

FOTOLUMINESCENȚA – METODĂ EXPERIMENTALĂ DE CARACTERIZARE A FACTORILOR DE MEDIU

PHOTOLUMINESCENCE – EXPERIMENTAL METHOD OF CHARACTERIZING ENVIRONMENTAL FACTORS

Veaceslav SPRINCEAN, ORCID: 0000-0001-6719-7387

Arcadi CHIRIȚA, ORCID: 0000-0002-0817-6102

Mihail CARAMAN, ORCID: 0000-0001-8225-8600

Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 535.37:502.1

e-mail: sprincean@gmail.com

e-mail: arcadi.chirita@usm.md

e-mail: mihailcaraman@yahoo.com

*The excitation and photoluminescent emission mechanisms of the substrates in atomic, molecular, and solid state are analyzed. Experimental methods for the research of nanostructured material and composites based on GaS/GaSe layered semiconductors and β -Ga₂O₃ oxides doped with Eu and biological objects, leaves of fruit trees, and elements of clean fish (*Leuciscus Squalius*) are proposed. The influence of UVB radiation on the FL spectral structure of the studied materials was determined.*

Cuvinte-cheie: radiație, luminescență, vegetație, spectroscopie, frecvență.

Metoda fotoluminescenței (MF) stă la baza analizei calitative a substanțelor în diferite stări de agregare, de la atomi individuali până la substanțe macromoleculare și solide. Una dintre caracteristicile importante ale luminescenței constă în posibilitatea de determinare nedestructivă non-contact a caracteristicilor fizice de bază ale materialelor, precum și ale concentrațiilor mici de impurități în materialele în stare solidă, lichidă și gazoase, fapt ce determină diapazonul larg de aplicații ale spectroscopiei luminescente în diverse domenii de cercetare, în medicină și la monitorizarea mediului ambiant [1-4]. Spectrele FL în linii prezente în diferite clase de cristalofosfori, în particular a celor dopați cu pământuri rare, au permis elaborări de metode analitice de detectare a impurităților cu limita de detecție de $\sim 10^{-5}$ %, pentru impurități de țigăie în apă fiind de 10^{-6} %, iar pentru impuritățile de U în apă această limită ajunge $\sim 10^{-8}$ % [5].

Actualmente, identificarea diferitelor tipuri de vătămători în plantații se realizează prin înregistrări ale imaginilor (în reflexie, luminescență) de la distanță cu ajutorul fotometrelor cu filtre interferențiale și cu microspectrometre de tip Fourier montate pe aparatul de zbor fără pilot [6]. Spectrele obținute în aceste spectrometre reprezintă o însumare a spectrelor de emisie ale tuturor componentelor din materialul studiat.

La metoda analizei luminescenței se apelează în scopul identificării obiectelor biologice, arheologice și cel mai des în analizele biochimice și medicale, întrucât pentru

efectuarea măsurărilor respective sunt necesare mici cantități de substanță ($\sim 10^{-9}$ - 10^{-10} g). MF este o metodă nedistinctivă și la distanță [7]. De asemenea, această metodă de cercetare este eficientă în evidențierea diverselor transformări de fază în materialele neorganice și biochimice în medii organice, în particular în produsele naturale și alimentare [1,3].

Pentru a stabili tipurile de interacțiuni, de obicei, spectrele integrale se descompun în benzi elementare. După cum se demonstrează în multiple lucrări [8,9], o astfel de prelucrare a datelor experimentale este neunivocă și depinde de anumiți parametri, cum ar fi lungimea de undă în maximum de intensitate emisă, semilărgimea conturului curbei elementare, funcția analitică etc. Acești parametri pot fi determinați din măsurători ale spectrelor discrete de fotoluminescență (FL).

În această demers științific sunt prezentate spectrele FL compozite multicomponente nano-structurate de compuși GaS-ZnO- β -Ga₂O₃, β -Ga₂O₃:Eu, materiale pentru fotodetectori orbi la radiația solară, detectori de gaze și fotocatalizatori pentru degradarea compușilor organici din mediul ambiant [10-12] ai unor obiecte biologice, cum ar fi frunzele unor copaci fructiferi cu anumite tipuri de defecte microscopice, precum și influența radiației din regiunea UVC (220÷280) nm asupra conturului benzilor FL. De asemenea, sunt studiate spectrele FL de la bronhiile, aripioarele și creierii peștilor des întâlniți în râurile mici din Republica Moldova și din România. Spectrele respective pot servi ca indicatori de bază în studiul poluanților naturali și al celor formați în rezultatul activității umane.

