttrialite, *Am. Miner.* 53 (1968) 1940-1952.
- [39] Z. Sun, M. S. Li, Y. C. Zhou, Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 357-383.
- [40] A. I. Becerro, M. Naranjo, A. C. Perdigon, J. M. Trillo, Hydrothermal chemistry of silicates: Low-temperature synthesis of  $\gamma$ -yttrium disilicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1592-1596.
- [41] R. Kaindl, D. M. Többers, V. Kahlenberg, DFT-aided interpretation of the Raman spectra of the polymorphic forms of  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 78–85.
- [42] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, VV. Nagarkar, S. V. Tipnis, S. R. Miller. A new lutetia-based ceramic scintillator for X-ray imaging, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 488 (2002) 579-590.
- [43] C. Yan, G. Zhao, Y. Hang, L. Zhang, J. Xu, Czochralski growth and crystal structure of cerium-doped  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  scintillator, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1960-1963.

- 
- [44] J. Sokolnicki, M. Guzik, Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline lutetium pyrosilicate doped with  $\text{Ce}^{3+}$ , *Opt. Mater* 31 (2009) 826–830.
- [45] L. Pidol, O. Guillot-Noël, A. Kahn-Harari, B. Viana, D. Pelenc, D. Gourier, EPR study of  $\text{Ce}^{3+}$  ions in lutetium silicate scintillators  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 643–650.
- [46] K. Liddell, D. P. Thompson, X-ray diffraction data for yttrium silicates, *J. Br. Ceram. Trans.* 85 (1986) 17–22.
- [47] J. Felsche, Rare earth silicates with the apatite structure, *J Solid State Chem*, 5 (1972) 266–275.
- [48] T. J. White, D. ZhiLi, Structural derivation and crystal chemistry of apatites, *Acta Crystallogr. B.* 59 (2003) 1–16.
- [49] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, Effect of  $\text{LiYO}_2$  on the synthesis and pressureless sintering of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , *J. Mater. Res.* 23 (2009) 732–736.
- [50] J. Felsche, *Structure and Bonding*, New York (1973).
- [51] D. Chiriu, N. Faedda, A. G. Lehmann, P.C. Ricci, Structural characterization of  $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$  crystals, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 054112.
- [52] M. Yin, C. Duan, W. Zhang, L. Lou, S. Xia J. C. Krupa, Site selectively excited luminescence and energy transfer of  $\text{X1-Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$  at nanometric scale, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3751–3757.
- [53] J. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, X. Jing, Preparation and X-ray characterization of low-temperature phases of  $\text{R}_2\text{SiO}_5$  ( $\text{R}$  = rare earth elements), *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1855–1861.
- [54] J. W. Chang-Kui Duan, L. NingYucheng H. S. Zhan, Jie Zhang, Y. Min, Spectroscopic Distinctions between Two Types of  $\text{Ce}^{3+}$  Ions in  $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ : A Theoretical Investigation, *J. Phys. Chem. A*, 118 (2014) 4988–4994.
- [55] T. Aitasalo, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, F. Pellé, Delayed luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , *Opt. Mater.* 26 (2004) 107–112.
- [56] H. Yokota, M. Yoshida, H. Ishibashi, Concentration effect of cerium in  $(\text{Y}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_x)_2\text{SiO}_5$  blue phosphor, *J. Alloy. Compd.* 495 (2010) 162–166.
- [57] T. Gustafsson, M. Klintonberg, S. E. Derenzo, M. J. Weber, J. O. Thomas,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  by X-ray and neutron diffraction, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C57, (2001) 668–669.
- [58] P. C. Ricci, C. M. Carbonaro, A. Casu, C. Cannas, R. Corpino, L. Stagi A. Anedda, Optical and structural characterization of cerium doped LYSO sol–gel polycrystal films:

