

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Füüsika instituut

Kaur Leemets

**CdWO₄ ÕHUKESTE KILEDE SÜNTEES
LASERSADESTAMISE MEETODIL JA NENDE
OMADUSTE UURIMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: TÜ FI vanemteadur Vitali Nagirnõi

TÜ FI doktorant Raul Laasner

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2012

Sisukord

1	Sissejuhatus	3
2	Kirjanduse ülevaade	4
2.1	Volframaatide rakendused	4
2.2	Volframaatide kristallstruktuur	4
2.3	Kaadmiumvolframaadi luminescents	5
2.4	Kaadmiumvolframaadi optilised omadused kõrgetel ergastustihedustel	7
2.5	Õhukeste kilede kasvatamine impulsslasersadestuse meetodil	7
3	Eksperimentaalne osa	9
3.1	CdWO_4 õhukeste kilede süntees impulsslasersadestuse meetodil	9
3.2	Kilede uurimine optiliste meetoditega	18
4	Kokkuvõte	20
5	Summary	20
6	Tänuõnad	22
7	Kasutatud kirjandus	22

1 Sissejuhatus

Antud töö keskendub volframaatide hulka kuuluva CdWO_4 õhukeste kiledele sünteesile ja uurimisele. Põhiliselt on volframaadid kasutusel stsintillaatormaterjalidena või laserelementides. CdWO_4 on valdavalt kasutust leidnud kompuutertomograafias.

CdWO_4 on stsintillaatormaterjalina väga hea, kuna suudab taluda suuri radiatsiooni doose ilma lagunemiseta ning märgatava kiirgussaagise languseta. CdWO_4 kasuks räägib ka see, et tema erikaal on suur ($7,9 \text{ g/cm}^3$), millest tulenevalt ei ole tarvis kasutada palju materjali ja detektorites saab kasutada õhukesi kilesid. Lisaks on stsintillaatormaterjalide jaoks oluline lühike kiirguse kustumisaeg. CdWO_4 kiirguse kustumisaeg on aga suhteliselt pikk, mis piirab tema kasutust, kuid sobib mõningate rakenduste jaoks, kus aeglahutus nii suurt rolli ei mängi. Viimaks, kaadmiumvolframaadi tõsiseimaks probleemiks on koste mitteproportsionaalsus suurte energiatiheduste korral. Stsintillatsiooni rakendustes on oluline, et stsintillaatori poolt detekteeritav suurus põhjustaks proportsionaalse koste. Näiteks, kui kiirguse hulk või energia kasvab kaks korda, siis ka materjalilt saadud signaal peaks suurenema kaks korda, CdWO_4 korral see nii ei ole [1].

CdWO_4 mitteproportsionaalsus on valdkond, mida on meie töörühm juba mõnda aega uurinud. On jõutud arusaamisele, et antud aine puhul põhjustavad mitteproportsionaalsust eksiton-eksiton interaktsioonid, kus eksitonid mõjutavad üksteist nii, et ergastuse energia vabaneb mittekiirguslikult. Toimub energia ülekande ühelt eksitonilt teisele, mille peale teine ioniseerub ning seega mõlemad lagunevad kiirguseta [2,3]. Eksiton-eksiton vastasmõju uurimise käigus avastati ka eksitonneeldumise küllastus, mis ilmneb Urbachi sabas, kus kiirguse neeldumiseks ja seeläbi aine ergastamiseks on vaja foononi ja kiirguskvandi koosmõju. Lühikese ergastava laseri impulsi puhul ei jõua lokaalne foononite populatsioon taastuda ja aine muutub osaliselt läbipaistvaks [4].

Ülalmainitud efektide kvantitatiivse teoreetilise kirjeldamise jaoks on vaja mõõta aine neeldumiskoeffitsient laias väärtuste vahemikus. Kuna uuritavas energia vahemikus neelab CdWO_4 kiirgust tugevalt, pole neeldumiskoeffitsienti võimalik otseselt makroskoopiliste kristallide pealt mõõta. Üks võimalusi otseseks mõõtmiseks on kasutada õhukesi CdWO_4 kilesid, mis oleks oma optilistelt omadustelt identsed monokristalliga. Loodud teoreetiline mudel lubab samuti kirjeldada laserkiire kuju evolutsiooni kristalli läbides. Seega saab teooriat testida uurides erineva paksusega kilesid läbinud laserimpulsi kuju.

Antud bakalaureusetöö üldine eesmärk ongi sünteesida erineva paksusega õhukesed CdWO_4 kiled kasutades lasersadestuse meetodit ning uurida nende koostist, kristallograafilist struktuuri ja optilisi omadusi. Töö lõpptulemusena loodame sünteesida laseruuringuks sobivad läbipaistvad monokliinse struktuuriga CdWO_4 kiled ning seda substraadil, mis on läbipaistev UV piirkonnas vähemalt kuni 5 eV.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Volframaatide rakendused

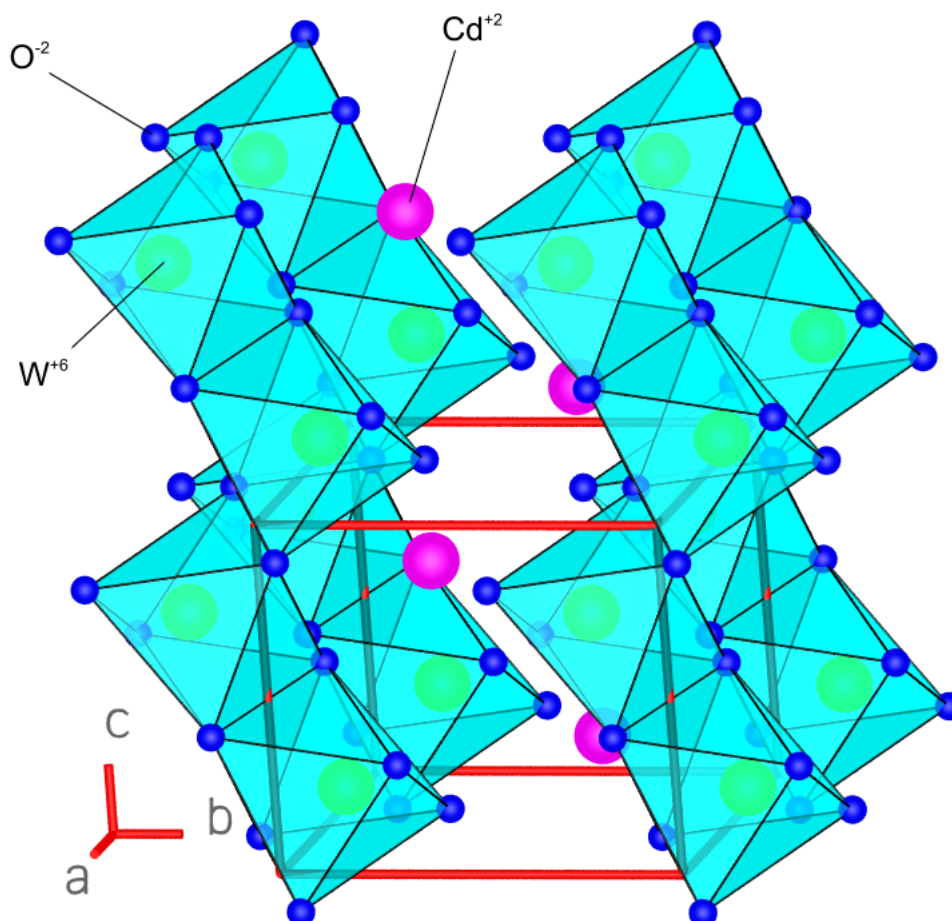
Volframaate (näiteks CdWO_4 ja CaWO_4) kasutatakse põhiliselt stsintillaatorite ja laserite töömaterjalina tänu nende heale valgussaagisele, radiatsioonistabiilsusele ja suurele tihedusele. Näiteks kasutatakse PbWO_4 kristalle elektromagnetilise kalorimeetri sensorina CERN'i LHC projektis [5]. Lasermaterjalina on kasutusel näiteks $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, millesse on viidud suur hulk ütriumi lisandina [6]. CdWO_4 leiab põhilist rakendust stsintillaatoritena ioniseeriva kiirguse detekteerimisel, tavaliselt kompuutertomograafias (CT) sensormaterjalina, mida kasutatakse nii meditsiinilistes süsteemides kui ka suurte tööstuslike uurimisseadmete puhul [7]. Eksootilisemaks rakenduseks on stsintillaatormaterjal termiliste neutronite detektorites. Kasutatakse näiteks PbWO_4 kristalle ja uuringud on näidanud, et ka CdWO_4 on võimalik väga hästi selles rakenduses kasutada [8]. Paraku, kõik nimetatud stsintillaatorid kannatavad ühe puuduse, nimelt stinillatsioonikoste mitteproportsionaalsuse pärast, mille põhjus selgub allpool (vt. [9]).