Procese de luminescență

Din considerente generale, reiese că lumina care poate să provoace luminescența unei substanțe este absorbită de aceasta, adică energetic prin absorbția fotonului substanța trece într-o stare excitată, iar după un anumit interval de timp are loc tranziția inversă cu emisia unuia sau la mai mulți fotoni. De regulă, în fiecare act de acest gen, o parte (ΔE) din energia fotonului absorbit poate fi cheltuită în așa-numite procese neradiative, astfel încât frecvența (ν_{fl}) a fotonului emis va fi mai mică decât frecvența fotonului absorbit (ν_a) [13]:

$$\nu_{fl} = \nu_a - \Delta E/h \quad (1)$$

unde h este constanta lui Planck. Informație veridică despre starea energetică a substanței cercetate poate fi obținută din analiza spectrelor de excitare și de emisie luminescentă.

În funcție de starea de agregare a substanței, spectrele de FL se clasifică ca: spectre în linii (emisia rezonantă a atomilor), spectre în benzi înguste (pentru molecule) și spectre cu benzi propriu-zise (substanțe solide). Cele mai simple cazuri de absorbție și emisie a radiației luminoase sunt prezentate schematic în Figura 1 [14,15].

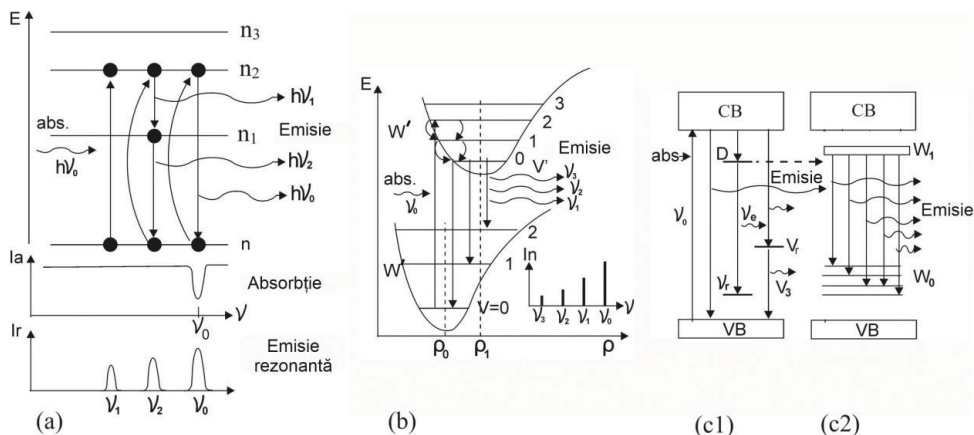


Fig. 1. Prezentarea schematică a transferului de purtători de sarcină (electronilor) și de energie în spectrele de absorbție (excitare a FL) și de emisie: a) – atomi neutri; b) – gaze moleculare; c1) – semiconductori și c2) – dielectrics și semiconductori cu centre de luminescență. Absorbția radiată (excitare) este indicată cu linii verticale orientate după energie. Emisia (luminescența) – cu linii verticale orientate spre energii mici.

Liniile orizontale reprezintă niveluri energetice ale atomilor (n) și ale moleculelor în starea fundamentală și în starea excitantă, respectiv w^{II} și w^{I} . Stările electronice ale moleculelor: v^{II} și v^{I} – nivelurile energetice vibraționale ale moleculelor în starea fundamentală și, respectiv, starea excitată, v^{I} și v^{II} – niveluri vibraționale ale atomilor în molecule; w_0 și w_1 – starea fundamentală și starea excitată a ionului în dielectrics și semiconductori.