- 
- potential application as scintillator panel for X-ray imaging *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7771–7776.
- [59] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, P. Solarz, M. Berkowski, Dy-doped  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  single crystal: spectroscopic characteristics and luminescence dynamics, *Appl Phys B*. 99 (2010) 285–297.
- [60] A. I. Becerro, A. Escudero, Polymorphism in the  $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$  system at high temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2293–2299.
- [61] N. I. Leonyuk, E. L. Belokoneva, G. Bocelli, L. Righi, E. V. Shvanskii, R. V. Henrykhson, N. V. Kulman, D. E. Kozhbakhteeva, High-temperature crystallization and X-ray characterization of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{LaBSiO}_5$ , *J. Cryst. Growth* 205 (1999) 361–368.
- [62] E. Bodor, Szervetlen Kémia I., Tankönyvkiadó, Budapest (1983).
- [63] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J Wiley, N.Y. 5th Ed. Part A (1977).
- [64] H. M. Gager, J. Lewis, M. J. Ware, Metal–metal stretching frequencies in Raman spectra, *Chem. Commun.* 17 (1966) 616–617.
- [65] S. P. S. Porto, J. F. Scott, Raman spectra of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ , and  $\text{SrMoO}_4$ , *Phys. Rev.* 157 (1967) 16–719.
- [66] Y. K. Voron'ko, Alexander A. Sobol', Vladislav E. Shukshin, Alexander I. Zagumennyi, Yuri D. Zavartsev, Sergey A. Koutovoi, Spontaneous Raman spectra of the crystalline, molten and vitreous rare-earth oxyorthosilicates *Opt. Mater.* 33 (2011) 1331–1337
- [67] S. Campos, A. Denoyer, B. Viana, D. Vivien, P. Loiseau, B. Ferrand, Spectroscopic studies of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped rare earth orthosilicate crystals, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16 (2004) 4579–4590.
- [68] L. Zheng, G. Zhao, C. Yan, X. Xu, L. Su, Y. Dong, J. Xu, Raman spectroscopic investigation of pure and ytterbium-doped rare earth silicate crystals, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 1421–1428.
- [69] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC, (1985) F-164.
- [70] E. Coetsee, J. J. Terblans, O. M. Ntwaeaborwa, H. C. Swart; Luminescent mechanism of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  phosphor powder, *Phy B* 404 (2009) 4426–4430.
- [71] E. Coetsee, J. J. Terblans, H. C. Swart Degradation of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  phosphor powders, *J. Lumin.* 126 (2007) 37–42.
- [72] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, New York, (1994).

- 
- [73] D. W. Cooke, J. K. Lee, B. L. Bennett, J. R. Groves, L. G. Jacobsohn, E. A. McKigney, R. E. Muenchausen, M. Nastasi, K. E. Sickafus, M. Tang, J. A. Valdez, Luminescent properties and reduced dimensional behavior of hydrothermally prepared  $Y_2SiO_5:Ce$  nanophosphors, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 103108.
- [74] T. Kärner, V. V. Laguta, M. Nikl, T. Shalapska, S. Zazubovich, On the Origin of Cerium-Related Centres in Lead-Containing Single Crystalline Films of  $Y_2SiO_5:Ce$  and  $Lu_2SiO_5:Ce$ . *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 065303.
- [75] Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, X. Jing, Influence of Rare Earth Elements .Sc, La, Gd, and Lu. to the Luminescent Properties of FED Blue Phosphor  $Y_2SiO_5:Ce$ , *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) H61–H66.
- [76] S. Sujata, P. S. Chowdhury, A. Patra, Luminescence of  $Ce^{3+}$  in  $Y_2SiO_5$  Nanocrystals: Role of Crystal Structure and Crystal Size, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2699-2702.
- [77] D. Cervantes-Vásquez, O. E. Contreras, G. A. Hirata, Quantum efficiency of silica-coated rare-earth doped yttrium silicate, *J. Lumin.* 143 (2013) 226–232.
- [78] V. Jary, M. Nikl, G. Ren, P. Horodysky, G.P. Pazzi, R. Kucerkova, Influence of yttrium content on the CeLu1 and CeLu2 luminescence characteristics in  $(Lu_{1-x}Y_x)_2SiO_5:Ce$  single crystals, *Opt. Mater.*34 (2011) 428–432.
- [79] D. Ding, L. Weng, J. Yang, G. Ren, Y. Wu, Influence of yttrium content on the location of rare earth ions in LYSO: Ce crystals, *J. Solid State Chem.* 209 (2014) 56–62.
- [80] M. Gu, L.C. Jia, X.L. Liu, S. M. Huang, B. Liu, C. Ni, Luminescent properties of Na-codoped  $Lu_2SiO_5:Ce$  phosphor, *J. Alloy. Compd.* 502 (2010) 190–194.
- [81] Y. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Voznyak, V. V. Gorbenko, M. Nikl, J. A. Mares, O. Sidletskiy, B. Grinyov, A. Fedorov, K. Fabisiak, K. Paprocki, Scintillation and luminescent properties of undoped and  $Ce^{3+}$  doped  $Y_2SiO_5$  and  $Lu_2SiO_5$  single crystalline films grown by LPE method, *Opt. Mater.* 34 (2005) 1969-1974.
- [82] Y. Zorenko, M. Nikl, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Voznyak, R. Kucerlova, J. A. Mares, O. Sidletskiy, B. Grinyov, A. Fedorov, Growth and luminescent properties of  $Lu_2SiO_5$  and  $Lu_2SiO_5:Ce$  single crystalline films. *Opt. Mater.* 33 (2011) 846-852.
- [83] S. Blahuta, A. Bessière, B. Viana, V. Ouspenski, E. Mattmann, J. Lejay, D. Gourier, Defects Identification and Effects of Annealing on  $Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO_5$  (LYSO) Single Crystals for Scintillation Application, *Materials* 4 (2011) 1224-1237.
- [84] L. Pidol, B. Viana, A. Kahn-Harari, B. Ferrand, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Scintillation and thermoluminescence properties of  $Lu_2Si_2O_7: Ce^{3+}$  crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 537 (2005) 256-260.
- [85] Y. Zorenko, M. Nikl, V. Gorbenko, J. A. Mares, V. Savchyn, T. Voznyak, I. Solsky, B. Grinyov, O. Sidletskiy, D. Kurtsev, A. Beitlerova, R. Kucerkova, Growth and luminescent properties of  $Lu_2SiO_5$  and  $Lu_2SiO_5:Ce$  single crystalline films, *Mat. Sci. Eng.* 15 (2010) 012010.