2.2 Volframaatide kristallstruktuur

Volframaadid jagunevad kaheks suuremaks rühmaks: šeliitideks ja volframiitideks. Esimesed on tetragonaalse, teised monokliinse struktuuriga. Tuntumad šeliidi struktuuriga volframaadid on CaWO_4 ja PbWO_4 . Šeliidi struktuuri omavad ka molübdeeni ühendid, mis on sarnase keemilise ülesehitusega, näiteks CdMoO_4 , mis sarnaneb paljuski CdWO_4 -ga [10]. Kuna käesolev töö käsitleb volframiidi struktuuriga CdWO_4 omadusi, siis volframiitide struktuurist veidi pikemalt.

Volframiidid on monokliinse struktuuriga, nende ruumirühmaks on $P2/c$. Volframiitide puhul mahub ühte ühikraku kaks keemilist MWO_4 ($M = \text{metallikatioon}$) rühma. Põhiliseks erinevuseks volframiidi ja šeliidi vahel on see, et šeliidis on volframi aatom seotud 4 lähedase hapniku aatomiga, volframiidis on aga W seotud kuue lähedase hapniku aatomiga. Seejuures

esineb kahte tüüpi hapniku aatomit, millest esimene on CdWO₄ puhul seotud kahe lähedase volframi aatomiga ja ühe kaadmiumi aatomiga ning teine kahe lähedase kaadmiumi aatomiga ja ühe volframi aatomiga. CdWO₄ võreparameetrid on järgmised, $a = 5,0289 \text{ \AA}$, $b = 5,8596 \text{ \AA}$, $c = 5,0715 \text{ \AA}$ ning nurk $\beta = 91,519^\circ$ [10]. CdWO₄ kristallstruktuur on joonisel 1.



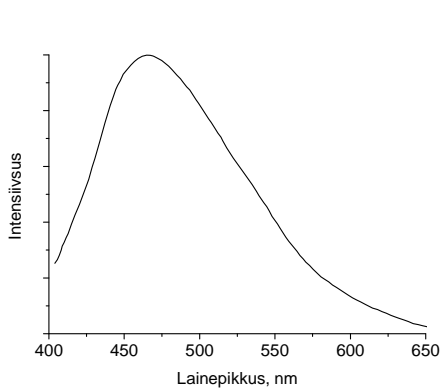
Joonis 1. CdWO₄ kristallstruktuur, milles hapniku aatomid on volframi aatomeid ümbritsevate oktaedrite tippudes, punaste joontega on tähistatud ühe ühikraku suurus.

2.3 Kaadmiumvolframaadi luminesents

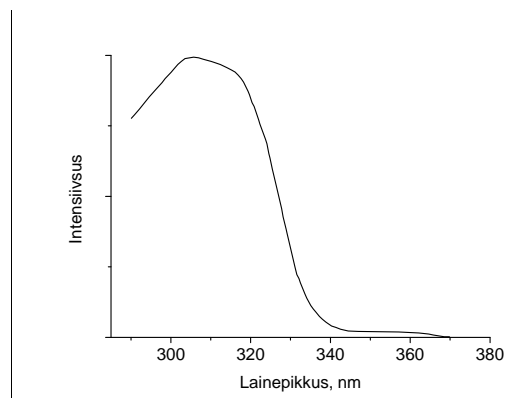
Kaadmiumvolframaat on suhteliselt kitsa keelutsooniga dielektrik. Kristaali juhtivus- ja valentstsooni moodustamisel osalevad nii W ja O kui ka Cd seisundid. Kuna põhilise osa valentstsooni ülemisest osast moodustavad O 2p elektronid ja juhtivustsooni alumises osas on suurim osakaal W 5d seisunditel, siis on selge, et kristalli fotoergastamisel madala energiaga footoniga toimub elektroni üleminek O 2p seisundilt W 5d seisundile [10]. Esimeses lähenduses hakkab aine neelama kiirgust, kui ergastatava kvandi energia ületab keelutsooni laiuse. Reaalselt osa neeldumisest algab elektron-foonon vastasmõju tõttu siiski veidi

väiksemast footoni energiast. Sellise neeldumise sõltuvus energiast ja temperatuurist allub niinimetatud Urbachi seadusele [11]. Selle järgi sõltub neeldumiskoeffitsient neeldumise äärel energiast eksponentsiaalselt ning temperatuuri tõusuga nihkub äär väiksemate energiatega poole. CdWO_4 puhul mõõdeti keelutsooni laiuseks 4,4 eV [10] kuni 5 eV [12], kusjuures ulatub Urbachi neeldumise piirkond toatemperatuuril kuni 3,7 eV.

Hiljuti uuris meie grupp elektronergastuste vastasmõju ergastades kristalli nõrga Urbachi neeldumise piirkonnas, kuna just Urbachi saba piirkonnas on mõned ainet iseloomustavad parameetrid, näiteks eksitonsaagis ja neeldumiskoeffitsient, määratavad täpsemalt kui fundamentaalneeldumise piirkonnas, kus ergastamise tulemusena tekivad vabad elektronid ja augud [12]. Ka käesolevas töös on plaanis uurida CdWO_4 kilesid Urbachi saba piirkonnas, kuid seekord juba fundamentaalneeldumise äärel lähemal, kus defekttsentrite mõju on väike ning omaneeldumine domineerib.



Joonis 2. Toatemperatuuril mõõdetud CdWO_4 kiirgusspekter ergastusel $E=4,5$ eV (275 nm) [13].



Joonis 3. Toatemperatuuril mõõdetud CdWO_4 470 nm kiirguse ergastusspekter [13].

CdWO_4 kiirgusspekter koosneb laiast ribast, mille maksimum asub toatemperatuuril 470 nm juures (2,6 eV) (joonis 2). Selle kiirguse ergastusspekter algab 340 nm juures (joonis 3) [13]. Omakiirgus on intensiivne, selle saagis ulatub 38% tuntud NaI stsintillatori omast [14], tänu millele on võimalik kasutada CdWO_4 stsintillatorina ka toatemperatuuril. Paljude teiste materjalide korral kasutatakse lisanditega materjale.

Kaadmiumvolframaadi põhikiirgus on seotud väikse raadiusega autolokaliseerunud tripetteksitonide kiirgusliku lagunemisega [13]. Kustumisaeg on toatemperatuuril 15 μs . Seeline küllaltki pikk kustumisaeg seab piiranguid CdWO_4 rakendustele [1]. Eksitonid

tekivad kaadmiumvolframaadi korral WO_6^{6-} kompleksides hapniku 2p elektroni vabale volframi 5d orbitaalile ülemineku tõttu [13].

2.4 Kaadmiumvolframaadi optilised omadused kõrgetel ergastustihedustel

Enamiku stsintillaatorite puuduseks on luminesentsi mittelineaarne sõltuvus ioniseeriva kiirguse kvandi energiast. Seda nähtust nimetakse stsintillaatori koste mitteproportsionaalsuseks. Kaadmiumvolframaadi mitteproportsionaalsus on seotud eksiton-eksiton vastasmõjuga, mida on võimalik kirjeldada Försteri dipool-dipool interaktsiooni mehhanismi kaudu. On leitud, et CdWO_4 kiirguse kustumiskineetikat saab kirjeldada järgneva valemiga, milles tavalise kustumise eksponentsiaalne komponent on korrutatud eksiton-eksiton vastasmõju kirjeldava osaga [2].

$$I_{\text{lum}}(t) = \frac{\sigma I_0}{\tau_r} e^{-t/\tau_r} \frac{-\text{Li}_2[-2\pi^2 N_0^{\text{max}} R_{d-d}^3 \text{erf}(\sqrt{t}/\tau_r)/3]}{2\pi^2 N_0^{\text{max}} R_{d-d}^3 \text{erf}(\sqrt{t}/\tau_r)/3}$$

Valemis tähistab σ eksitonsaagist, I_0 on footonite arv ergastavas impulsis, τ_r tähistab kiirguslikku kustumisaega ning $\text{Li}_2(x)$ on dilogarifmfunktsioon. R_{d-d} on interaktsiooni parameeter, mis iseloomustab keskmist eksitonide vahelist kaugust, millel kiirguslike ja kiirguseta üleminekute tõenäosused saavad võrdseks. See parameeter iseloomustab põhiliselt ka stsintillaatormaterjalide mitteproportsionaalsust. N_0^{max} on maksimaalne eksitonide kontsentratsioon peale ergastamist. Eksiton-eksiton vastasmõju parameetrite arvutamiseks on vaja teada aine neeldumiskoeffitsienti laias väärtuste vahemikus [2]. Nimetatud parameetri leidmine on üks antud töö eesmärke ning põhjus, miks kasvatada just õhukesi kilesid. Sama moodi on neeldumiskoeffitsienti vaja, et täpsemalt uurida eksitonneeldumise küllastuse efekti [4]. Lisaks lubab see mudel arvutada laserimpulsi profiili muutust kristalli läbimisel. Selle testimiseks on vaja erineva ja täpselt määratletava paksusega kilesid. Selliste kilede valmistamiseks sobib kõige paremini impulsslasersadestuse meetod.

2.5 Õhukeste kilede kasvatamine impulsslasersadestuse meetodil

Antud töös on vaja, et saadud kiled oleks puhtad, võimalikult väheste defektidega ja võimalikult monokristallilised. Kuna kaadmiumvolframaat on keerulise koostisega kolme väga erineva aine ühend, siis otsustati impulsslasersadestuse kasuks.