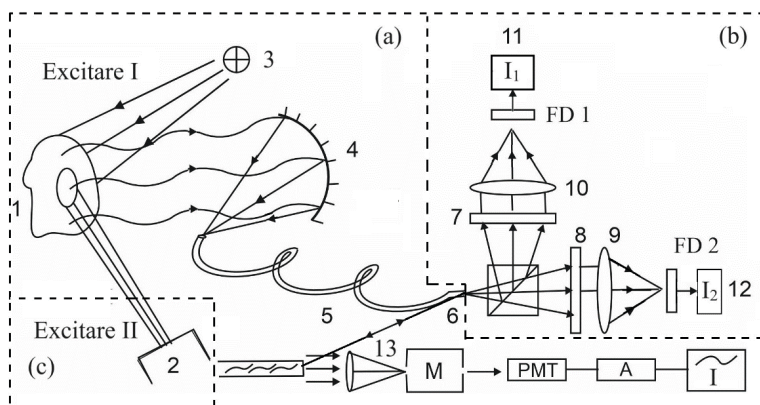


Fig. 2. Prezentarea schematică a instalației pentru înregistrarea proceselor de excitație și de emisie luminescentă: 1 – eșantion; 2 – laser He-N₂ ($\lambda_{\text{em}} = 337,4 \text{ nm}$); 3 – sursa de radiație UV (DVS-25/DK_sS-1000); 4 – oglindă sferică ($F=15$); 5 – ghid optic din fibră de SiO₂; 6 – cub divizor din SiO₂; 7,8 – filtre interferențiale; 9,10, 13 – condensor; 11,12 – fotodiode; I₁, I₂, I – imprimantă.

Metodica experimentului

Datorită valorilor mici ale secțiunii eficace de interacțiune a fotonilor din intervalul spectral UV-IR-apropiat (200÷1000) nm, obținerea fotoluminescenței atomilor este greu de realizat. Experimental a fost observată așa-numita luminescență rezonantă, când atomii emit aceleași linii spectrale cu care se excită, cum ar fi liniile atomilor Na cu lungimi de undă 589,0 nm și de 589,6 nm. La excitare cu radiație cu lungimea de undă 3303 Å emisă de atomi de Na excitați cu câmp electric, Mult mai largă este clasa materialelor cu luminescență proprie, cum ar fi sărurile pământurilor rare, compușilor aromatici. Aici se include și clasa cristalofosfaților, în rețeaua cristalină a cărora sunt introduși ioni de pământuri rare și de metale grele (Ag, Cu, Mn), și clasa a semiconductorilor. Ca obiecte de studiu în aceste lucrări s-a luat compozitul de β -Ga₂O₃ dopat cu Eu și GaS-ZnO- β -Ga₂O₃.

O atenție deosebită a fost acordată prelevării probelor și studiului spectrelor de FL din unele specii de pește întâlniți în râurile cu grad înalt de impurificare a apei cu metale grele. Au fost cercetate spectrele FL ale unor componente din corpul peștilor Clean (*Leuciscus Squalius*).

În calitate de obiecte biologice de studiu au fost prelevate frunze în perioada de vegetație –de prune, meri, peri, piersici și smochin. În calitate de sursă de radiație din regiunea UVC cu lungimea de undă din intervalul (200÷320) nm s-a folosit lampa cu descărcare electrică în amestec de hidrogen-deuteriu și de Xe. Densitatea radiației incidente pe suprafața frunzei s-a măsurat cu un fotoelement de tipul F29 fotocathod din Mg cu sensibilitatea de 5 μ A/W la lungimea de undă 230 nm. Măsurările spectrelor FL au fost efectuate timp de până la 3 ore din momentul prelevării probelor, iar măsurările FL la frunzele vii de smochin s-au efectuat în timp real. De asemenea, această metodă se aplică la evidențierea diverselor transformări biologice în mediul înconjurător, în particular în plantațiile naturale. Fotoluminescența a fost excitată cu radiație laser cu lungimea de undă 337,4 nm (densitatea maximală ~100 mW/cm²). Spectrele FL au fost înregistrate cu o instalație spectrofotometrică asamblată pe baza unui monocromator cu putere optică înaltă de tipul MOR-2 completat cu rețele de difracție cu 300 mm⁻¹, 600 mm⁻¹ și 1200 mm⁻¹.

În calitate de detector de radiație s-a folosit fotomultiplicatorul cu fotocathod multicalin (Na₂K)Sb÷Cs, bandă de sensibilitate 200÷900 nm.