- 
- [86] Y. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Zorenko, B. Grinyov, O. Sidletskiy, A. Fedorov, J. A. Mares, M. Nikl, M. Kucera,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  single crystals and single crystalline film scintillators: Comparison of the luminescent and scintillation properties, *Radiat. Meas.* 56 (2013) 84–89.
- [87] H. Matsumura, S. Watanabe, O. Nakamura T. Ito Crystal growth of lutetium oxyorthosilicate (LSO) by melt-supply double crucible Czochralski (DC-CZ) method, *J. Crys. Growth* 308 (2007) 348–351.
- [88] G. B. Loutts, A. I. Zagumennyi, S. V. Lavrishchev, Y. D. Zavartsev, P. A. Studenikin, Czochralski growth and characterization of  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{SiO}_5$  single crystals for scintillators, *J. Crys. Growth*, 174 (1997) 331–336.
- [89] Y. Zorenko, V. Gorbenko. Bilski, A Twardak, E. Mandowski, A. Mandowski, O. Sidletskiy, Comparative analysis of the scintillation and thermoluminescent properties of Ce-doped LSO and YSO crystals and films, *Opt. Mat.* 36 (2014) 1715–1719.
- [90] Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, O. Sidletskiy, Intrinsic luminescence of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO) and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YSO) orthosilicates, *J. Lumin.* 137 (2013) 204–207.
- [91] M. A. Spurrier, P. Szupryczynski, H. Rothfuss, K. Yang, A. A. Carey, C. L. Melcher, The effect of co-doping on the growth stability and scintillation properties of lutetium oxyorthosilicate, *J. Crys. Growth* 310 (2008) 2110–2114.
- [92] S. Kumar C. H. Drummond, Crystallization of various compositions in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 997–1003.
- [93] A. N. Christensen, R. G. Hazell, A. W. Hewat, Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites, *Acta Chem. Scand.* 51 (1997) 37–43.
- [94] S. Zhang, S. Wang, X. Shen, H. Wang, H. Zhong, S. Zhang, J. Xu, Czochralski growth of rare-earth orthosilicates— $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  single crystals, *J. Cryst. Growth* 197 (1999) 901–904.
- [95] J. Parmentier, K. Liddell, D. P. Thompson, H. Lemerrier, N. Schneider, S. Hampshire, P. R. Bodart, R. K. Harris: Influence of iron on the synthesis and stability of yttrium silicate apatite, *Solid State Sci.* 3 (2001) 495–502.
- [96] E. Zych, A. Zych, J. Zhang, S. Wang, New fabrication procedure of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  and its structural and spectroscopic characterization, *J. Alloy. Compd.* 451 (2008) 286–289.
- [97] C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, A. Speghini, M. Bettinelli, Nanocrystalline luminescent  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  prepared by sol-gel technique, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1506–1510.
- [98] C. Mansuy, R. Mahiou, J. M. Nedelec, A new sol-gel route to  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO) scintillator: powders and thin films, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3242–3244.

