

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Füüsika Instituut

Ryan Saar

**Mangaaniga lisandatud liitiumtetraboraadi  
rekombinatsioonluminesentsi uurimine spektroskoopiliste  
meetoditega**

Magistritöö

Juhendajad: TÜ FI vanemteadur Vitali Nagirnõi

TÜ FI doktorant Ivo Romet

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2015

Sissejuhatus .....	4
1. Liitiumtetraboraadi omadused ja dosimeetriselised rakendused.....	6
1.1. Dosimeetria.....	6
1.2. Liitium tetraboraadi füüsikalised omadused ja rakendus .....	7
1.2.1. LTB struktuur .....	7
1.2.2. Füüsikalised ja keemilised omadused .....	8
1.2.3. Optilised omadused .....	8
1.2.4. LTB rakendused .....	9
1.2.5. Mangaaniga lisandatud LTB omadused .....	10
1.2.6. Termostimuleeritud luminesentsi omadused mangaaniga lisandatud monokristallides ja keraamikates .....	11
1.2.7. Erinevalt lisandatud LTB-de spektroskoopilised omadused.....	15
1.2.8. Laenguülekanne mehhanism .....	16
2. Eksperimentaalne osa.....	18
2.1. Uuritavad objektid .....	18
2.2. Seadmed.....	19
2.2.1. Optiliselt ergastatud luminesentsi uurimise aparaat.....	19
2.2.2. Kõrgtemperatuurse termostimuleeritud luminesentsi uurimine .....	20
2.2.3. Katoodluminesentsi seade .....	20
2.2.4. Fotoluminesentsi uurimine sünkrotronkiirguse allikal .....	21
2.3. TSL kõverate matemaatilised lähendused .....	21
3. Tulemused.....	23
3.1. Röntgenfluoresentsi spektroskoopia elementanalüüs .....	23
3.2. Mangaaniga lisandatud LTB spektroskoopilised omadused .....	23
3.3. Katoodluminesentsi spektrid madalal temperatuuril .....	24
3.4. TSL kõverad madalatel temperatuuridel .....	25
3.5. TSLi spektrid madalatel temperatuuridel .....	26
3.6. Katoodluminesentsi spektrid kõrgematel temperatuuridel .....	27
3.7. Kõrgtemperatuurne TSL.....	28
4. Tulemuste analüüs .....	31
Kokkuvõte .....	34
Tänuavaldused.....	35
Kasutatud kirjandus.....	36
Summary .....	38

## **Kasutatud lühendid**

TSL – termostimuleeritud luminesstsents

LTB – liitiumtetraboraas

TLD – termoluminesstsents-dosimeetria

DFT – density functional theory

SAW – surface acoustic wave

XANES – äärelähedase röntgenneeldumise peenstruktuur

EPR – elektronide paramagnetiline resonants

VUV – vaakumultraviolet

CCD – charge-coupled device

XRF – röntgenfluorestsents spektroskoopia

KL – katoodluminesstsents

## Sissejuhatus

Ioniseeriva kiirguse (näiteks  $\beta$ -,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, röntgen- ja neutronikiirgus) ühiseks ohtlikuks omaduseks on letaalne mõju bioloogilistele süsteemidele. Energia, mida ioniseeriva kiirguse kvantosake kehale annab on tühine, kuid sellel on destruktivne mõju rakuorganellidele, mis viib kiiritusmürgituseni. Kiiritusmürgitusega võivad kaasned a iiveldus, oksendamine, verejooksud, kesknärvisüsteemi kahjustused ning surm. Ka väikesed kiirgusdoosid kahjustavad DNA-d pöördumatult. DNA kahjustused akumulēeruvad, mistõttu võivad tekkida mutatsioonid, mis omakorda võivad viia kasvajate tekkimiseni. Seetõttu on tarvis kahjulikke kiirguseid registreerida ning hinnata organismidele kandunud kiirgusdoosi [1].

Üks enamlevinud kahjuliku kiirguse mõõtureid on Geigeri loendur, mis töötab gaaslahendusel, kus ioniseeriva kiirguse osakesed tekitavad gaasis stsintillatsiooni efekte. Need sähvatused registreeritakse ja saadud tulemus on proportsionaalne kiirguse intensiivsusega. Paraku ei suuda see seade eristada erinevaid kahjulikke kiirguseid ega registreerida doosi, mis on kogunenud organismi pikaajalisel ekspositsioonil kiirgusele. Kiiritusdoosi hindamiseks on välja töötatud termoluminestsentsil põhinevad kiirgusetektorid, mis koguvad kiirgust pikema aja vältel. Selline mõõtmisviis on eluliselt tähtis neile, kes töötavad pideva kiirgusfooniga kohtades.

Dosimeetria valdkonna termoluminestsentsmaterjalide valikul on oluline, et materjal suudaks salvestatud energiat võimalikult kaua säilitada ning et seda energiat oleks hiljem võimalik usaldusväärset lageda. Selle eelduseks on materjali lai keelutsoon (vähemalt 9 eV), mis lubaks tekitada sügavaid laengukandjate lõkse, mis säilitavad ioniseeriva kiirguse doosi lõksustunud elektronide ja aukude näol. Materjali saab luua lõkse, lisandades seda erinevate lisandiioonidega. Väiksemate keelutsoonide puhul toimub salvestatud energia kadu tunnelrekombinatsioonide kaudu. Tänapäeval kasutatakse dosimeetermaterjalidena palju erinevate lisanditega LiF, CaF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Üheks perspektiivseks koe-ekvivalentseks dosimeetermaterjaliks on pakutud mangaaniga lisandatud liitiumtetraboraati (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn). Kuigi Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn termoluminestsentsi kiirgus asub varem kasutatavate fotokordistite jaoks liiga madala energiaga piirkonnas, pole see kaasaegsete valgusetektorite kasutamisel probleemiks ning selle materjali tihedus on sarnane eluskoe tihedusele. Boraate on lisandatud ka teiste ioonidega, kuid võrreldes mangaaniga on neil teatud puudused: tundlikkus on väiksem ja salvestatud energia kadu suurem.

Käesoleva töö eesmärk oli uurida ja võrrelda erineva mangaani ionide jaotusega keraamiliste  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  proovide spektroskoopilisi ning dosimeetrilisi omadusi. Töö põhieesmärgiks oli välja selgitada, kas on võimalik sünteesida keraamilisi dosimeetermaterjale, mis on sama heade termoluminestsentsomadustega kui monokristallid, kuna keraamikate tootmisprotsess on kiirem ja odavam.