Rezultatele experimentale și interpretări

Spectrul de FL al compozitului obținut prin TT în atmosferă la temperatura 873 K a plăcilor de GaS intercalate cu Zn conține două benzi: una cu contur slab asimetric și maxime centrate la lungimile de undă 369,7 nm (3,354 eV) și alta cu contur larg și maxim de intensitate la 440,2 nm (2,816 eV), Figura 3.

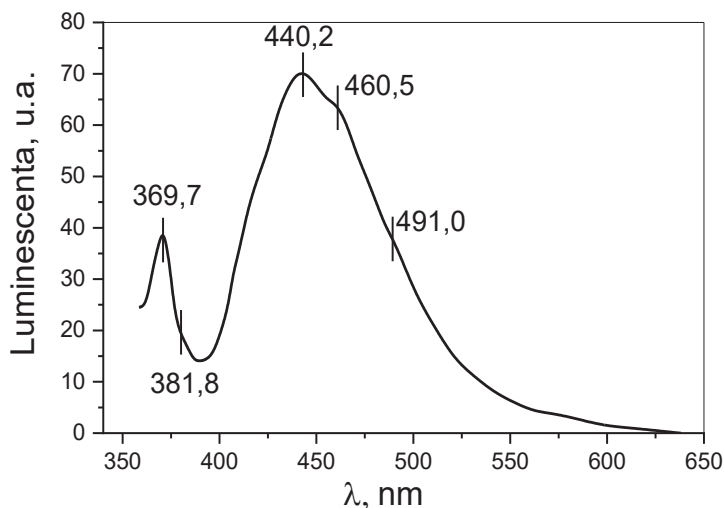


Fig. 3. FL compozitului GaS:Zn-Ga₂O₃ la temperatura 80 K.

Banda de FL cu maxim la 369,7 nm poate fi de natură excitonică. În această regiune de energie se găsesc liniile de emisie a seriei A a excitonilor în ZnO. Liniei de emisie a excitonilor în starea $n=1$ la temperatura 10 K îi corespunde energia 3,377 eV [16].

Banda de emisie FL cu maximumul centrat la lungimea de undă 440,2 nm (2,816 eV), după cum se vede din Figura 3, este compusă din cel puțin două subbenzi: una cu maxim la 440,2 nm și alta – la 460,5 nm. FL compozitului a fost excitată cu radiația laserului pe molecule de azot cu lungimea de undă 337,4 nm cu energia 3,675 eV, mărime mult mai mică decât LBI a oxidului Ga₂O₃, dar bine excită FL în compușii ZnO și Ga₂S₃. Rezultă că banda albastră din spectrul de FL al compozitului cel mai probabil este generată de cristalitele de Ga₂S₃ și ZnO din compozit.

Spectrele de FL la temperatura camerei a materialelor obținute prin TT la temperatura 1100 K în atmosferă a plăcilor monocristaline de GaSe dopate cu 1,0% at. și 3.0% at. de Eu sunt prezentate în Figura 4. În aceste spectre de FL se evidențiază banda cu intensitate dominantă cu maxim centrat la lungimea de undă 614 nm (2,02 eV). În lucrarea [17] această bandă se identifică ca tranziție radiativă dintre nivelul energetic excitat 5D_0 și nivelul de stare fundamentală 7F_j ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5$) a ionului Eu³⁺.

Conform diagramei nivelurilor energetice ale ionului Eu³⁺ [18], benzile FL cu maxime centrate la lungimile de undă 579 nm, 599 nm, 655 nm și 703 nm pot fi interpretate ca tranziții luminescente $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ și $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ în ionului Eu³⁺ încorporat în nanofirele de β -Ga₂O₃.