- 
- [99] J. M. Nedelec, Sol-Gel Processing of Nanostructured Inorganic Scintillating Materials, *J. Nanomater.* 2007 (2007) 36392.
- [100] Y. Ping, S. Ying, Z. Ding, X. Jianjun, Hydrothermal synthesis of Ce:Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> scintillator powders, *J. Rare Earth*, 27 (2009) 801-805.
- [101] M. Dramićanin, B. Viana, Ž. Andrić, V. Djoković, A. S. Luyt, Synthesis of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> nanoparticles from a hydrothermally prepared silica sol, *J. Alloy. Compd.* 464 (2008) 357-360.
- [102] M. Yoshimura, K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: past, present, future, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2085-2103.
- [103] K. Narita, S. Shionoya, W. M. Yen, Practical application of phosphors, CRC Press, Boca Raton (1999).
- [104] H. Jiao, L. Wei, N. Zhang, M. Zhong, X. Jing, Melting salt assisted sol-gel synthesis of blue phosphor Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 185-189.
- [105] R. H. Arendt, Z. H. Rosolowski, J. W. Szymaszek, Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 703-709.
- [106] R. H. Arent, The molten salt synthesis of single magnetic domain BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> crystals, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 339-347.
- [107] W. Xiaoyong, L. Yujun, L. Mingyu, C. Rui, L. Yongzhou, Synthesis and fluorescence properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu by molten salt synthesis method, *J. Rare Earth* 28 (2010) 688-692.
- [108] M. Leskela, K. Jyrkas, Effect of flux materials on the reaction of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C160-161.
- [109] E. L. Cates, A. P. Wilkinson, J. H. Kim, Delineating mechanisms of upconversion enhancement by Li<sup>+</sup> codoping in Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Pr<sup>3+</sup>, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12772-12778.
- [110] Y. Wang, Q. He, B. Chu, Synthesis and characterization of Ce-doped Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> powders by the solid-state reaction with Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> flux, *J. Alloy. Compd.* 479 (2009) 704-706.
- [111] H. Jiao, X. Gao, F. Wang, A. Wu, T. Han, Self-assembled Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> superstructures: A high temperature method with mixed flux, *J. Alloy. Compd.* 493 (2010) 427-430.
- [112] X. M. Teng, W. D. Zhuang, Y. S. Hu, C. L. Zhao, H. Q. He, X. W. Huang, Effect of flux on the properties of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> long afterglow phosphor, *J. Alloy. Compd.* 458 (2008) 446-449.

- 
- [113] Z. Antic, R. Krsmanovic, M. Marinovic-Cincovic, M. Mitric, M. D Dramicanin, Rare-earth doped  $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_2\text{SiO}_5$  nanocrystalline powders obtained by polymer assisted sol-gel synthesis, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 475–477.
- [114] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, Low temperature synthesis and sintering of  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , *J. Mater. Res.* 21 (2006) 1444-1449.
- [115] Gy. Záray, *Az elemanalitika korszerű módszerei*, Akadémiai Kiadó (2006).
- [116] B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry, Third, Completely Revised Edition*, Wiley-VCH (1999).
- [117] <http://www.directindustry.com/prod/analytik-jena/product-22483-1317395.html>
- [118] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. (2005).
- [119] M. G. R. Vale, M. M. Silva, B. Welz, R. Nowka, Control of spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium in river and marine sediments using solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 38-45.
- [120] M. D. Huang, V. Krivan, A solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for direct determination of silicon in titanium pieces, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 367-371.
- [121] P. Barth, J. Hassler, I. Kudrik, V. Krivan, Determination of trace impurities in boron nitride by graphite furnace atomic absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solid sampling, *Spectrochim. Acta Part B*, 62 (2007) 924-932.
- [122] S. Atilgan, S. Akman, A. Baysal, Y. Bakircioglu, T. Szigeti, M. Óvári, Gy. Záray, Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 70 (2012) 33-38.
- [123] M. Hornung, V. Krivan, Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of high-purity tungsten trioxide and high-purity tungsten blue oxide, *Spectrochim. Acta Part B*, 54 (1999) 1177-1191.
- [124] M. Hornung, V. Krivan, Determination of Trace Impurities in High-Purity Tungsten by Direct Solid Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using a Transversely Heated Graphite Tube, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3444-3451.
- [125] A. Baysal, S. Akman, A rapid solid sampling method for determination of nickel and copper along human hair by ETAAS, *Microchem. J.* 98 (2011) 291-296.