Impulsslasersadestusmeetod on tuntud juba mõnda aega. Laiemat kasutust õhukeste kilede kasvatamises leidis see protsess peale üheksakümnendate lõppu, kui õnnestus kasvatada kõrge kvaliteediga ja keerulise struktuuriga kristallilisi kilesid [15]. Tänapäeval kasutatakse seda meetodit keerulise stõhhiomeetriaga kristalliliste kilede saamiseks.

Keeruline stõhhiomeetria on võimalik tänu sellele, et optimaalsetel tingimustel on ablatsioonil tekkiva plasma pilv-lehviku koostis sama, nagu seda on sihtmärgi koostis, ning sellest tulenevalt ka sadeneva kile koostis on sama mis sihtmärgil. Kuna laserimpulss on suure intensiivsusega ja lühike (10-40 μ s), ei jõua sihtmärgi materjal laguneda erinevateks osadeks (igal osal võib olla erinev aaurõhk) ja aaurustub tervikuna järelikult ka stõhhiomeetrilise koostisega [16].

Kirjandusest on teada, et oksiidse kile kasvamiseks on vaja kasvukambris hoida hapniku keskkonda. Hapnik võib laserablatsiooni käigus eemale lennata, rikkudes ära plasmapiilve stõhhiomeetrilise koostise ja tekitab sadenevas kiles hapniku vakantse [17].

Hapniku või mõne muu gaasi keskkond aeglustab lendavaid ableeritud aineosakesi, mis võib olla halb, muutes plasma pilv-lehviku sees ainete jaotumist, kuna osad aineosakesed pidurduvad gaasikeskkonna tõttu rohkem kui teised [17]. Samas on ableeritud osakeste aeglustamine hea selle jaoks, et liiga suure kineetilise energiaga osakesed ei lõhuks ära juba kasvanud kilet või ei tekitaks alusesse liigseid defekte, mis kilele kasvukäigus edasi kanduksid [16].

Teiseks faktoriks, mis mõjutab impulsslaserablatsioonil saadud kile kvaliteeti, on sihtmärgi ja aluse omavaheline kaugus. Kauguse mõju on eriti märgatav, kui kasvatamise keskkonnaks on inertgaas või hapnik. Mida pikem on sihtmärgi ja aluse vaheline kaugus, seda suurem on tõenäosus, et ableeritud osakesed põrkuvad gaasikeskkonnas teiste aine osakestega ja annavad oma kineetilise energia gaasiosakestele edasi ning aeglustuvad või lendavad hoopis õigelt suunalt kõrvale. Eriti intensiivselt mõjutab kaugus mittepinnanormaalisuunalisi osakesi, sest nende energia on juba algselt väiksem ja nende kokkupõrked keskkonna osakestega on tõenäolisemad kui normaalisuunalistel osakestel [17,18].

Kile kvaliteedi seisukohalt on oluline ka laseri võimsus ja impulsside sagedus ning pikkus. Mida võimsam on laseri impulss, seda rohkem on ableeritud osakestel energiat. Sellest tulenevalt on ka plasma pilv-lehviku pikkus normaalisuunas pikem - osakestel jätkub energiat, et jõuda kaugemale. Impulsside pikkus ja sagedus mõjutavad põhiliselt aine koguseid, mis

ableeritakse ja aluseni kantakse. Samad omadused mõjutavad ka veidi plasma pilv-lehvikus lendavate osakeste energiat [16].

Loetletud parameetrid mängivad olulist rolli selles, kuidas ableeritud aine jõuab sihtmärgilt alusele. Laseri võimsus ja keskkonna gaasi rõhk koos ableeritava aine enda omadustega määrab plasma pilve ruumilise suuruse. Kuna sadestamise puhul on oluline, et plasma pilv-lehviku normaalisuunaline mõõde oleks umbes sama suur kui sihtmärgi ja aluse vaheline kaugus, siis tuleb valida nende parameetrite sobilik kombinatsioon. Tihti on need parameetrid piiratud katseaparatuuri võimalustega [17,18].

Lisaks eelnevalt väljatoodutele on veel teisi katsetingimusi, millele tuleb tähelepanu pöörata, näiteks sihtmärgi koostise valik, aluse valik, aluse temperatuur ja lõõmutamine [19,20].

Üldjuhul on hea kasutada sihtmärgina sama ainet, millest soovitakse hiljem kile saada. On võimalik kasutada ka mitme aine segust pressitud tablette, kuid siis peab arvestama sellega, et erinevad segu osad võivad ableeruda erineva intensiivsusega, mille tõttu on plasma pilv-lehviku koostis erinev sellest, mis on sihtmärgis. Järelikult ka sadeneva kile koostis erineb sihtmärgi koostisest [18].

Aluse omadustega on määratud suures osas sadeneva kile kristallilisus. Aluseks võib kasutada ka amorfset ainet, kuid parimad tulemused saadakse siis, kui aluse kristalli parameetrid ühtivad võimalikult hästi sadestatava aine kristalli parameetritega, et saada kristallilist kilet. Kristallilisuse suurendamiseks võib alust ka sadestamisprotsessi ajal kuumutada. Nii saavad sadenenud aineosakesed energiat juurde ja on aluse pinnal võimelised veidi liikuma moodustades kristallilisi struktuure. Samamoodi toimib ka juba valminud kile lõõmutamine, suurendades veidi kile kristallilisust ja vähendades defekte [17,19,20].

3 Eksperimentaalne osa

3.1 CdWO₄ õhukeste kilede süntees impulsslasersadestuse meetodil

Impulsslasersadestuse meetod võimaldab kasvatada keerulise koostisega ainetest õhukesti kilesid. Just sellel põhjusel valiti see meetod CdWO₄ kilede sadestamiseks.

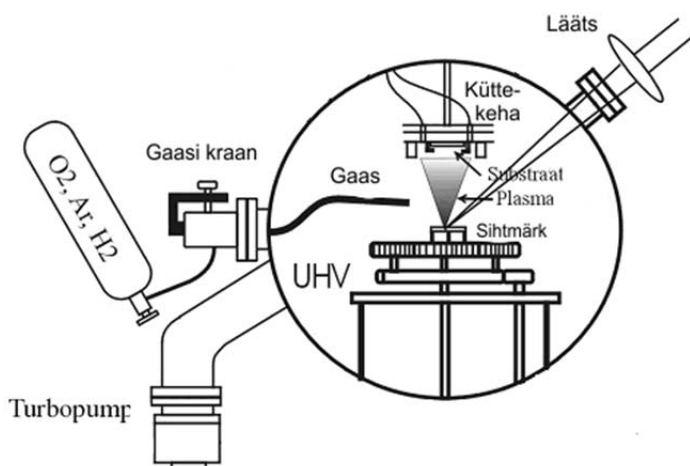
Kile sadestamise aluseks valisime CaF₂, kuna tegemist on ruumkesendatud kuubilise võrega, mis välistab tugevaid anisotroopsuse efekte selle peale kile kasvamisel, lisaks sellele ühtib ka võreparameeter ($a = 5.462 \text{ \AA}$) küllaltki hästi CdWO₄ omadega. Mis eriti oluline, CaF₂ on

läbipaistev kuni 11 eV [21] ja sellega ka meid huvitavas CdWO_4 fundamentaalneeldumise ääre (3.7-5 eV) piirkonnas. CaF_2 on aga küllaltki kallis ja seetõttu kasutasime sadestusmeetodi väljatöötamiseks räni (100) orientatsiooniga alused. Räni võrekonstant 5.4307 \AA ühtib samuti hästi CdWO_4 võreparameetritega.

Sihtmärgina kasutasime CdWO_4 tabletti. Tablett valmistati CdO ja WO_3 stöhiomeetrilise koostisega segust, mis segati hoolikalt uhmris. Saadud segust pressiti tablett, mis seejärel kuumutati hapniku keskkonnas. Selle tulemusena muutus varasemalt pruunikas tablett valgeks. XRD analüüs kinnitas, et kuumutamise tulemusena saadi praktiliselt puhas CdWO_4 .

CdWO_4 õhukeste kilede sünteesile pühendatud artiklites on kirjeldatud katseseadmete seadistusi, mis erinevad oluliselt meie eksperimendis kasutatava seadme võimalikest seadistustest [17-20]. Seetõttu ei saanud me otseselt samu katse parameetreid kasutada ja esimesed kasvatuse parameetrid said valitud lähtudes üldistest kaalutlustest.

Kilede sadestus viidi läbi silindrilises sadestuskambris. Vajaliku vaakumi saavutamiseks kambris kasutati turbomolekulaarpumpa. Lähteaine ableerimiseks kasutati Coherent Compex Pro 205 KrF eksimeerlaserit lainepikkusega 248 nm, impulsi pikkusega 25 ns ning sagedusega 10 Hz. Laseri kiir suunati sihtmärgile dielektriliste peeglite abil ja fokusseeriti kvartsläätsega. Kasvualuse temperatuuri muudeti ahjuga, mis koosnes kõrgeid temperatuure taluvast metallisulamplaadist ja kahest kvartslambist, mis seda kütsid. Seade võimaldab hoida korraga kuni kolm sihtmärki. Iga sihtmärgi hoidja on karuselltüüpi, ehk lähteainete tablett pöörleb võimaldades ühtlasemat materjali kasutamist [16]. Seadme skeem on näidatud joonisel 4.