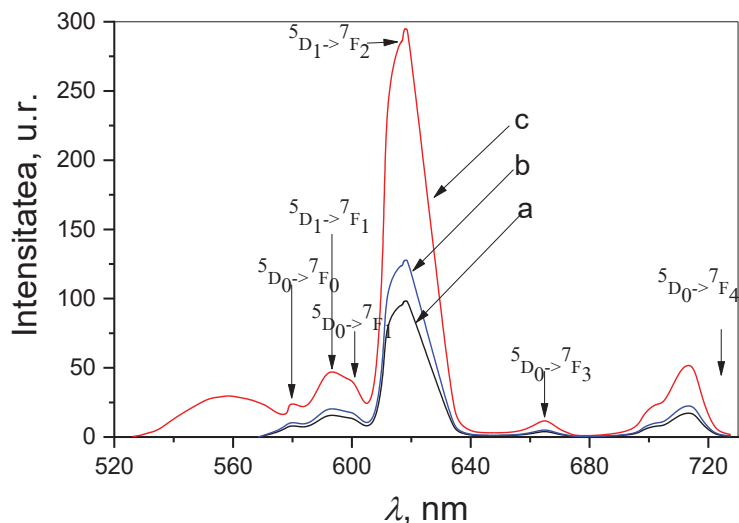


Fig. 4. Spectrele de FL la temperatura 293 K (curba a) și 80 K (curba b, c) ale oxidul $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ obținute prin TT în atmosferă la temperatura 1100 K a cristalelor GaSe dopate cu 1% at. de Eu (curba b), 3.0% at. de Eu (curba c).

În Figura 5 sunt prezentate spectrele de FL ale frunzelor copacilor fructiferi (peri, meri, persici, smochin) la excitare cu radiație UV ($\lambda=337,4$, $0,75 \text{ mW/cm}^2$). Studiile efectuate de cercetători în domeniul ecologiei demonstrează că metalele grele din componența unor compoziții chimice toxice dezvoltate în apă pot să se acumuleze în vietățile din apă, precum și în arbori, plante etc. Atomii metalelor Cu, Zn, Ca, Pb ca legături în compuși organici sunt materiale cu proprietăți luminescente specifice acestora. Așadar, este de așteptat ca prezența acestor metale în substanțele organice poate să se evedențieze în structura și intensitatea benzilor de FL [19].

La unele specii de pești de râu metalele grele se acumulează selectiv în aripioare, rodii sau creieri.

Prezența acestor compuși chimici poate fi identificată după structura spectrelor optice iar concentrația lor se poate estima prin compararea spectrelor optice ale exemplarelor-etalon și ale probelor studiate.

Printre metodele optice care pot conține informație utilă pentru analiza prezenței compușilor metalelor grele cel mai des se folosește metoda fotoluminescenței, aceasta fiind o metodă nedistinctivă și care nu influențează compoziția chimică a probei analizate. În Figura 5 (Curbele 1÷5) sunt prezentate spectrele FL de la probe de la pești de specia Clean (*Leuciscus Squalius*) colectate dintr-un bazin de apă în care, prin metoda analizei atomice emisionale, s-a pus în evidență o concentrație excesivă a ionilor de Cu, Zn și Fe. După cum se vede din aceste prezentări, la excitare cu radiație cu lungimea de undă $337,4 \text{ nm}$ ($3,67 \text{ eV}$) are loc emisia luminescentă a unei benzi cu contur larg, care acoperă intervalul spectral de la 380 nm până la 700 nm .

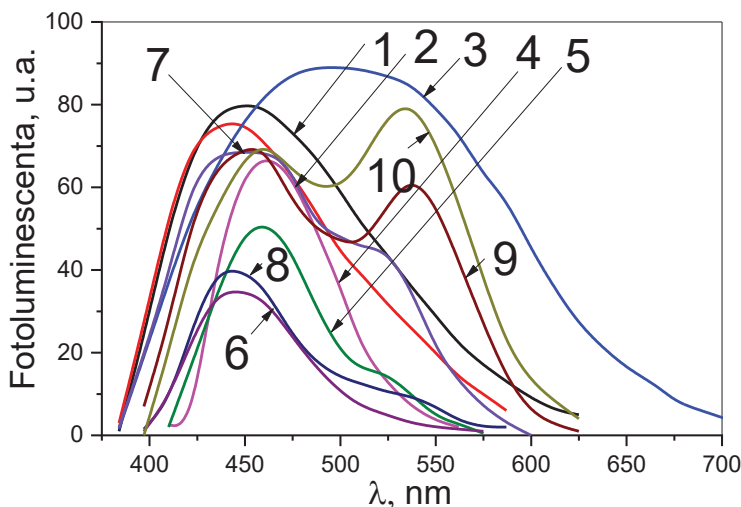


Fig. 5. Spectrul FL al probelor de pești „Clean” de râu: 1 – radii; 1 – aripioare; 3 – crier, 4 – păr, 5-6 – vișin, 7-8 – persic, 9-10 – măr.