# 1. Liitiumtetraboraadi omadused ja dosimeetrised rakendused

## 1.1. Dosimeetria

Dosimeetria on metroloogia haru, mis tegeleb materjalides neeldunud ioniseeriva kiirguse doosi hulga mõõtmisega. Mõned suurused nagu energiavoolukiirus või doosi ekvivalents, arvutatakse dosimeetri parameetreid arvestades mõõdetud doosi põhjal [1].

Marie Curie kirjeldas oma 1904. aasta doktoritöös termoluminestsentsi järgmiselt: „Teatud kehad/objektid, nagu fluoriit, muutuvad helendavaks, kui neid soojendada. Need on termoluminestsentsmaterjalid. Nende helendus kaob mingi aja jooksul, aga neid on võimalik uuesti laadida sädelahenduse abil või raadiumiga. Seega raadium on võimeline taastama nende kehade termoluminestsentsomadused.“ [2]

Termoluminestsents ehk ka termostimuleeritud luminescents (TSL) on luminescentsi alaliik, mille puhul toimub salvestatud energia kiirgumine luminescentsina, seda soojuslikult esile kutsudes. Ergastamisel saab valentstsooni elektron piisavalt energiat juhtivustsooni üleminekuks. Sealjuures jääb valentstsooni positiivselt laetud auk. Elektronid ja augud võivad vastavalt juhtivustsoonis ja valentstsoonis liikuda, kuni lõksustumiseni keelutsoonis. Laengukandja püsib lõksus nii kaua, kuni saab piisavalt energiat otsese ergastuse või soojusenergia näol. Lõksus olemise aeg sõltub otseselt lõksu sügavusest ja materjali temperatuurist. Lõksust vabanemisel võib laengukandja sattuda mõnda teise lõksu või rekombineeruda vastavalt augu või elektroniga [2].

Materjale saab nii-öelda laadida ioniseeriva või elektromagnetkiirgusega. Erinevad dosimeetermaterjalid on võimelised registreerima kõrge energiaga footoneid (röntgenkiirgus, gammakiirgus), neutroneid ja elektrone. Salvestatud energia vabaneb luminescentsina, kui dosimeetermaterjali kuumutada (termiliselt stimuleeritud luminescents) või ergastada laseri või lambiga (optiliselt stimuleeritud luminescents). Dosimeetermaterjali puhul on oluline, et emiteerunud luminescentsi hulk sõltuks suures doosivahemikus lineaarselt kiiritusdoosist. Termoluminestsentsi mõõtmine on küllaltki lihtne, koosnedes kolmest sammust: objekti kuumutamine (eelneva salvestatud kiirguse kustutamine), kiiritamine (materjali „laadimine“), salvestatud kiirguse lugemine (millest võib ühtlasi piisata varem salvestatud kiirguse kustutamiseks) [3].

Üheks paljulubavaks termoluminestsents-dosimeetria (TLD) materjaliks on erinevalt lisandatud liitiumtetraboraadid (LTB). Personaaldosimeetreid toodetakse nii monokristalsel kui ka keraamilisel kujul, millest viimane on eelistatud sünteesiprotsessi lihtsuse ja madalama

maksumuse poolest, erinevalt suhteliselt keeruliselt ja aeglaselt kasvatatavatest monokristalsetest TLD materjalidest. LTB-del baseeruvaid konventsionaalseid keraamilisi dosimeetreid on toodetud alates 2006. aastast [4], samaväärselt populaarse TLD materjaliga LiF:Mg,Cu,P (DT-702) [5], [6]. Võrdlemisi lihtne dosimeetri konstruktsioon ja väiksus võimaldab inimesel seda kanda kinnitatuna kiirgusele kõige avatumal kohal. Selliselt on tagatud, et dosimeetris neeldunud doos on võrdväärne inimese eripinnal neeldunud doosiga.

Monokristalsete ning eriti keraamiliste materjalide kasutamisel dosimeetrina on oluline nende korduvkasutamine ning sellest tulenev täpsus ja kordustäpsus. Teisisõnu on oluline, et eelnevaid kiiritusdefekte oleks võimalik termiliselt või optiliselt eemaldada dosimeetermaterjali tundlikkust vähendamata ning defektide eemaldamine ei mõjuku materjali struktuurile destruktiivselt. Dosimeetri eelistatud omadusteks on ka absoluutsus, lai mõõtmisulatus, ajaline stabiilsus enne ja pärast kiiritust ning lineaarne energiasõltuvus (tundlikkuse puudumine niiskuse ja välisvalguse suhtes) [1].

## 1.2. Liitium tetraboraadi füüsikalised omadused ja rakendus

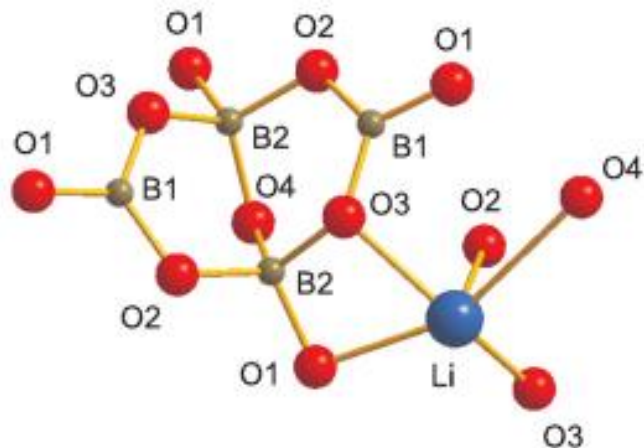
### 1.2.1. LTB struktuur

LTB on leelismetallide boraatide rühmas ( $1\text{Me}_2\text{O} \times 2\text{B}_2\text{O}_3$ , kus Me on leelismetall). Selle võreparameetrid ja struktuuri tegi 1962 aastal kindlaks Krogh-Moe [7].