- 
- [126] A. Baysal, S. Akman, Determination of lead in hair and its segmental analysis by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 65 (2010) 340-344.
- [127] J. Stupar, F. Dolinšek, Determination of chromium, manganese, lead and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 665-683.
- [128] I. N. B. Castilho, B. Welz, M. G. R. Vale, J. B. de Andrade, P. Smichowski, A. A. Shaltout, L. Colares, E. Carasek, Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters, *Talanta* 88 (2012) 689-695.
- [129] B. Welz, High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 69-71.
- [130] M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz, High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities, *Spectrochim. Acta Part B* 88 (2013) 85-97.
- [131] M. Resano, M. Aramendía, M. A. Belarra, High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 2229-2250.
- [132] B. Dočekal, V. Krivan, M. Franek, Separation of analyte and matrix for the direct analysis of high-purity molybdenum based materials by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994) 577-582.
- [133] B. Dočekal, V. Krivan, Determination of trace impurities in powdered molybdenum metal and molybdenum silicide by solid sampling GFAAS, *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995) 517-526.
- [134] M. D. Huang, V. Krivan, Direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high-purity niobium pentoxide, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368 (2000) 227-234.
- [135] H. M. Dong, V. Krivan, A solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for direct determination of silicon in titanium pieces, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 367-371.
- [136] M. D. Huang, V. Krivan, A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for the determination of silicon in biological materials, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 297-303.
- [137] B. Dočekal, B. Vojtková, Determination of trace impurities in titanium dioxide by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 304-308.

- 
- [138] M. Resano, M. A. Belarra, J. R. Castillo, F. Vanhaecke, Direct determination of phosphorous in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 1383-1388.
- [139] M. Resano, J. Briceño, M. A. Belarra, Direct determination of Hg in polymers by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. A comparison of the performance of line source and continuum source instrumentation, *Spectrochim. Acta Part B.* 64 (2009) 520-529.
- [140] L. Bencs, K. György, M. Kardos, J. Osán, B. Alföldy, I. Varga, N. Szoboszlai, Zs. Ajtony, Zs. Stefánka, É. Széles, L. Kovács, Determination of trace elements in lithium niobate crystals by solid sampling and solution-based spectrometry methods, *Anal. Chim. Acta.* 726 (2012) 1-8.
- [141] M. Resano, E. Mozas, C. Crespo, J. Pérez, E. García-Ruiz, M. A. Belarra, Direct analysis of silica by means of solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 71-72 (2012) 24-30.
- [142] S. Kelestermur, M. Özcan, Determination of Pb in glasses by direct sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: method development and analysis of glass samples, *Microchem. J.* 118 (2015) 55-61.
- [143] A. T. Duarte, M. B. Dessuy, M. G. R. Vale, B. Welz, Determination of chromium and antimony in polymers from electrical and electronic equipment using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Methods.* 5 (2013) 6941-6946.
- [144] M. Resano, E. Bolea-Fernandez, E. Mozas, M.R. Florez, P. Grinberg, R. E. Sturgeon, Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 657-665.
- [145] R. Nowka, H. Müller, Direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a transversely heated graphite atomizer and D2-background correction system (SS-GFAAS), *Fresenius' J. Anal. Chem.* 359 (1997) 132-137.
- [146] R. Nowka, I. L. Marr, T. M. Ansari, H. Müller, Direct analysis of solid samples by GFAAS – determination of trace heavy metals in barites, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 364 (1999) 533-540.
- [147] P. Török, M. Žemberyová, A study of the direct determination of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in certified reference materials of soil by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 66 (2011) 93-97.
- [148] D. C. Baxter, W. Frech, On the direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 327 (1990) 253-263.