După cum se vede din Figura 5, Lungimea de undă a maximului benzilor FL, intensitatea FL și semilărgimea acestei benzi, depind de tipul probei studiate. Lungimea de undă a maximului de intensitate FL și semilărgimea benzilor nestructurate sunt cei doi parametri necesari pentru descompunerea spectrelor FL integrale în componentele elementare (gausiane sau lorentziane) caracteristice anumitor probe.

După cum s-a menționat mai sus, starea de luminescență se formează în rezultatul absorbției energiei de către substanța analizată, în urma căreia are loc trecerea acesteia din starea normală în stare excitată. Timpul de viață în starea excitată este de $\geq 10^{-8}$ s, după care se inițiază tranziția inversă cu emisie a luminii. Estimările experimentale au demonstrat că radiația UV cu lungimea de undă de 337,4 nm pătrunde în frunzele verzi la o adâncime medie de $\sim 0,15$ μm . În acest strat are loc împrăștierea intensă a radiației absorbite și, respectiv, a radiației emise (FL). În Figura 5 sunt prezentate spectrele FL ale frunzelor în diferite perioade de vegetație – de păr (curba 4), vișin (curbele 5-6), persic (curbele 7-8) și de măr (curbele 9-10). Spectrele de FL ale acestor eșantioane acoperă intervalul de lungimi de undă 400÷550 nm cu contururi asimetrice și cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă 420 nm, 462 nm și 455 nm, respectiv (păr, vișin, persic). După cum se vede din compararea spectrelor FL prezentate în Figura 5 (curbele 6 și 9), forma conturilor și lungimea de undă în maximul de intensitate a FL se schimbă dacă frunzele respective sunt atacate de vătămători.

În Figura 5 (curbele 5 și 6) sunt prezentate spectrele FL ale frunzelor de vișin în prima lună de vegetație și în luna a șasea. După cum se vede din această prezentare, odată cu îmbătrânirea frunzelor se atestă o micșorare a intensității FL integrale, odată cu deplasarea maximului benzii FL spre energii mari. O modificare pronunțată a conturului benzilor FL

are loc în aripa spre energii mici în intervalul lungimilor de undă 500÷550 nm. În acest interval de lungimi de undă se observă o modificare mai pronunțată a conturilor benzilor de FL de la frunzele de persic neatacate (vizibil) (curba 7) și a frunzelor cu culoare cenușie (curba 8). Este ușor de văzut că pentru aprecierea gradului de degradare a frunzelor la persic poate servi raportul intensităților FL la două lungimi de undă – 440 nm și 500 nm.

Conturul cu două benzi FL prezintă spectrele imprimare de la partea exterioară (îndreptate spre soare) și de la partea opusă (Figura 5, curbele 9 și 10) a frunzelor de măr. După cum se vede din aceste două prezentări, benzile FL din regiunea albastru nu se deosebesc esențial, pe când intensitatea benzii din regiunea verde cu maxim centrat la lungimea de undă 530 nm este influențată de orientarea suprafeței frunzei față de lumina solară. O structură cu două benzi de FL cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă ~450 nm și 770 nm se evidențiază și în spectrul FL al frunzelor de smochin (*Ficus carica*). Spre deosebire de spectrul FL a frunzelor de măr, în spectrul FL din regiunea roșie a frunzelor de smochin predomină după intensitate luminescența de la partea opusă iluminării solare a frunzelor.

Caracteristicile benzilor FL ale probelor studiate sunt prezentate în tabelul ce urmează.

Tabel

Caracteristicile benzilor de FL ale eșantioanelor de natură biologică

Proba	λ_{\max} , nm	Intervalul spectral λ_{\min} - λ_{\max} , nm	Semilărgimea benzii FL, nm
1. Pești – clean			
- radie	448	380-620	91
- aripioare	448	380-587	68
- crier	490	380-700	150
2. Frunze vișin			
- fără defecte vizibile	460	410-575	62
- atacate de vătămători	440	390-575	73
3. Frunze păr			
- fără defecte vizibile	460	410-560	58
- atacate de vătămători	450	385-560	54
3. Frunze smochin			
- fără defecte vizibile	450	385-640	172
- atacate de vătămători	450	385-640	142
4. Frunze măr			
- partea luminată	460/537	397-510/520-640	58/54
- partea din umbră	460/537	410-485/490/640	32/83

După cum se vede din acest Tabel, spectrele FL pot servi ca criteriu de identificare atât pentru tipul probei, cât și pentru prezența anumitor defecte.