LTB kristall on keerulise struktuuriga (Joonis 1). Antud materjal kristalliseerub ühikraku suhtes mittestümmeetriliselt – puudub inversiooni ja peegelsümmetria. Ühikrakk kuulub  $I4_1cd$  ruumirühma

ning selle külgede mõõdmed on  $a = b = 9.47 \text{ \AA}$  ja  $c = 10.28 \text{ \AA}$ . Ühikraku moodustavad  $\text{BO}_4$  tetraeedrid ja

planaarsed  $\text{BO}_3$  kolmnurgad. Need aatomite grupid on ühendatud  $\text{O}_1$ -ga. Ühikrakus on 104 aatomit: 16 Li, 16  $\text{B}_1$ , 16  $\text{B}_2$ , 16  $\text{O}_1$ , 16  $\text{O}_2$ , 16  $\text{O}_3$  ja 8  $\text{O}_4$ .  $\text{B}_1$  boor asub  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  ja  $\text{O}_3$  moodustatud kolmnurgas ning  $\text{B}_2$  on hapniku aatomitest moodustunud tetraeedris.  $\text{O}_4$  on



**Joonis 1.** Teatava osa  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  kristalli skeemiline kujutis. Liitium on ümbritsetud hapniku ionide ja  $\text{B}_4\text{O}_9$  gruppidega, mis on peamised kristalli moodustavad „ehituskivid“. Joonise vaade pole orienteeritud kristallograafiliste suundade järgi. [8]

ühenduslüliliks kahe  $\text{BO}_4$  vahel. Liitiumi ioonid asuvad boori ja hapniku moodustatud tühimikes [9], [10], [24].

### 1.2.2. Füüsikalised ja keemilised omadused

LTB on oma füüsikaliste omaduste poolest huvitav materjal. Nendeks on linearsed ja mittelinearsed optilised omadused, pieso- ja püroelektrilised omadused, võime organismile kahjuliku kiirgust salvestada ja salvestatud doosi toatemperatuuril piisavalt kaua hoida.

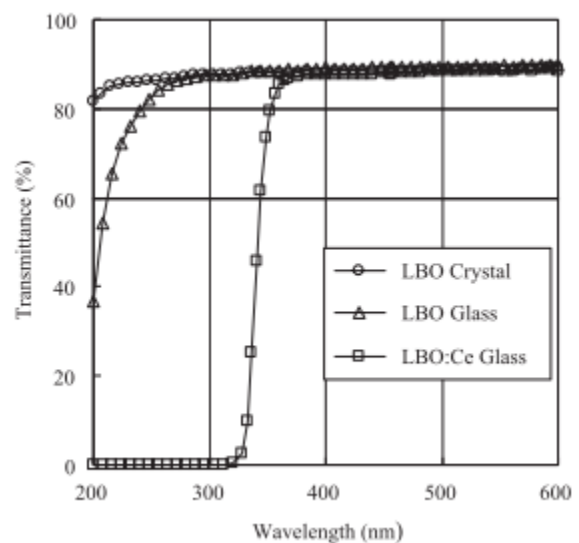
Lisandamata LTB kristall on läbipaistev, tihedusega  $2.40 \text{ g/cm}^3$ , nõrgalt hügrokoopne ja kõva (Mohsi skaalal 6-7). Puhta kristalli sulamistemperatuur on  $917 \text{ }^\circ\text{C}$  ning kristall sulab kongruentselt, s.t et tahkel ja sulal materjalil on sama koostis. Sulamistemperatuuri ja toatemperatuuri vahel puuduvad faasisiirded, mis näitab, et kristallide kasvatamine sulamaterjalist on perspektiivikas. Probleeme võib tekkida Czochralski meetodiga kasvatatud kristalli jahtumisel, kuna anisotroopse soojuspaisumise tõttu tekivad kristalli sisepinged, mis võivad viia mikromõrade tekkeni. Surve- ja paindetugevus erinevad olenevalt mõjuva jõu suunast kuni kaks korda, ka kõvadus sõltub kristallograafilisest suunast [11].

LTB on vastuvõtlik keemilistele mõjutustele: kristall lahustub kergelt hapetes ning aeglaselt ka kuumas vees ja aluselistes lahustes, orgaanilised lahustid LTB-d ei lahusta [11].

### 1.2.3. Optilised omadused

Liitiumtetraboraat on tugevalt anisotroopne, optiliselt negatiivne ning kaksikmurdev kristall. Puhta kristalli luminesentsi iseloomustab omakiirgusriba  $3.65 \text{ eV}$  juures, mida seostatakse eksitonide kiirgusliku lagunemisega [12]. LTB ergastusspekter algab  $7.5 \text{ eV}$  juures ning intensiivsus suureneb, kuni saavutab maksimumi  $8\text{-}8.1 \text{ eV}$  ergastuse juures. Edasi eksitonide ergastumise efektiivsus langeb ning alates  $10 \text{ eV}$  kuni  $20 \text{ eV}$  püsib samal tasemel (vaata ka lõik 1.2.7.) [33].

Kõrge kvaliteediga monokristall on läbipaistev alates vaakumultravioletist kuni keskinfrapunaseni ( $6000 \text{ nm}$ ) [13] ning on kuni  $90\%$  ulatuses läbipaistev  $167\text{--}2200 \text{ nm}$  juures) [11], [14], [20]. Liitiumtetraboraadi läbipaistvus selles piirkonnas sõltub põhiliselt kristallis esinevatest struktuuri defektidest, mis



**Joonis 2.** Optiline läbilaskvus kristallilise, klaasja ning Ce lisandatud klaasilise proovi korral. [21]

hajutavad valgust. [14], [21]. Klaasilise LTB puhul hakkab läbilaskvus vähenema juba 280 nm juures (Joonis 2) [21].

Sõltuvalt lisandiioonidest võib läbilaskvuse alampiir nihkuda 20-40 nm suurema lainepikkuse poole (IA ja IIA rühma leelismuldmetallid, haruldased muldmetallid näiteks Ce) või üldse mitte muutuda (IIIA rühma metallid) [21].

Liitium tetraboraadi kristall on isolaator, mille keelutsoon on tihedusfunktsionaali teooria (DFT) arvutuste järgi 6.18 eV. See on oluliselt madalam tegelikust väärtusest, kuna tihedusfunktsionaali teooria puuduseks on keelutsooni alahindamine. Tegelik keelutsooni laius sõltub kristallograafilisest suunast ning selle väärtuseks pakutakse erinevatele suundadele 8.9 eV [010], 9.8 eV [110] või 10.1 eV [011] tasandil [15]. LTB eksperimentaalsete ja arvutuslike andmete põhjal pakuvad autorid keelutsooni laiuseks 9.0 eV [16].