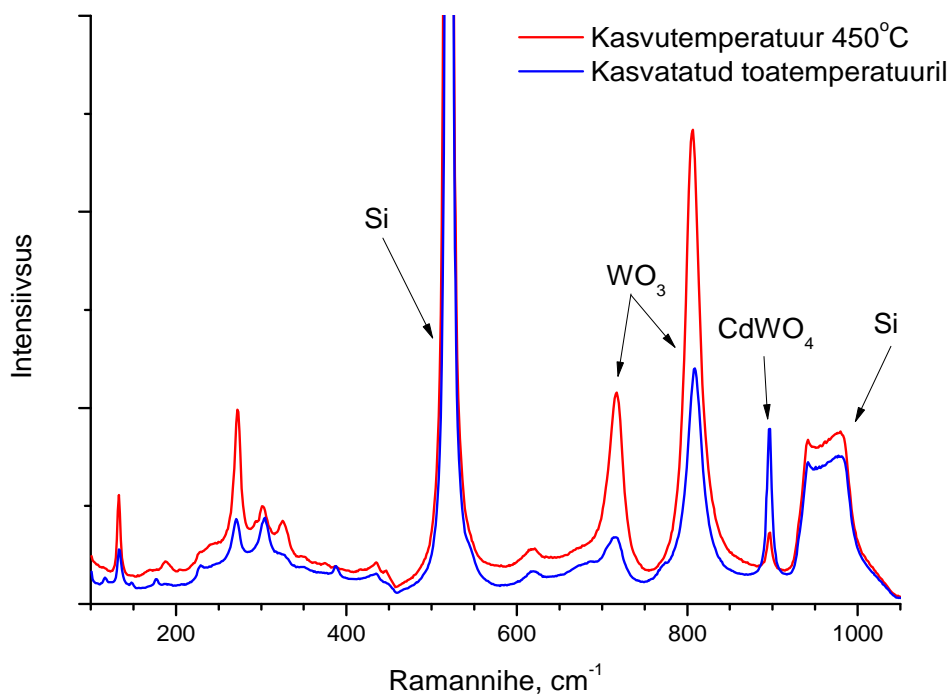
Joonis 4. Katseseadme skemaatiline joonis [16].

Meetodi väljatöötamise juures kasutasime esmasteks analüüsi meetoditeks põhiliselt mikroanalüüsi, kasutades röntgenmikroanalüsaatorit JEOL JXA-840A, ning ramanspektroskoopiat, milleks kasutasime ramanspektromeetrit Renishaw inVia. Sihtmärgi tabletti ja esimest kilede partiid analüüsiti röntgendifraktsiooni meetodil, analüüsi seadmeks oli Rigaku SmartLab.

Esimesed kolm kilet sai valmistatud eesmärgiga uurida hapniku rõhu mõju kile kasvule. Kiled valmistati rõhkudel 10^{-2} , 5×10^{-2} ja 10^{-1} mbar. Ülejäänud kasvutingimused olid kõigil kolmel kilel samad: aluse temperatuur 750°C , laserimpulsi energiatihedus $1,5 \text{ J/cm}^2$. Kiled kasvatati umbes 230 nm paksuseks. Nii XRD analüüs kui ramanspektrid kinnitasid, et hapniku rõhul 5×10^{-2} mbar kasvatatud kile oli kõige parema kvaliteediga. See kile oli veel üsna kaugel stöhhiomeetrisest, WO_3 oli tugevas ülekaalus, kuid CdWO_4 sisaldus oli kolmest kilest suurim. Sellest järeldasime, et hapniku rõhk 5×10^{-2} mbar on antud kasvutingimustel optimaalne.

Järgnevad kiled sai tehtud eelnevalt leitud optimaalsel hapniku rõhul, 5×10^{-2} mbar, ja samal laserimpulsi energiatihedusel $1,5 \text{ J/cm}^2$, kuid seekord sai muudetud aluse temperatuuri kasvuprotsessi ajal. Nimelt oletasime, et osa kaadmiumist aurustub kile pealt liiga suure temperatuuri tõttu ära. Kiled sai valmistatud 450°C ja toatemperatuuril. Madalam kasvutemperatuur viis amorfse kile kasvatamisele, mille tõttu kile kristalliseerimiseks tuli peale sünteesi lõõmutada teda hapniku keskkonnas. Lõõmutamise režiim koosnes temperatuuri tõstmisest kuni 750°C ühe tunni jooksul, tunniajasest lõõmutamisest sellel temperatuuril ning lõpuks jahutusest ühe tunni jooksul. Temperatuur sai valitud CdO ja WO_3 faasidiagrammi alusel, sellisena, et ainel oleks piisavalt energiat kristalliseerumiseks, kuid sulamistemperatuurist veel ohutul kaugusel üle 300 kraadi [22]. Peale lõõmutamist sai kiledel läbi viia ka ramannihete mõõtmised, mis näitasid samu tulemusi mis mikroanalüüs. Röntgenmikroanalüüs näitas, et temperatuuri alandamine aitas kile stöhhiomeetrialet tugevasti kaasa. Kui esimesest partiist pärit kiles oli W/Cd atomaarne suhe 3,9, siis toatemperatuuril valmistatud kiles oli W/Cd atomaarne suhe 1,7.

Joonisel 5 on toodud erinevatel temperatuuridel kasvatatud kilede ramanspektrid. Esitatud on ainult kahe kile spektrid, kuna temperatuuril 750°C ja 450°C kasvatatud kilede spektrid on praktiliselt identsed. Jooniselt on näha, et kasvutemperatuuri alandamisega muutuvad CdWO_4 -ga seotud piigid intensiivsemaks võrreldes WO_3 -ga seotud piikidega. See tulemus langeb kokku mikroanalüüsi tulemusega.

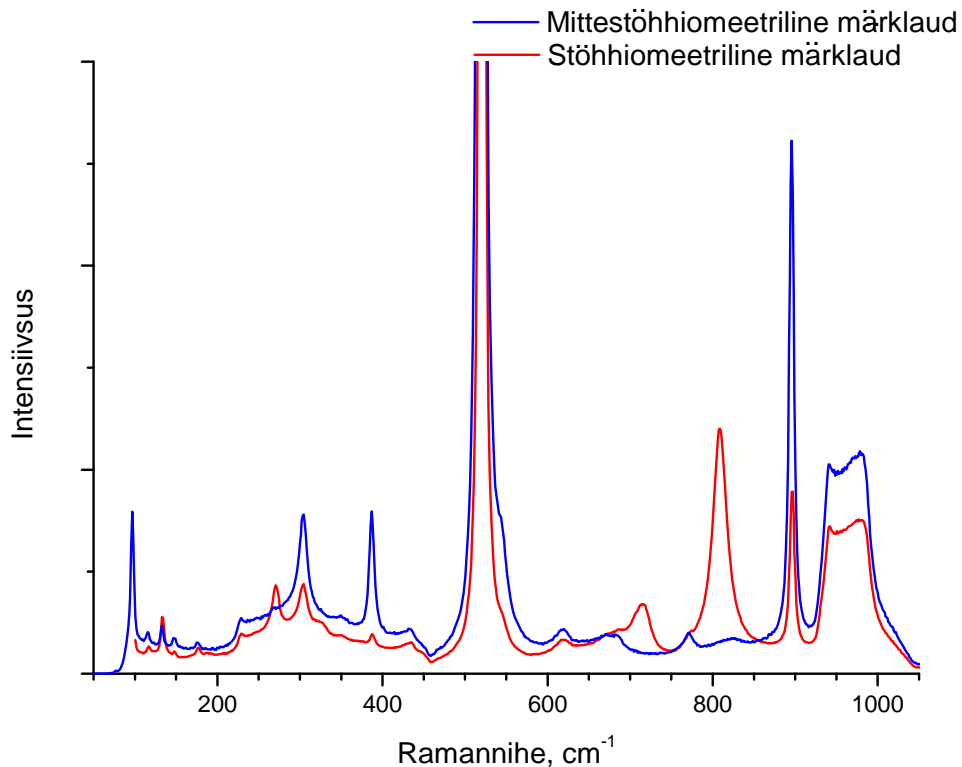


Joonis 5. Ramanspektrid kiledelt, millest üks oli sadestatud 450°C juures ja teine sadestatud toatemperatuuril ja lõõmutaud 750°C. Osa piikidest, mis asuvad vahemikus 100-450 cm⁻¹, on iseloomulikud CdWO₄-le, osa WO₃-le. Võrdluses kasutame eraldi tähistatud piike piirkonnas 700-900 cm⁻¹. Intensiivne piik 525 cm⁻¹ ja lai piik 940-1000 cm⁻¹ on põhjustatud räni alusest.