- 
- [149] M. A. Belarra, C. Crespo, M. P. Martínez-Garbayo, J. R. Castillo, Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results?, *Spectrochim. Acta Part B*. 52 (1997) 1855-1860.
- [150] J. C. Eames, J. P. Matousek, Determination of silver in silicate rocks by furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1248-1251.
- [151] H. Minami, Q. Zhang, H. Itoh, I. Atsuya, Direct determination of chromium in biological materials by solid-sampling atomic absorption spectrometry: Application of the three-point estimation-standard addition method, *Microchem J.* 49 (1994) 126-135.
- [152] M. Resano, E. Garcia-Ruiz, F. Vanhaecke, C. Crespo, M. A. Belarra, Evaluation of solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry and solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Cr in various materials using solution-based approaches, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 958–965.
- [153] J. X. Zhao, P. J. Gao, S. N. Wu, D. L. Zhu, Superiority of nitric acid for deproteinization in the determination of trace lithium in serum by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 50 (2009) 1075-1079.
- [154] M. Takenaka, S. Kozuka, Y. Hashimoto, Determination of ultratrace sodium, potassium and iron in photoresist by graphite furnace AAS after several sample treatment procedures, *Bunseki Kagaku*, 42 (1993) T71-T75.
- [155] E. Beinrohr, B. Síleš, J. Štefanec, V. Rattay, Determination of traces of sodium and potassium in gallium arsenide by graphite furnace atomic absorption spectrometry and flame atomic emission spectrometry, *Chem. Pap.* 45 (1991) 61-68.
- [156] G. P. Lu, Z. Wang, D.R. Qiu, H. J. Zou, Y. F. He, Direct determination of copper, iron and sodium in high-purity alumina by slurry introduction furnace atomic absorption spectrometry with Smith–Hieftje background correction, *Spectrosc. Spectr. Anal.* 31 (2011) 244–248.
- [157] D. Maria, K. Žaneta, M. Jadwiga, Lithium content in the tea and herbal infusions, *Eur. Food Res. Technol.* 241 (2015) 289–293.
- [158] Gy. Pokol, J. Sztatisz, *Analitikai Kémia I.*, Műegyetem Kiadó (2006).
- [159] K. Burger, *Az analitikai kémia alapjai. Kémiai és műszeres elemzés*, Alliter Kiadói és Oktatásfejlesztő Alapítvány, Budapest (2002).
- [160] A. N. Lazarev, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*, Consultants Bureau, New York (1972).
- [161] Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, J. M. Benny, Vibration spectroscopy of the C-form of yttrium sesquioxide, *J. Solid State Chem.* 118 (1995) 163-169.