Kristalli optiline läbilaskvus hakkab vähenema kui proovi kiiritada neutronite vooga, mis on kõrgem kui  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Neutronite kristallvõret kahjustava mõju tõttu langeb üleüldine optiline läbilaskvus ning järsk läbilaskvuse vähenemine liigub 200 nm juurest 500 nm juurde [20].

#### **1.2.4. LTB rakendused**

LTB pieoelektrilised, dielektrilised ja elastsed omadused muudavad selle materjali sobilikuks elektrooniliste aparatuuride pinnalaine seadmete (ingl. k. *surface acoustic wave*, SAW) substraadina. SAW seadmed teisendavad akustilise laine elektriliseks signaaliks ja vastupidi. Neid kasutatakse mikrofonides, raadiote ning telerite vastuvõtjates, seismoloogia ja sensorika seadmetes [11]. LTB pieo- ja püroelektrilisi omadusi on kasutatud rõhu- ja püroelektriliste andurite valmistamisel [3].

Mittelineaarsed optilised omadused on pakkunud huvi Nd:YAG (ütrium alumiinium granaat) laserites kiirguse sageduse kordistajana. Kuna teised materjalid olid parema sooritusvõimega, siis LTB arendus selles valdkonnas polnud perspektiivikas. Alles millenniumi aegu demonstreeriti UV piirkonnas mittelineaarset sagedusekordistust 5. harmoonikuni ning 170 nm saavutamist 100 fs pulssidega Nd:YAG laserites [17], [18].

Magistritöö teema seisukohast on oluline, et Li ja B aatomitel on suur neutronite haarderistlõige, mis muudab LTB potentsiaalseks dosimeetriliseks materjaliks soojuslike neutronite detekteerimisel. Selle materjali eeliseks on väike tihedus ning madal efektiivne aatomnumber ( $Z_{\text{eff}} = 7.3$ ), mis on väga lähedane pehme eluskoe omale ( $Z_{\text{eff}} = 7.4$ ). Koe-

ekvivalentsus dosimeetermaterjalide puhul on haruldane ning liitium tetraboraat vastab kõige paremini neile esitatud nõuetele [3].

Lisaks on võimalik suurendada LTB tundlikkust neutronite suhtes, tõstes Li ja B isotoopide hulka. Looduslikult esinevas liitiumis on  $^7\text{Li}$  ca 93% ja  $^{11}\text{B}$  ca 81%. Tundlikuse tõstmiseks suurendati parema neutronhaardega isotoopide hulka  $^6\text{Li}$  korral 7%-lt 95%-le ning  $^{10}\text{B}$  korral 19%-lt 97.3%-le [19]. Eriti oluline on  $^{10}\text{B}$  hulga suur osakaal, kuna see isotoop püüab kinni 95% aeglastest neutronitest. Erinevalt soojuslikest neutronitest on kiirete neutronite materjali kahjustav mõju suure läbimisvõime pärast tühine, kuid sellest hoolimata on detektori eluiga piiratud kiirguskahjustustest tekkinud taustamüra suurenemisega ja  $^{10}\text{B}$  ammendumisega [20]. Kõrgete aatomnumbritega elementide puudumise tõttu on puhtas LTB-s tundlikkus gammakiirte suhtes nõrgendatud, mis võimaldab kiiritustulemusi saada peamiselt neutronite kohta [21].

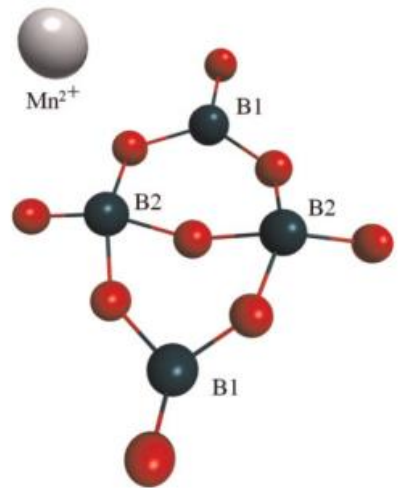
Antud töös on LTB kõige olulisem tunnus selle rakendamine dosimeetermaterjalina. Lisandatud liitium tetraboraat sobib dosimeetermaterjaliks paremini, kuna sellel on kõrge tundlikkus ioniseeriva kiirguse suhtes, aeglane salvestatud energia kadu, lineaarne doosi koste, madal väikseim detekteeritav doos, kiirelt teostatav salvestatud energia lugemine. Tavapärased termoluminestsentsmaterjalid on lineaarsed kuni 10 Gy kiiritusdooside lugemisel. Liitiumtetraboraadil on see ala kuni 1000 Gy, mistõttu eristub see materjal märgatavalt teistest tavapärastest materjalidest [3].

Liitiumtetraboraadi tundlikkust ioniseeriva kiirguse suhtes on parandatud seda erinevate siirde- (Ag, Cu, Mg, Mn) ja haruldaste muldmetallide lisandioonidega aktiveerides. Vase ja hõbedaga lisandamise tulemusel oli materjali tundlikkus hea, doosi koste lineaarne vahemikus 30  $\mu\text{Gy}$  kuni 5 Gy ning luminesentsi spekter fotokordistite jaoks sobivas alas. Kuigi mangaaniga lisandatud LTB oli väga tundlik ioniseeriva kiirguse suhtes, oli selle materjali kiirgus madala energiaga (2 eV) ning tolleaegsete (~1970 a.) fotokordistite jaoks sobivast alast väljas [2], [22].

### **1.2.5. Mangaaniga lisandatud LTB omadused**

Mangaaniga lisandatud LTB oli üks esimesi materjale, mida pakuti personaaldosimeetria sobilikuks materjaliks ning seda eelkõige selle tõttu, et antud materjalil puudus kiirguse intensiivsuse sõltuvus kiiritusenergiast. Esimestel sünteesitud proovidel ilmnis mitmeid puudusi: hügroskoopsus, kehv tundlikkus ning küllaltki suur salvestatud energia kadu aja jooksul [37].

Artikli [10] esitatud andmete põhjal võib väita, et LTB-d saab edukalt mangaaniga lisandada. Selleks et aru saada, millist elementi võib mangaan LTB võres asendada, tuleb arvestada võres olevate ionide raadiuseid:  $\text{Li}^+$  (0.68 Å),  $\text{B}^{3+}$  (0.20 Å) ja  $\text{O}^{2-}$  (1.32 Å). Teiselt poolt vastavalt [10] tehtud arvutuste tulemustele ollakse seisukohal, et  $\text{Mn}^{2+}$  on võimeline asendama  $\text{B}^{3+}$ iooni katioonsõlme nii trigonaalses kui ka tetragonaalses asetuses (Joonis 3), kuigi selliselt jäävad kristallvõresse tõmbe- ja survepinged.