Datorită absorbției radiației solare, în stratul de ozon la suprafața pământului nu pătrunde radiația cu lungimi de undă din intervalul 185÷300 nm. Radiația cu lungimi de

unda mai mici de 185 nm este total absorbită de oxigenul și azotul molecular din atmosferă. S-a studiat dependența intensității FL din regiunea oranj-roșu a frunzelor de smochin în funcție de doza de iradiere a acestora cu radiație din regiunea UVC (280÷340) nm sursa II (Fig. 2(c)). Frunzele au fost supuse acțiunii radiației cu densitatea $\rho=50 \mu\text{W}\cdot\text{ora}/\text{cm}^2$. Doza de radiație a fost determinată din măsurători ale densității fluxului de radiație $\rho[\mu\text{W}/\text{cm}^2]$ și durata iradierii $t(\text{ore})$ – din formula $D=\rho\times t$. Din spectrul de FL (Fig. 2 (a, b)), cu ajutorul a două filtre optice interferențiale, au fost selectate două benzi cu maxime de intensitate la 450 nm (semilărgimea 12 nm) și 760 nm (semilărgimea 8 nm). După cum se vede din Figura 5 (b), filtrul FI₁ este transparent pentru radiația corespunzătoare intensității de vârf a FL frunzelor de smochin (Fig. 6 Inset), pe când prin filtrul interferențial FI₂ trece o bandă îngustă din spectrul de reflexie al eșantionului. Intensitatea acestei componente depinde numai de tipul sursei de radiație cu care se excită eșantionul și nu depinde de intensitatea FL eșantionului și de intensitatea radiației UVB la care este supusă proba.

Schema instalației de măsurare a FL este prezentată în Figura 2 (a, b). În calitate de receptori de radiație s-au folosit fotodetector din p-Si de tipul (FDK-24) etalonat cu ajutorul unui termoelement de tipul Vth-1 cu fereastră de cuarț.

După cum se vede în Figura 6, intensitatea benzii albastre este în slabă creștere la doze de excitare până la $150 \mu\text{W}\cdot\text{ora}/\text{cm}^2$, cu o descreștere monotonă în continuare până la doza de $300 \mu\text{W}\cdot\text{ora}/\text{cm}^2$. Pe când intensitatea FL benzii din regiunea IR apropiat brusc scade în intervalul dozelor de radiație până la $\sim 100 \mu\text{W}\cdot\text{ora}/\text{cm}^2$, cu o descreștere monotonă în continuare până la $300 \mu\text{W}\cdot\text{ora}/\text{cm}^2$. Așadar, raportul intensității benzii IR la intensitatea benzii albastre din spectrul de FL este mărime proporțională cu doza de radiație UV din spectrul soarelui care ajunge la suprafața pământului și, respectiv, cu doza de radiație la care sunt supuse plantațiile verzi.

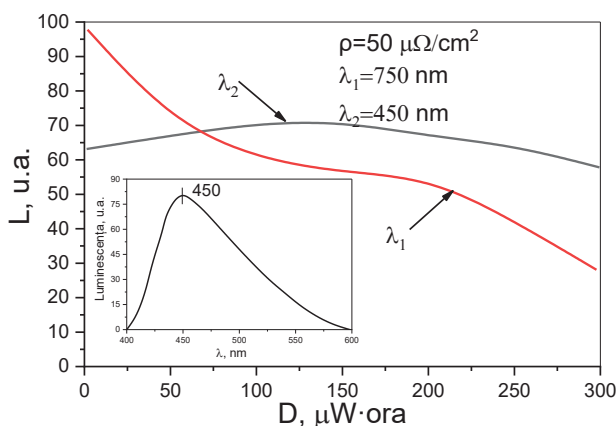


Fig. 6. Dependența intensităților benzilor cu maxime de intensitate centrate la lungimile de undă $\lambda_1=450 \text{ nm}$ și $\lambda_2=750 \text{ nm}$ din spectrul de FL a probei și, respectiv, de reflexie a radiației incidente pe eșantionul respectiv. (Inset) Spectrul FL a frunzei de smochin.