- 
- [162] G. Lucazeau, N. Sergent, T. Pagnier, A. Shaula, V. K Marques, Raman spectra of apatites  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{-y}(\text{Al}, \text{Fe})_y \text{O}_{26\pm\sigma}$ , *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 21-33.
- [163] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Deidda, F. Serra, M. Bazzoni, S. Enzo, Advances in the structure and microstructure determination of yttrium silicates using the Rietveld method, *J. Solid. State. Chem.* 178 (2005) 1526–1532.
- [164] L. C. Jia, M. Gu, X. L. Liu, S. M. Huang, B. Liu, C. Ni, Luminescent Properties of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  Phosphors Codoped With Li Ions *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 57 (2010) 1268-1271.
- [165] K. Yang, C. L. Melcher, M. A. Koschan, M. Zhuravleva, Effect of Ca Co-Doping on the Luminescence Centers in  $\text{LSO:Ce}$  Single Crystals, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 58 (2011) 1394–1399.
- [166] K. Yang, C. L. Melcher, P. D. Rack, L. A. Eriksson, Effects of calcium codoping on charge traps in  $\text{LSO:Ce}$  crystals, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (2009) 2960–2965.
- [167] M. A. Spurrier, P. Szupryczynski, K. Yang, A. A. Carey, C. L. Melcher, Effects of  $\text{Ca}^{2+}$  Co-Doping on the Scintillation Properties of  $\text{LSO:Ce}$ , *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 55 (2008) 1178–1182.
- [168] X. Liu, Y. Fan, S. Chen, M. Gu, C. Ni, B. Liu, S. Huang, Luminescence properties of Li-codoped  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  thin-film phosphors prepared by sol–gel processing, *Mat. Res. Bull.* 48 (2013) 2370–2374.
- [169] W. Zhang, P. Xie, C. Duan, K. Yan, M. Yin, L. Lou, S. Xia, J. C Krupa, Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ , *Chem Phys Lett.* 292 (1998) 133–136.
- [170] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, Optical Properties of Manganese-Doped Nanocrystals of  $\text{ZnS}$ , *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 416-419.
- [171] Q. Wua, X. Jing, H. Jiao, Preparation of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$  phosphors by the MS&Sol-gel method, *Opt.Mater.* 31 (2009) 1123–1127.
- [172] M. Aparicio, R. Moreno, A. Duran: Colloidal stability and sintering of yttria–silica and yttria–silica–alumina aqueous suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1717-1724.
- [173] L. Xiujuan, J. Huan, W. Xiaoming, Z. Zhengzhi, J. Xiping,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}$  particle growth during sol-gel preparation, *J. Rare Earth* 28 (2010) 504-508.
- [174] D. W Matson, S. K Sharma, J. A Philpotts, The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation, *J. Non-Cryst. Solids.* 58 (1983) 323-352.
- [175] M. A. Latshaw, K. D. Hughey, M. D. Smith, J. Yeon, H-C. Loye, Photoluminescent and magnetic properties of lanthanide containig apatites:  $\text{Na}_x\text{Ln}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ ,  $\text{Ca}_x\text{Ln}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ , ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ , and  $\text{Sm}$ )  $\text{Gd}_{9.34}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{K}_{1.32}\text{Pr}_{8.68}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.36}\text{F}_{0.64}$ , *Inorg. Chem.* 54 (2015) 876-884.

- 
- [176] S. Caroli, O. Senofonte, S. Caimi, J. Pauwels, G. N. Kramer, P. Robouch, Production of a new certified reference material for trace elements in Antarctic krill, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 1142-1146.



## <sup>38</sup>ADATLAP

### a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához

#### I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Laczai Nikoletta.....  
MTMT-azonosító: 10040438.....  
A doktori értekezés címe és alcíme:  
Polikristályos szcintillátor anyagok előállítása és vizsgálata  
DOI-azonosító<sup>39</sup> 10.15476/ELTE.2016.130  
A doktori iskola neve: ELTE Kémia Doktori Iskola.....  
A doktori iskolán belüli doktori program neve: Analitikai, kolloid- és környezetkémia,  
elektrokémia  
A témavezető neve és tudományos fokozata: Dr. Bencs László,  
tudományos főmunkatárs, Ph.D.  
A témavezető munkahelye: MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont  
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

#### II. Nyilatkozatok

A doktori értekezés szerzőjeként<sup>40</sup>

a) hozzájárok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi Kar Dékáni Hivatalának Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportja ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;<sup>41</sup>

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (dátum)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;<sup>42</sup>

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.<sup>43</sup>

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkeresés adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: 2016. augusztus 23.....

  
.....  
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

<sup>38</sup> Beiktatta az Egyetemi Doktori Szabályzat módosításáról szóló CXXXIX/2014. (VI. 30.) Szen. sz. határozat. Hatályos: 2014. VII.1. napjától.

<sup>39</sup> A kari hivatal ügyintézője tölti ki.

<sup>40</sup> A megfelelő szöveg aláhúzendő.

<sup>41</sup> A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell adni a tudományági doktori tanácsához a szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentést tanúsító okiratot és a nyilvánosságra hozatal elhalasztása iránti kérelmet.

<sup>42</sup> A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a minősített adatra vonatkozó közokiratot.

<sup>43</sup> A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a mű kiadásáról szóló kiadói szerződést.