Samas on võimalik, et Mn asendab  $\text{Li}^+$ iooni, kuna  $\text{Li}^+$ ioon (0.68 Å) sobib oma mõõtudel kõige paremini mitmesuguse valentsiastmega mangaani ionidega ( $\text{Mn}^{2+}$  0.91 Å,  $\text{Mn}^{3+}$  0.70 Å,  $\text{Mn}^{4+}$  0.52 Å,  $\text{Mn}^{7+}$  0.46 Å), kuid ka sellisel juhul jäävad kristallvõresse pinged ning olulisel määral toimuks aga laengu ümberjaotus. XANESi (ingl. k. *X-ray absorption near edge structure*, äärelähedase röntgenneeldumise peenstruktuur) mõõtetulemused on karakterised MnO sidemetele. Nende tulemuste põhjal hõivab  $\text{Mn}^{2+}$  tõenäoliselt boori sõlme. Kui Mn hõivaks teoreetiliselt ainult Li kohad, siis see venitaks liialt kristallvõret. Seda, kas osad Mn ionid asendavad ka Li ioone, ei saa kinnitada ega ümber lükata [10], [24].

**Joonis 3.** Põhiline struktuurielement LTB kristallis. B1 (trigonaal) ja B2 (tetraeeder) asukohad on joonisel välja toodud. Joonis on illustratiivne, et näidata võimalikke Mn ionide asenduskohti B1 ja B2 asemele. [10]

Artikli [24] autorid on seisukohal, et liitiumtetraboraadi  $\text{BO}_4$  tetraeederis asendab  $\text{B}^{3+}$ iooni pigem  $\text{Mn}^{3+}$  kui  $\text{Mn}^{2+}$ . Selliselt on tagatud süsteemi laengu püsivus. Artiklis [23] on täheldatud, et hoopis  $\text{Mn}^{2+}$  võib asendada boori kitsas ja jäigas  $\text{BO}_4$  tetraeederis. Toetavaks argumendis on toodud, et wurtsiidi (ingl. k. *wurtzite*) struktuuriga BeO elektronparamagnetilise resonantsi (EPR) uuringutest selgus, et  $\text{Mn}^{2+}$  on kitsas katioonvõre sõlmes võimeline asendama Be ioone [24].

### 1.2.6. Termostimuleeritud luminesentsi omadused mangaaniga lisandatud monokristallides ja keraamikates

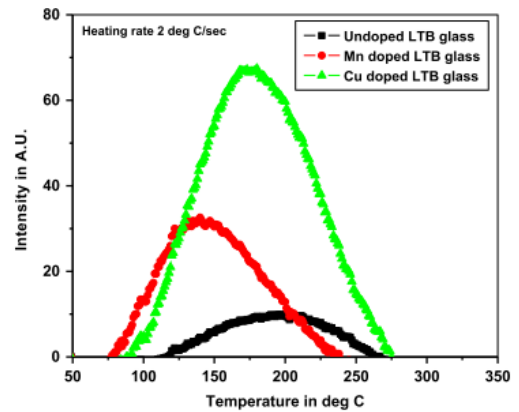
Puhtal LTB kristallil puuduvad märkimisväärsed termoluminesentsomadused. Eelnevalt elektronidega või röntgenkiirtega kiirritatud kristalli soojendamisel tekivad madalatemperatuurised halvasti lahutunud maksimumid 330-360 K vahele ning madala intensiivsusega ja lai dosimeetriline piik 480 K juures [2] [25].

Erinevat tüüpi lisandamata liitiumtetraboraatidel võivad olla küllaltki erinevad TSL kõverad. Artiklis [26] uuriti monokristalse, polükristalse ja amorfse proovi termoluminesentsi. Proove

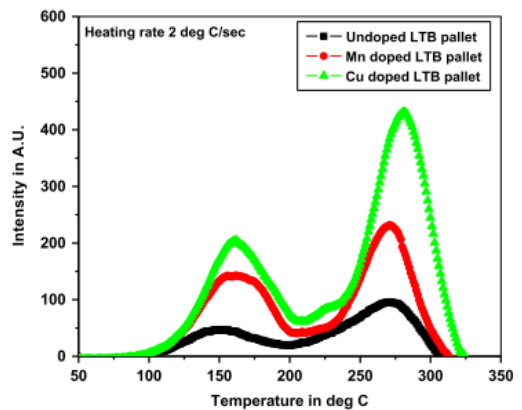
kiiritati sünkrotronkiirgusallikal Indus-2 röntgenkiirtega, mille energia oli 3-10 keV ning TSL kõverate mõõtmisel kuumutati proovi kiirusega 120 K/min.

Lisandamata amorfse LTB kiirguskõverat, iseloomustab üks lai, sümmeetriline, mono- ja polükristalsest proovist nõrgema intensiivsusega piik, mille maksimum asub 470 K juures (Joonis 4). Madal intensiivsus tuleneb sellest, et klaasjatel proovidel on kehv energia salvestumine ehk ebaefektiivne laengute lõksustumine ning oluliselt takistatud laengukandjate liikumine võrreldes kristalsetel LTB-del [26].

Lisandivabade polükristalsete proovide TSL kõveratel esineb kaks piiki, mis kuuluvad kahte tüüpi laengulõksudele. Kahest maksimumist üks madalatemperatuurne asetseb 420 K juures ning teine kõrgtemperatuurne 540 K (Joonis 5). TSL kõverate samade piirkondade piikide kujude erinevused klaasjatel ja vastavatel polükristallidel tulenevad laengulõksude erinevusest. Klaasjatel proovidel esineb mitmeid laengulõkse, mistõttu ümberlõksustumise tõenäosus on suurem kui rekombinatsiooni tõenäosus ning piigid on kirjeldatavad teist järku kineetika võrrandiga. Klaasjatel proovidel puudub kristallidele tüüpiline kristallvõre kaugkorrapära ning need proovid on termodünaamiliselt ebastabiilsemad. Kuigi eelnevate uurimuste põhjal pole märkimisväärset TSL märgatud, siis antud uurimuse piikide põhjuseks arvatakse olevat vähese puhtusega sünteesimaterjalid, mistõttu sisaldab proov soovimatuid lisandeid ja kristallvõre defekte [27].