Kolmas partii õhukesi kilesid valmistati toatemperatuuril ja eelnevatega samal hapniku rõhul 5×10^{-2} mbar, kuid suurema laserimpulsi energiatihedusega, kuna eelnevatest eksperimentidest selgus asjaolu, et laserimpulsi energiatiheduse vähenemisega väheneb ka kilede kvaliteet. Kiled valmistati laserimpulsi energiatihedustega 2 ja 2,5 J/cm². Läbiviidud mikroanalüüs näitas, et laseri energia muutmine mõjutab väga vähe alusele sadestava Cd ja W suhet, mõlemal kilel jäi W/Cd suhe umbes 1,8 juurde.

Sadestamise tingimusi varjeerides jäi parimates kiledes W/Cd suhe 1,7 tasemele. Sellest järeldasime, et stöhhiomeetrilise CdWO₄ kile sadestamiseks tuleb kasutada mittestöhhiomeetrilist sihtmärki. Lähtudes stöhhiomeetrilise sihtmärgiga saadud kilede W/Cd suhtest, arvutasime uue sihtmärgi WO₃ ja CdO suhet, et kompenseerida viimase kaod sadestamise käigus. Tablett valmistati WO₃/CdO molekulaarse suhtega ligikaudu 0,6 mis tasakaalustab kiledes saavutatud suhte 1,7. Kui eelnev tablett muutus peale kuumutamist valgeks ja koosnes praktiliselt puhtast CdWO₄-st, siis see tablett jäi peale kuumutamist veidi pruunikaks, mis on selge märk CdO ülejäägist (pruuni värvusega pulber).

Uue sihtmärgiga viidi sadestus läbi samadel tingimustel, millede puhul on olnud eelnevad katsed kõige edukamad (hapniku rõhk 5×10^{-2} mbar, alus toatemperatuuril). Mittestöhhiomeetrilise sihtmärgi tabletiga õnnestus sadestada praktiliselt stöhhiomeetriline kile (mikroanalüüsi järgi vastas W/Cd suhe teoreetilisele 6% täpsusega). Ramanspektrite mõõtmised näitasid, et WO_3 piigid olid kadunud ja alles olid ainult CdWO_4 ning alusest tingitud piigid (joonis 6).

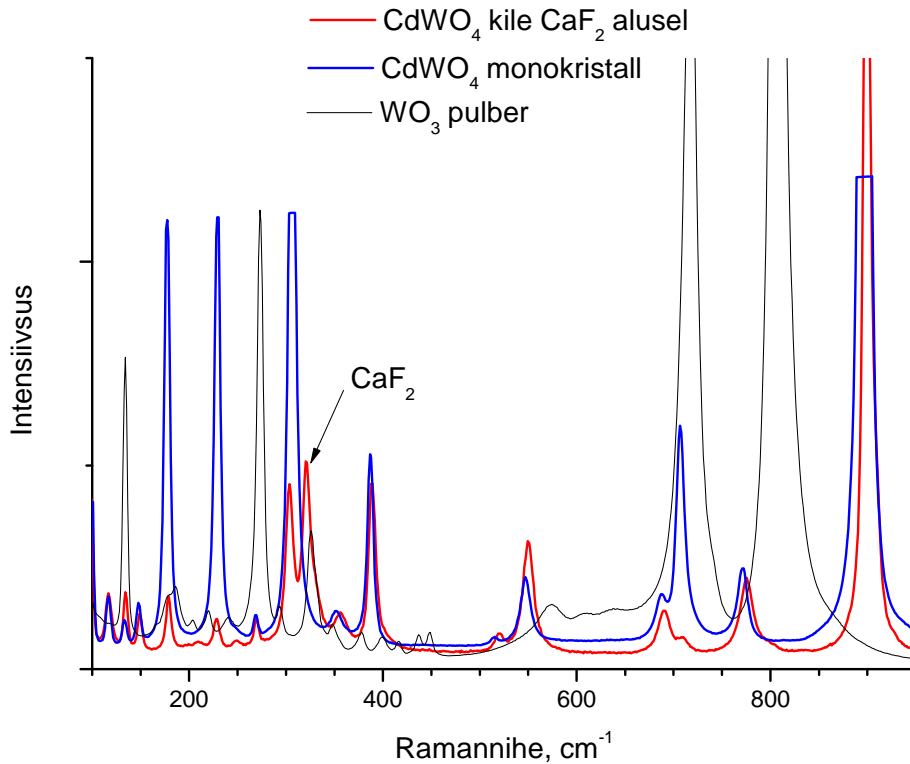


Joonis 6. Ramanspektrid lähteainete stöhhiomeetrilise ja mittestöhhiomeetrilise koostisega sihtmärgiga kasvatatud kiledest. Kiled kasvatati ränialusele.

Sellest võib järeldada, et eelneva tööetapina töötasime välja ränialusele stöhhiomeetrilise kile kasvatamise meetodika, mis hõlmas WO_3 ja CdO mittestöhhiomeetrilisest segust amorfse CdWO_4 kile kasvatamist toatemperatuuril ja järgnevalt kile kristalliseerimist ühe tunni jooksul temperatuuril 750°C .

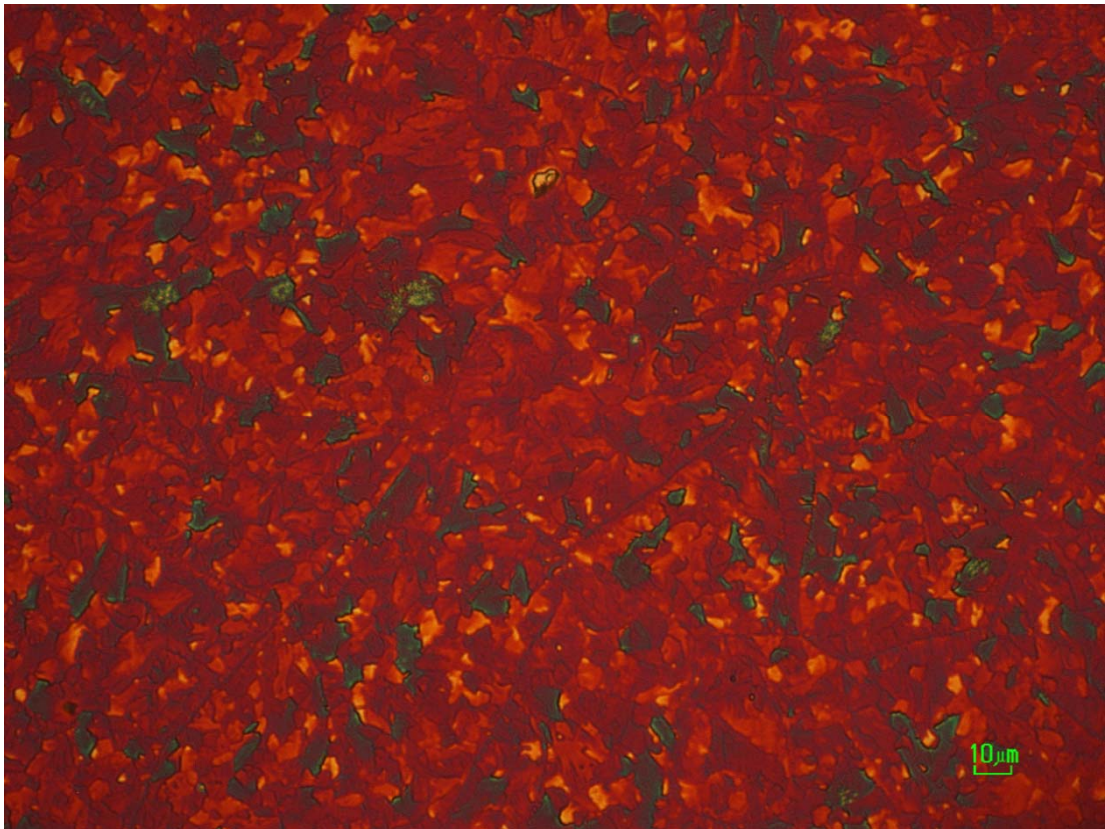
Järgmiseks etapiks oli sama meetodikat kasutades CdWO_4 kile kasvatamine läbipaistvale poleeritud CaF_2 alusele. Sadestusprotsessi tulemusena saime läbipaistva kile. Läbiviidud kile röntgenmikroanalüüs näitas, et kasvanud kile oli täiesti stöhhiomeetrilise koostisega. Ramanspekter näitas samuti, et tegemist on puhta CdWO_4 -ga, spektris olid esindatud ainult

CdWO₄-ga seotud piigid ja alusest tingitud piik (joonis 7). Võrdlusest monokristalliga on näha, et kile puhul on piikide asukohad nihkunud mõne pöördsentimeetri võrra suuremate väärtuste poole. Selline nihkumine on ilmselt põhjustatud lõõmutamise tõttu kilesse jäänud survepingete poolt [23].



Joonis 7. Ramanspektrid CaF₂ aluse peale kasvatatud kilelt koos CdWO₄ monokristalliga ja WO₃ pulbriga. 325 cm⁻¹ juures olev piik on seotud CaF₂ alusega.