CONCLUZII

Se propun modele de excitare și emisie a fotoluminescenței substanțelor în stare atomică, moleculară (gaze, lichid de stare condensată) și corpuri solide cu și fără centre de luminescență.

În calitate de probe fotoluminescente s-au luat materiale nonstructurate din oxizi β -Ga₂O₃ nedopați și dopați cu Eu și obiecte biologice, precum frunze de pomi fructiferi (păr, măr, vișin, smochin) și aripioare, solzi și creieri de la pești de râu.

S-a stabilit corelația dintre structura spectrului FL, tipul materialului studiat, perioada de vegetație a plantelor fructifere, influența factorilor meteorologici și a unor efecte patologice asupra acestora. Studii care vor permite să se monitorizeze de la distanță starea plantațiilor verzi.

S-a stabilit posibilitatea investigației stării ecologice a bazinelor acvatice pe baza FL a unor elemente, cum sunt solzii și aripioarele la pești.

Referințe:

1. RONDA, Cees R. Emission and excitation mechanisms of phosphors. In: *CMOS-MEMS*, 2008.
2. PELANT, I., VALENTA, J. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. OUP Oxford, 2012.
3. Yukihiro, Eduardo G., MCKEEVER, Stephen W.S. *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
4. КАРЯКИН, А.В., ГРИБОВСКАЯ, И.Ф. *Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод*. Москва: Химия, 1987.
5. ПОЛУЭКТОВ, Н.С., ЕФРУШИНА, Н.П., ГАВА, С.А. *Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров*. Киев: Наукова думка, 1976.
6. CHIRITA, A., KUKHTAREV, N., DIMOV, F. Detection of thin oil films on water surface from a remote distance when fluorescence is excited by 447nm laser light. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 2017, vol. 19, pp. 184-188.
7. LAKOWICZ, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media, 2013.
8. MADDAMS, W.F. The scope and limitations of curve fitting. In: *Applied Spectroscopy*, 1980, vol. 34, no. 3, pp. 245-267.
9. PROCTOR, A., SHERWOOD, Peter, M.A. Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Analytical Chemistry*, 1982, vol. 54, no. 1, pp. 13-19.
10. GIRIJA, K., THIRUMALAIRAJAN, S., MANGALARAJ, D. Morphology controllable synthesis of parallelly arranged single-crystalline β -Ga₂O₃ nano-

- rods for photocatalytic and antimicrobial activities. In: *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 236, pp. 181-190.
11. HOU, Yidong, et al. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. In: *Journal of Catalysis*, 2007, vol. 250, no. 1, pp. 12-18.
 12. AFZAL, Adeel. β -Ga₂O₃ nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: Sensing mechanisms and performance enhancement strategies. In: *Journal of Materiomics*, 2019, vol. 5, no. 4, pp. 2352-8478.
 13. LANDSBERG, Peter T. *Recombination in semiconductors*. Cambridge University Press, 2003.
 14. EISEL, D., ZEYGOLIS, D., DEMTRÖDER, W. Sub-Doppler laser spectroscopy of the NaK molecule. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1979, vol. 71, no. 5, pp. 2005-2011.
 15. BANWELL, C.N., y MCCASH, E.M. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. London: McGraw-Hill Education, 1994, pp. 227-232.
 16. TEKE, Ahmet, et al. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. In: *Physical Review B*, 2004, vol. 70, no. 19, p. 195207.
 17. CHEN, Zhengwei, et al. Low temperature growth of europium doped Ga₂O₃ luminescent films. In: *Journal of Crystal Growth*, 2015, vol. 430, pp. 28-33.
 18. SINHA, Shyama P. Europium. In: *Springer-Verlag*, 1967, p. 188.
 19. КОНСТАНТИНОВА-ШЛЕЗИНГЕР, М.А. *Люминесцентный анализ*. Физматгиз, 1961.

Notă: Articol elaborat în cadrul proiectului din Programul de Stat (2020-2023) „Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu”, Cifrul 20.80009.7007.05.