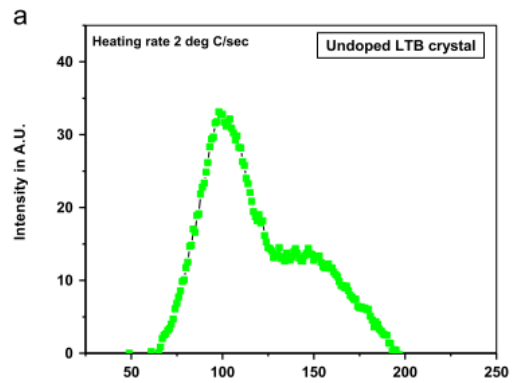


**Joonis 5.** Termoluminesentskõverad lisandamata (must), mangaaniga lisandatud (punane) ja vasega lisandatud (roheline) klaasjatel LTB proovidel. [26].



**Joonis 4.** Polükristalsete LTB tablettide termoluminesentskõverad, mis on saadud järgnevatest proovidest: lisandamata, lisandatud mangaaniga ning lisandatud vasega. [26].

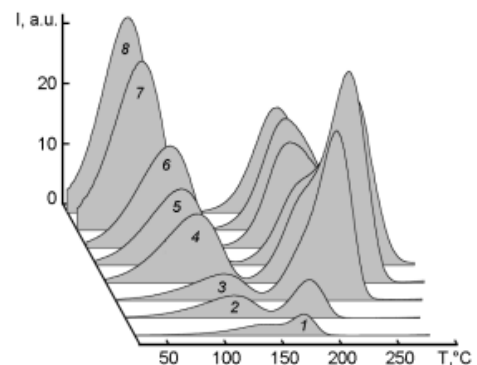
Monokristalli TSL kõveral on kaks halvasti lahutunud piiki maksimumidega 370 K ja 420 K juures (Joonis 6). Esimene piik on ilmselt põhjustatud kristallis esinevatest omadefektidest (hapniku või liitiumi vakantsid). Monokristalli kasvamisel on soodustatud lisandivaba kristallvõre teke, mistõttu on monokristallis vähem lisandeid kui polükristallis. Arvatakse, et teine piik on tingitud proovi saastatusest ning see seletab, miks teine maksimum on oluliselt madalama intensiivsusega võrreldes esimese maksimumiga või polükristalli maksimumiga 540 K juures [26].



**Joonis 6.** Termoluminesentskõver lisandamata LTB monokristallile. [26].

$Mn^{2+}$  ioonidelt pärinev kiirgus on suurema intensiivsusega kui puhta proovi omakiirgus ning asub nähtavas spektrialas. Seetõttu on  $Mn^{2+}$  lisandatud materjale tihti kasutatud radiatsioonidosimeetrites, valgustusseadmetes, plasmaekraanides, laserites ja päikesepaneelides [28]. LTB:Mn avastamisjärgsetel aastatel see materjal dosimeetermaterjalina siiski kasutust ei leidnud. LTB:Mn üldine tundlikkus oli vaid murdosa laialtlevinud LiF tundlikkusest kuna kiirguse lainepikkus asus tolleaegsete fotokordisti jaoks ebasobivas madala energia alas 2.07 eV (600 nm) juures [2].

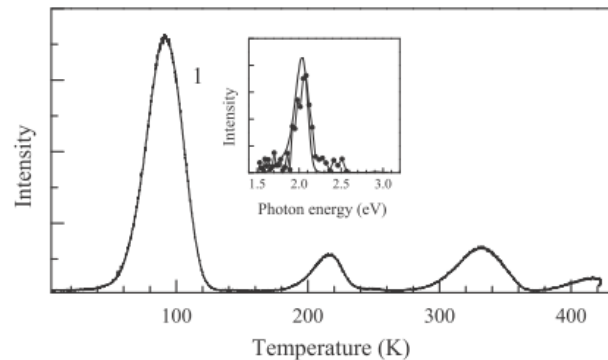
$Li_2B_4O_7:Mn$  monokristalli TSL kõver on, analoogselt eelnevatele, esindatud kahe laia piigiga (Joonis 7). Sõltuvalt lisandi kontsentratsioonist asub TSL kõvera esimene piik 300-420 K ja teine 420-550 K juures (proove ergastati röntgenkiirtega, TSL kuumutuskiirus 30 K/s). Mangaani kontsentratsiooni tõusuga nihkub madalatemperatuurse piigi asukoht madalamate temperatuuride poole ning suureneb esimese maksimumi intensiivsus võrreldes kõrgtemperatuurse piigiga. 0.033 (mass%) kontsentratsiooni juures on mõlemad piigid võrdse intensiivsusega (Joonis 7, kõver 6) ning edasisel mangaani sisalduse suurendamisel ületab madalatemperatuurne piik kõrgtemperatuurse piigi intensiivsuse. Teise piigi kontsentratsioonisõltuvus on keerulisem. Mangaani kontsentratsiooni tõusuga laieneb riba kõrgema temperatuuri poole, saavutab seal maksimaalse intensiivsuse ning edasisel



**Joonis 7.** LTB:Mn monokristalli kiirguskõverad erineva Mn kontsentratsiooniga (mass%): 1) 0.001, 2) 0.002, 3) 0.006, 4) 0.016, 5) 0.024, 6) 0.033, 7) 0.1, 8) 0.16. [29].

kontsentratsiooni tõusul üldine intensiivsus väheneb ning kõvera maksimum nihkub madalama temperatuuri poole [29].