Lõõmutuse tagajärjel kilesse jäänud pingete mõju ning ka aluse sobivust CdWO₄ kilega illustreerivad hästi optilise mikroskoobiga tehtud fotod (joonised 8 ja 9). Piltidelt on näha, et ränialusele kasvatatud kilel on kristalliidid pisikesed ja väga ebakorrapärased. CaF₂ alusele kasvatatud kiles esinevad samuti kristalliidid, kuid need on juba tunduvalt suuremad ja korrapärasema kujuga. Kahjuks on suuremate kristalliitidega kaasnenud ka nende mõranemine (kontsentrilised ringid pildil). Kui räni puhul oli soojuspaisumistegur väiksem kui CdWO₄, vastavalt $2,6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ja $10,2 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$, siis CaF₂ soojuspaisumistegur on suurem $18,85 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Järelikult, lõõmutamise protsessi alguses tekivad kiles tõmbepinged, mis lõõmutamise ja kristallisatsiooni käigus leevenevad ning kui peale lõõmutamist kile uuesti kokku surutakse jäävad kilesse survepinged.



Joonis 8. Ränialusele kasvatatud stöhhiomeetrilise koostisega CdWO₄ kile.

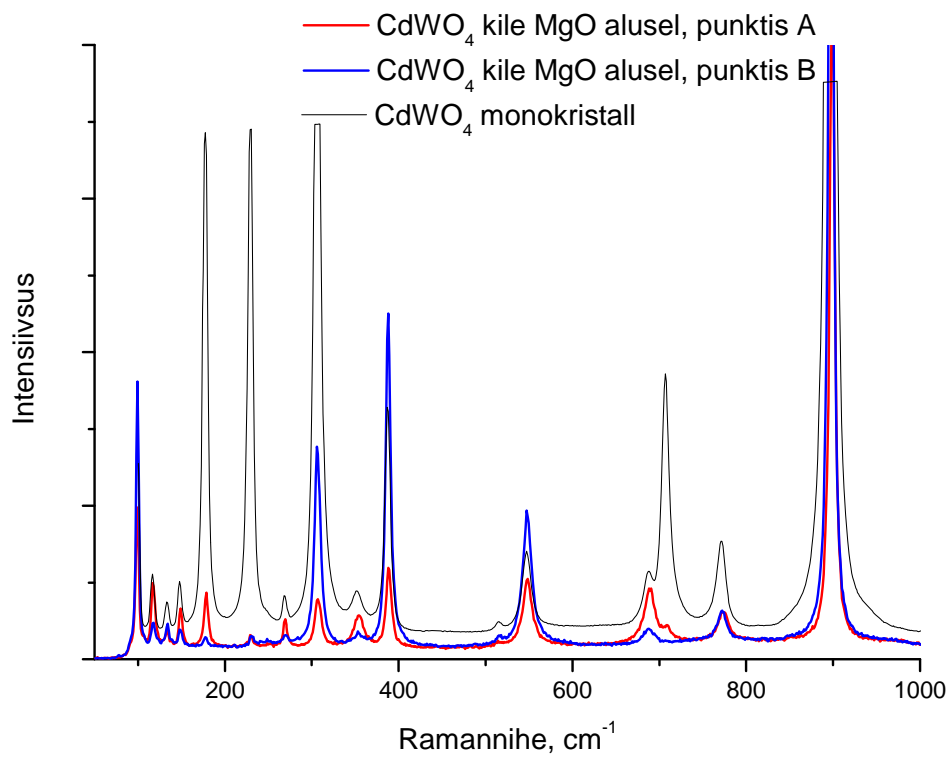


Joonis 9. CaF₂ alusele kasvatatud stöhhiomeetriline CdWO₄ kile.

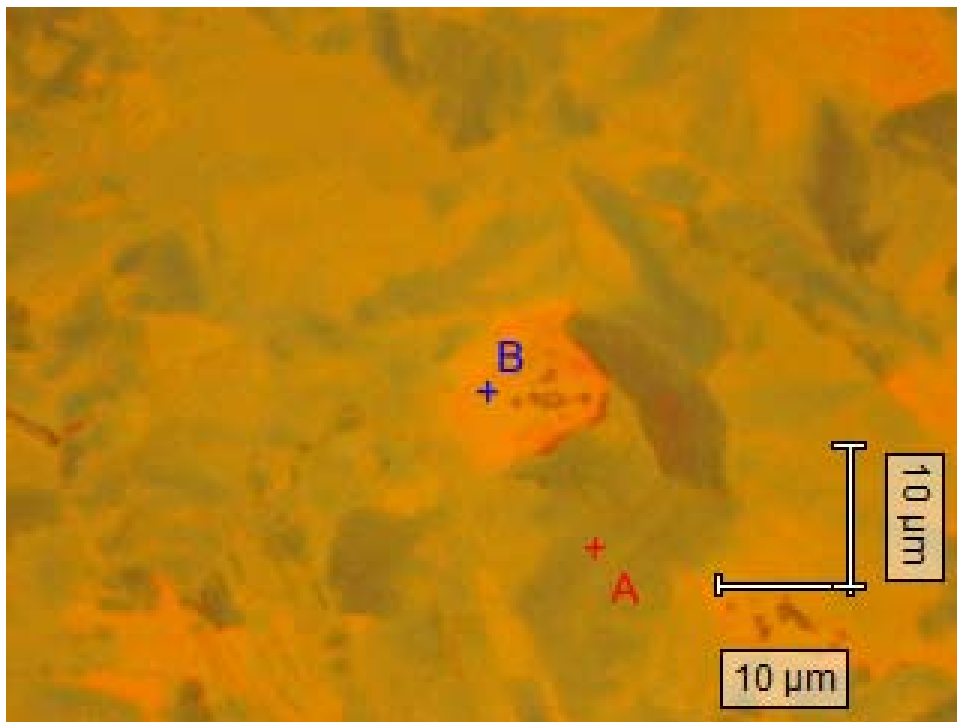
Vähendamaks kile pinna pragunemist, otsustasime uuesti proovida kile kasvatamist kõrgematel temperatuuridel, mille juures kile peaks kohe kasvama kristalsel kujul, kuid seekord mittestöhhiomeetrilise sihtmärgiga. Kile sai kasvatatud 750°C juures, jättes ülejäänud parameetrid sellised nagu eelmistel kiledel. Aluseks kasutasime taaskord ränialust. Kasvatatud kile jäi ebaühtlaseks, kus olid selgelt jälgitavad siledad alad ning jooned ja laigud. Ramanspektritest ilmnes, et siledad pinnad olid moodustunud puhtast WO_3 ja kile keskele laiguliselt kasvanud osa oli puhas CdWO_4 . Sellise laigulise kile kasvamise põhjusi on plaanis tulevikus uurida põhjalikumalt. Plaanitakse samuti võrdlus erinevate aluse materjalide puhul.

Kuna Si ja CaF_2 alusele toatemperatuuril sadestatud ja hiljem lõõmutatud CdWO_4 kile osutus praguliseks, valisime veel ühe aluse selliseks, et aluse ja kile soojuspaisumistegurid poleks väga erinevad. Seda silmas pidades valisime järgmiseks aluseks MgO , mille soojuspaisumistegur on $8 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$, mis on väga lähedane CdWO_4 soojuspaisumistegurile. Samuti on MgO läbipaistev kuni 7,8 eV [24]. Kile sai kasvatatud jällegi toatemperatuuril ning ka ülejäänud parameetrid olid samad mis CaF_2 alusele kasvatatud kile korral. Saadud amorfne kile lõõmutati peale kasvatust samasuguse lõõmutus režiimiga nagu eelmised kiled. Peale lõõmutust mõõdetud ramanspekter näitas, et tegemist on puhta CdWO_4 kilega. Ramanspektrid on toodud joonisel 10 ning joonisel 11 on näidatud punktid kilel, kus spektrid on võetud.

Järeldus – stöhhiomeetrilise kile sadestamine õnnestub, kui sadestusprotsess läbi viia toatemperatuuril kasutades mittestöhhiomeetrilist lähteainete tabletti. Kristallilise kile saamiseks tuleb pärast sadestust kile lõõmutada.