Keraamilisel proovil (LTB:Mn 0.13 mol%) mõõdetud madalatemperatuurne TSL kõver (kiiritatud elektronidega temperatuuril 5 K, kuumutuskiirus 10 K/min) on näha Joonisel 8. Esimene ja intensiivseim TSL piik asub 90 K juures. Joonise 8 sees olev spekter (punktjoon) kirjeldab 90 K juures asuva piigi spektraalset koostist, kust on näha, et see kiirgus pärineb  $Mn^{2+}$  ionidelt (pidevjoon). Piik 220 K juures sõltub oluliselt proovi valmistamismeetodist ning



**Joonis 8.** TSL kõver, mis saadi keraamilise LTB:Mn (0.13 mol%) kiiritamisel elektronidega (5 keV 0.3 mA) 10 minutit 5 K juures (1). Spekter: 87-98 K vahemikus mõõdetud TSL spektri (punktjoon) võrdlus  $Mn^{2+}$  tsentritest pärineva fotoluminestsentsiga (pidevjoon). [30].

on seotud veel kindlakstegemata defektidega. Piik 330 K juures kaotab toatemperatuuril kiirelt salvestatud energia ning ei paku huvi dosimeetria jaoks. Seetõttu ei anna selle piigi intensiivsuse mõõtmine olulist infot materjalis neeldunud doosi kohta. Kõrgtemperatuurne piik asub 500 K juures (kiiritatud  $^{239}\text{Pu}$  kiirgusallikaga). Kuigi madala- ja kõrgtemperatuursete TSL kõverate mõõtmisel kiiritati proove nii elektronidega kui ka röntgen kiirgusega, ning saadud TSL kõverates ei täheldatud piikide nihkumisi [30].

Mitmete uurimuste põhjal on selgitatud, et kiiremal kuumutamisel jääb TSL kõveras piikide hulk samaks, aga muutub nende kuju ning piikide maksimumid nihkuvad kõrgema temperatuuri poole. Lisaks leiab aset piikide laienemine ning nende intensiivsuse vähenemine, kuid terviklik integraalne intensiivsus (TSL kõvera piigialune pindala) jääb samaks. Maksimumide nihkumine on tingitud sellest, et väga suurte kuumutuskiirustel tekib materjalis temperatuurigradient, mistõttu väljuvad osad elektronid lõksudest hiljem [27], [28], [31].

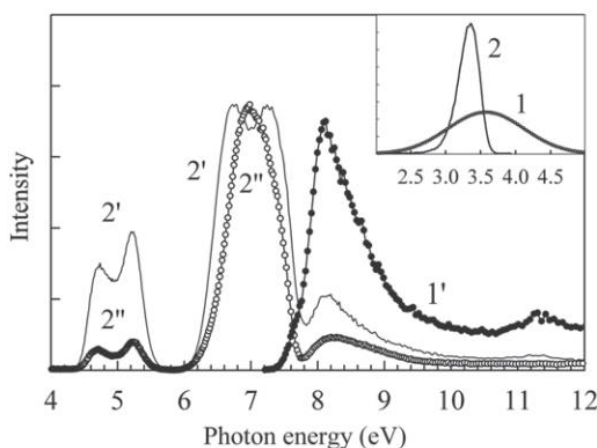
Lisaks mangaanile on LTB-d lisandatud ka vase ionidega, alumiiniumiga, koobaltiga, ütriumiga ning erinevate kaaslisanditega, kus enamasti üheks elemendiks on vask: Cu,In; Cu,In,P; Cu,Ag; Cu,In,Ag. Nende ionidega lisandamise korral on TSL kõver esindatud kahe piigiga, millest madalatemperatuurne asub 373-413 K juures ning dosimeetiline piik 453-483 K juures [3] [32].

### 1.2.7. Erinevalt lisandatud LTB-de spektroskoopilised omadused

Kristalli erinevalt lisandades võiks oodata erinevaid kiirgusspektreid, vähemalt siis kui ergastada lisandiga seotud seisundeid keelutsooni piirkonnas. Leelismetallide (Na, K, Rb, Cs) ja VA rühma metallide (Sb, Bi) puhul selliseid seisundeid ei leitud. Nõrk kiirgus leiti IVA rühma metallidega (Sn ja Pb) lisandamisel, kuid neid on vähe uuritud [21].

Vasega lisandamisel tekib monokristalse LTB kiirgusspektris uus intensiivne kiirgusriba, mille maksimum asub 370 nm (3.35 eV) juures. Selle kiirguse jaoks mõõdetud ergastusspektrid on keelutsoonis esindatud kahe ergastusribade rühmaga 5 ja 7 eV piirkonnas (Joonis 9). Lisaks näidati, et ergastusspektrid 3.35 eV kiirguse jaoks sisaldavad ka dubletti vaakumultavioletis piirkonnas 7 eV juures. Uurimuses [33] selgitati, et 3.35 eV kiirgus on seotud  $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$  üleminekuga  $\text{Cu}^+$  ioonis. Ergastusribad 5 eV juures seostati  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$  ja 7 eV juures  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$  üleminekutega.

Monokristalsel LTB:Ag-I tekib kiirgusspektrisse uus kiirgusriba 270 nm (4.59 eV) juurde. Selle kiirguse jaoks mõõdetud ergastusspektris UV ja kristalli läbipaistvuse piirkonnas on vaadeldav riba 204 nm (6.05 eV) juures [35], kaks tugevat riba 7.05 eV (176 nm) ja 7.70 eV (161 nm) juures. Kristalli omaneeldumine moonutab riba 161 nm (7.70 eV) juures [34]. Kiirgust 4.59 eV (270 nm) juures seostatakse iooni  $4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$  üleminekutega  $\text{Ag}^+$  ioonis [35]. Ergastusspektri riba 204 nm (6.08 eV) juures seostatakse  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$  üleminekutega [25].



**Joonis 9.** LTB kristalli ergastusspekter 3.65 eV kiirgusel (1'), LTB:Cu kristalli erinevate polarisatsioonide ergastusspekter 3.35 eV kiirgusel (2', 2''). Kristalli orientatsioon ergastava kiirguse suhtes oli  $E \parallel c$  (1', 2') and  $E \perp c$  (2''). Joonise sees oleval spektril on LTB kiirgusspekter 8 eV ergastuse jaoks (1) ja LTB:Cu kiirgusspekter 5.28 eV ergastuse jaoks.  $E \parallel c$ .  $T = 10$  K. [33]

Keraamilise, klaasja ja erinevate orientatsioonidega monokristallide spektrid on mõnevõrra erinevad. Võrreldes kristalse prooviga, on klaasja LTB:Ag ergastusriba 204 nm (6.07 eV) juures oluliselt laiem ning selle maksimum on valgunud pikema lainepikkuse poole ning asub 210-220 nm (5.64 – 5.90 eV) juures. Lisaks on kiirgusriba võrreldes kristalliga oluliselt laiem ja oluliselt nihkunud pikemate lainepikkuste poole - 300 nm (4.13 eV) [35], [36].