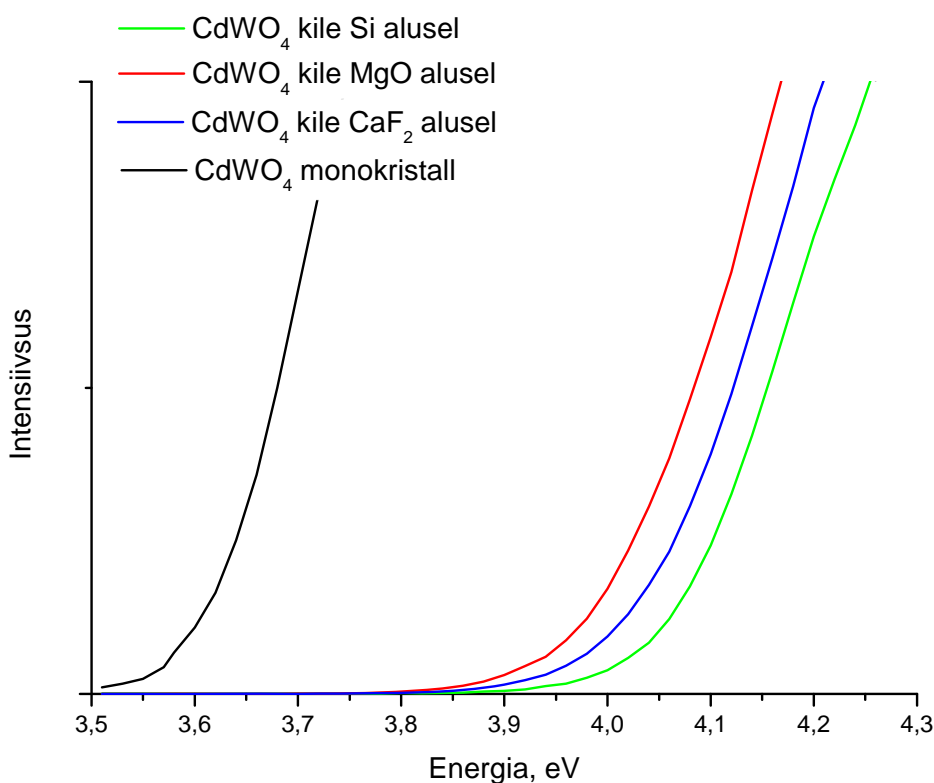
Joonis 10. Ramanspektrid MgO aluse peale kasvatatud kilelt koos CdWO_4 monokristalliga.



Joonis 11. Spektri A ja B mõõmise punktid MgO alusele kasvatatud kilel.

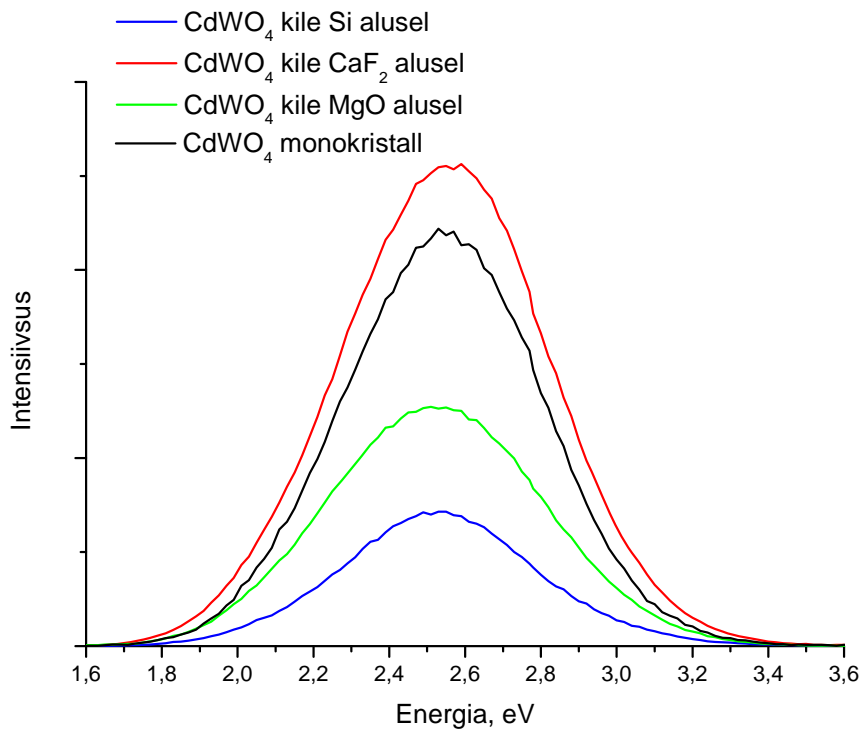
3.2 Kilede uurimine optiliste meetoditega

Töö tulemusena sünteesitud stöhhiomeetrilise koostisega kiledelt sai mõõdetud kiirgus- ja ergastusspektrid, lisaks sai veel võrdluseks mõõdetud monokristalli kiirgus- ja ergastusspekter. Joonisel 12 on toodud ergastusspektrid. Monokristalli ergastusspekter algab umbes 3,55 eV juurest, kilede ergastused hakkavad aga 3,9-4,0 eV juurest. Selline nihe on põhjustatud sellest, et kiled on õhukesed (umbes 200 nm) ning väiksemate neeldumiskoeffitsientide piirkonnas ei suuda õhuke ainekiht ergastavat valgust ära neelata, ning praktiliselt kogu kiirgus läbib ainet ilma interakteerumata. Samuti on nähtav ergastusspektri ääre nihe, mis oletatavasti tingitud aluse materjali poolt ja pingetest kasvatatud kiles.

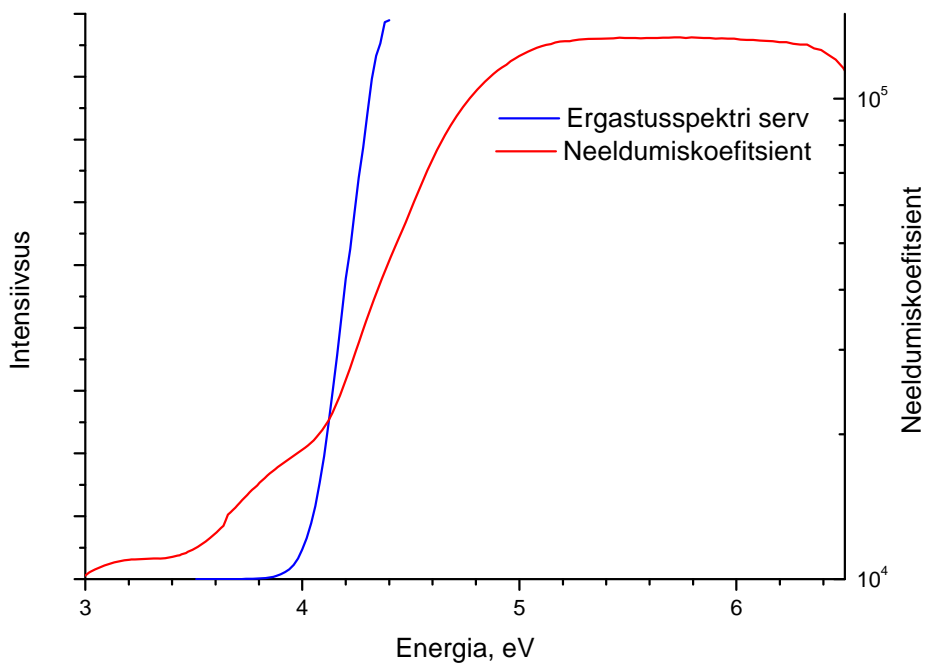


Joonis 12. Toatemperatuuril mõõdetud CdWO₄ 2,54 eV kiirguse ergastusspektrid stöhhiomeetrilise koostisega kiledelt ja monokristallilt.

Joonisel 13 on toodud CdWO₄ kiirgusspektrid monokristalli ja õhukeste kilede jaoks. Spektrid ühtivad küllaltki hästi vähesel maksimumi positsiooni sõltuvusega alusest. See ühtivus kinnitab, et tegemist on CdWO₄ kilega, kuid aluse mõju, näiteks aluse poolt tekitatud pinged peab arvesse võtma.



Joonis 13. Toatemperatuuril mõõdetud CdWO₄ kiirgusspektrid stöhhiomeetrilise koostisega kiledelt ja monokristallilt. Ergastuse energia on 4,2 eV.



Joonis 14. Neelumiskoeffitsiendi väärtuste sõltuvus läbiva valguse energiast ja võrdlus sama kile ergastusspektri servaga.

Mõõtsime lisaks veel CaF_2 alusele kasvatatud kile neeldumisspektri ja leidsime neeldumiskoeffitsientide väärtused mõõdetud vahemikus neeldumiskoeffitsiendid on toodud joonisel 14.

4 Kokkuvõte

Töö põhieesmärgiks oli sünteesida laseruuringuks sobivad läbipaistvad monokliinse struktuuriga CdWO_4 kiled substraadil, mis on läbipaistev CdWO_4 fundamentaalneeldumise ääre piirkonnas 4-5 eV. Seoses külaltki keerulise materjali struktuuriga valisime sünteesiks lasersadestumismeetodi. Uurisime kasvatud kilede kvaliteedi ja stöhhiomeetrisuse sõltuvust sadestuskambris olevast hapniku rõhust, aluse temperatuurist, laseri energiast, aluse materjalist ja sihtmärgi lähteainete koostisest.

Kiled kasvatati Si, CaF_2 ja MgO alusele. Kilede karakteriseerimisel kasutasime röntgendifraktsiooni ja ramanspektroskoopiat faasilise koostise määramiseks, mikroanalüüsi täpsete aine sisalduste määramiseks ning spektroskoopilisi uuringuid tulemuste kontrolliks ja veendumaks, et objektid on optilisteks mõõtmisteks sobivad. Selle töö raames mõõdeti ära ka üks neelduvusspekter, mille järgi sai määrata neeldumiskoeffitsiendi sõltuvust energiast.

Töö põhitulemuseks on läbipaistvale dielektrilisele alusele stöhhiomeetrisel kile kasvatamise meetodika väljatöötamine.

Leidsime, et suurimat mõju kile keemilisele koostisele avaldas aluse temperatuur kasvatamise ajal. Järeldasime, et aluse temperatuuril 450-750°C sublimeerub CdO kuumalt aluse pinnalt kergesti. Toatemperatuuril hoitud aluse puhul see efekt oli vähem märgatav, kui kile ei olnud stöhhiomeetrisel. Et kompenseerida sublimeerimisest tingitud CdO kaod, valmistasime sihtmärgi materjali, kus WO_3/CdO molekulaarne suhe oli ligikaudu 0,6. Sellise sihtmärgi koostisega kasvatati toatemperatuuril amorfne CdWO_4 stöhhiomeetrisel kile. Kile kristalliseerimiseks lõõmutati seda üks tund 750°C juures.

Selgitasime välja optimaalse hapniku rõhu kasvukambris kile kasvatamisel. Eeskätt on hapniku keskkonda vaja, et vältida oksiidises kiles hapnikuvakantside moodustumist. Samuti avaldub gaasi rõhu mõju kasvu ajal läbi ableeritud osakesakeste pidurdamise, vältimaks suure kineetilise energiaga osakeste poolt juba kasvanud kile lõhkumist.

Leidsime, et põhiline kasvava kile struktuuri mõjutav faktor on aluse materjal. Selle soojuspaisumistegur oli oluline seoses kile lõõmutamise protseduuriga. Ränialusele kasvav kile koosnes pisikestes kristalliitidest ja oli seetõttu hajutava pinnaga. CaF_2 alusel kasvasid suuremad ja ühtlasemad kristalliidid, kuid suure soojuspaisumisteguri erinevuse tõttu võrreldes CdWO_4 -ga tekkisid kilesse survepinged ja kristalliidid mõranesid. MgO alusele kasvatatud kile oli ühtlane, kuna MgO ja CdWO_4 soojuspaisumistegurid ühtivad hästi. Aluse valik ei avaldanud erilist mõju kasvavate kilede keemilisele koostisele.

5 Summary

Producing CdWO_4 thin films by pulsed laser deposition

The main goal for this work was to synthesize transparent monoclinic CdWO_4 thin films on a substrate that would be transparent in the region of the fundamental absorption edge of CdWO_4 (4-5 eV). Due to the complicated structure of the material we chose pulsed laser deposition as a method of synthesis. In the course of this work we studied dependencies of film quality and composition stoichiometry on the oxygen pressure in the growth chamber, substrate temperature, laser fluency, substrate material and target composition.

The thin films were grown on Si, CaF_2 and MgO substrates. We used x-ray diffraction and Raman spectroscopy for the characterization of phase composition and X-ray microanalysis for determining the exact atomic composition of the films. Spectroscopic studies were performed to determine the suitability of the films to be used in later optical studies. The absorption spectrum of a CdWO_4 thin film was also measured in the range of 3.5-5 eV.

The main result of this work was the development of laser deposition methods for stoichiometric thin CdWO_4 films on a transparent dielectric substrate.

It was found that substrate temperature has the strongest influence on the film chemical composition. It was concluded, that CdO sublimates easily from the hot substrate when the substrate temperature is in the range of 450-750°C. This effect was less obvious if the substrate was held at room temperature. To compensate the loss of CdO we produced a target tablet where the WO_3/CdO molecular ratio was about 0,6. Using this tablet we succeeded in growing stoichiometric but amorphous film of CdWO_4 at room temperature. To crystalize the film it was annealed at 750°C for an hour.

We determined the optimum oxygen pressure in the growth chamber. Oxygen was needed to avoid oxygen vacancies in the oxide film. It also helped to slow down ablated particles to avoid sputtering of the film by high kinetic energy ablation particles.

It was found that the main factor determining the structure of the film was the substrate material. Its thermal expansion coefficients started to play a role when we needed to anneal the grown thin films. The film deposited on Si substrate consisted of small crystals and due to that it had a scattering surface. The film deposited on CaF₂ consisted of bigger and more uniform crystallites, but due to the large difference in the thermal expansion coefficient of CaF₂ and CdWO₄ the film was under tension and had cracks in it. The film deposited on MgO substrate was uniform thanks to similar thermal expansion coefficients.

No influence of substrate material on the chemical composition of the films deposited at room temperature was found.

6 Tänu sõnad

Siinkohal tänan inimesi, kes on aidanud selle töö valmimisele kaasa. Esiteks tänan juhendajaid Vitali Nagirnõid ja Raul Laasnerit. Õhukeste kilede sünteesil aitasid Margus Kodu, Tea Avarmaa ja Raivo Jaaniso. Mõõtmisi aitasid läbi viia Hugo Mändar, Eliko Töldsepp, Jelena Aseri ja Ahti Niilisk.

7 Kasutatud kirjandus

- [1] W. Klamra, et al., “Properties of CdWO₄ and ZnWO₄ scintillators at liquid nitrogen temperature”, J. Instrum. **7**, P03011 (2012).
- [2] M. Kirm, et al., „Exciton-exciton interactions in CdWO₄ irradiated by intense femtosecond vacuum ultraviolet pulses“, Phys. Rev. B **79**, 233103 (2009).
- [3] V. Nagirnyi, et al., „Exciton–Exciton Interaction in CdWO₄ Under Resonant Excitation by Intense Femtosecond Laser Pulses“, IEEE Trans. on Nucl. Sci. **57**, 1182 (2010).
- [4] Markov, et al., „Modeling of decay kinetics of self-trapped exciton luminescence in CdWO₄ under femtosecond laser excitation in absorption saturation conditions“, Centr. Europ. J. Phys, DOI: 10.2478/s11534-012-0028-9 (2012).

- [5] S. Burachas, S. Beloglovski, I. Makov, et al., „Lead tungstate crystals for the ALICE/CERN experiment“, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **486**, 83 (2002).
- [6] C. Cascales, et al., “Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of Yb³⁺-doped NaGd(WO₄)₂“, Phys. Rev. B **74**, 174114 (2006).
- [7] L. Nagornaya, et al., „Production of the high-quality CdWO₄ single crystals for application in CT and radiometric monitoring“, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **537**, 163 (2005).
- [8] V. Ryzhikov, et al., „Thermal neutron detectors based on complex oxide crystals“, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A **486**, 156 (2002).
- [9] A. N. Vasil’ev, „From Luminescence Non-Linearity to Scintillation Non-Proportionality“, IEEE Trans. on Nucl. Sci. **55**, 1054 (2008).
- [10] Y. Abraham, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams, „Electronic structure and optical properties of CdMoO₄ and CdWO₄“, Phys. Rev. B **62**, 1733 (2000).
- [11] F. Urbach, „The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids“, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [12] V. Nagirnyi, et al., „Separation of excitonic and electron–hole processes in metal tungstates“, J. Lumin. **102**, 597 (2003).
- [13] M. J. J. Lammers, G. Blasse, D.S. Robertson, „The Luminescence of Cadmium Tungstate (CdWO₄)“, Phys. Stat. Sol. A **63**, 569 (1981).
- [14] D. R. Kinloch, et al., „New Developments in Cadmium Tungstate“, IEEE Trans. Nucl. Sci. **41**, 752 (1994).
- [15] D. Dijkkamp, et al., “Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material“, Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987).
- [16] M. Kodu doktoritöö „Pulsed laser deposition of magnesium oxide and barium ternary oxides for plasma display protective layers“, Tartu Ülikool (2011).
- [17] K. Tanaka, et al., “Angular resolved EPMA analysis of thin films prepared by pulsed laser ablation of CdWO₄(010)“, Appl. Surf. Sci. **100**, 264 (1996).

- [18] K. Tanaka, D. Sonober „Synthesis of CdWO₄ thin films showing photoluminescence at room temperature by pulsed laser ablation using photoluminescenceless CdO/WO₃ mixed oxide targets: effect of plume forming condition and target-substrate distance“, *Appl. Surf. Sci.* **140**, 138 (1999).
- [19] K. Tanaka, et al., “Pulsed laser deposition of CdWO₄“, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **121**, 404 (1997).
- [20] K. Tanaka, et al., “Sm-doped CdWO₄ thin films synthesized by pulsed laser deposition”, *J. Appl. Phys.* **90**, 5369 (2001).
- [21] R. A. Heaton, C. C. Lin, “Electronic energy-band structure of the calcium fluoride crystal”, *Phys. Rev. B* **22**, 3629 (1980).
- [22] D.S. Robertson, I. M. Young, J. R. Telfer, „The cadmium oxide- tungsten oxide pahase system and growth of cadmium tungstate single crystals“, *J. Mater. Sci.* **14**, 2967 (1979)
- [23] A. Jayaraman, S. Y. Wang, S. K. Sharma, “New pressure-induced phase changes in CdWO₄ from Raman spectroscopic and optical microscopic studies”, *Cur. Sci.* **69**, 44 (1995)
- [24] E. Feldbach, I. Kuusmann, G. Zimmerer, „Excitons and edge luminescence in MgO“, *J.Lumin* **24**, 433 (1981)