LTB lisandamisel korraga vase ja hõbedaga toimib hõbe sensibiliseerijana, sest selle kiirgusriba 270 nm (4.59 eV) juures langeb üsna lähedaselt kokku vase ergastusribaga 260 nm (4.77 eV) juures. Tänu sellele kokkulangevusele kasutatakse neid koos, kuna selliselt on võimalik hõbeda kiirguseenergia suunata vase ionide ergastusse, mille tulemusena on vase kiirgus intensiivsem kui ilma hõbeda ionideta. Hõbedaioonide teatud kontsentratsiooni korral loodetakse vabaneda  $Ag^+$  ionidega seotud ribast 270 nm (4.59 eV) juures, sest toimuks täielik laengu ülekanne niimoodi, et kogu hõbedaioonide kiirgus kuluks  $Cu^+$  ionide ergastamiseks 260 nm (4.77 eV) juures [36].

LTB:Mn monokristalli kiirgusspekter on lihtsa, Gaussiani kujuga. Kiirgusriba 608 nm (2.04 eV) juures seostatakse  $Mn^{2+}$  ionidega. Ergastusspektris on mitu riba, 250, 349 ja 410 nm (4.96, 3.55 ja 3.02 eV) juures ning intensiivsed ribad VUV piirkonnas 177 ja 165 nm (7.00 ja 7.51 eV) juures [30] [37]. Enamikel juhtudel hõlmavad mõõdetud spektrid ainult pikalainelist osa ning VUV piirkond on välja jäetud. Seetõttu ei ole võimalik interpreteerida spektritele vastavaid elektronüleminekuid.

### **1.2.8. Laenguülekande mehhanism**

LTB madalatemperatuurine TSL piik 80-90 K juures esineb nii lisandamata kui ka lisandatud proovidel. Sellest võib järeldada, et vähemalt üks rekombinatsioonipartner ei sõltu lisandist. Pakutakse, et lisandamata LTB kristallis on augud lõksustunud hapniku  $O_4$  ionidel ja stabiliseeritud lähedalasuva  $Li^+$  vakantsi poolt. See-eest hapniku vakants, mis asub  $BO_3$  trigonaalis (vt. joonis 1), lõksustab elektronid [38]. On kindlaks tehtud, et auktsentrid kaovad 90 K kõrgematel temperatuuridel, mis võib viidata sellele, et auktsentrid muutuvad sellel temperatuuril liikuvaks [30], [38].

Mangaaniga lisandatud liitiumtetraboraadi puhul pärineb 80 K piirkonna termoluminestsents  $Mn^{2+}$  ionidelt (vt. joonis 8). Sellest võib järeldada, et rekombinatsioon toimub  $Mn^{2+}$  ionil selle ergastuse/laengu transpordi järel. Sarnane laenguülekande toimub näiteks hõbeda või vasega lisandatud keraamilistes ja kristalsetes proovides [30].

Ka kõrgtemperatuursete LTB:Mn TSL piikide puhul toimub analoogne rekombinatsiooni mehhanism nagu 90 K puhul. Kõrgtemperatuursete piikide seletuseks on pakutud mitu mehhanismi. Vastavalt ühele vabaneb termilisel stimulatsioonil elektron teatud lõksust ning rekombineerub auklõksuga  $Mn^{2+}$  kõrval, mis asub tetraeedris B asemel [28] või vastupidi, vabaneb see auk ning rekombineerub elektroniga, mis on lõksustunud  $Li^+$ iooni asendava  $Mn^{2+}$  juures [30].

Peab mainima, et  $Mn^{2+}$  ioonid moodustavad kergesti klastreid, mis omavad vähe erinevaid spektroskoopilisi karakteristikuid, kuid mõjutavad oluliselt dosimeetria jaoks olulisi protsesse ning seetõttu väärivad hoolikat uurimist [30]. Käesoleva töö põhiline eesmärk ongi uurida mangaaniga lisandatud LTB keraamikaid, mis on sünteesitud erinevates tingimustes, mis soodustavad üksik- või agregaatsentrite moodustumist, ning püüda leida nende tsentrite spektroskoopilisi erinevusi. Oletatakse, et üksikuid tsentreid sisaldavad keraamikad on tundlikumad ioniseeriva kiirguse suhtes ning nende koste on lineaarne laiemas dooside vahemikus.

## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1. Uuritavad objektid

Antud töö uurimisobjektideks on mangaaniga lisandatud liitiumtetraboraadi monokristallid ja keraamilised tabletid. Monokristallid olid sünteesitud Czochralski meetodiga Tahkiste Füüsika ja Optika Uuringute Instituudis Budapestis. Mangaani sisaldus uuritavates monokristallides oli  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  mol%. Kristallide mõõtmed olid  $10 \cdot 5 \cdot 2$  mm ning kristall oli orienteeritud mööda pikimat c telge [001].

Keraamilised tabletid sünteesis vedelfaasist Mihkel Kerikmäe Tartu Ülikooli Keemia Instituudis. Lähteained  $H_3BO_3$ ,  $Li_2CO_3$  ja  $SiO_2$  (siduv materjal) lahustati kuumas deioniseeritud vees, samal ajal segades. Mangaaniga lisandamine toimus kahel erineval viisil. Esimesel juhul lisati boorhappesse, enne reaktsiooni liitiumkarbonaadiga,  $KMnO_4$  (0.25 mol% vastavalt  $Li_2B_4O_7$ ) vesilahust, mis viis mangaani tugevale klasteriseerumisele (mangaani kaasasadestumine muutus efektiivseks), tekkinud klastrid on formeeruvate LTB mikrokristalliitidele tuumadeks. Teisel juhul lisati  $KMnO_4$  vesilahust kogu reaktsiooni vältel tilkhaaval lahusesse, mis viib selleni, et Mn ioonid jaotuvad kristallvõres ühtlaselt, moodustades punktdefekte. Kui kõik lähteained olid lahuses, tuli kuumutatud segu segada kuni toimus reaktsioon boorhappe ja liitium karbonaadi vahel. Sellele järgnes võrdlemisi lühike vanandamisprotsess ning  $\sim 6$  tunnine kuivatus ahjus. Hiljem kuumutati proove 2 tundi  $575$  °C juures kaitsva vääriskaasi keskkonnas, et eemaldada proovist  $H_2O$  ja  $CO_2$  jäljed. Saadud proov purustati, jahvatati, pressiti automaatpressiga sobivasse kujusse ning kuumutati LTB  $910-915$  °C piirkonnas 45 minutit. Saadud keraamiline detektormaterjal oli valge, kõva ning habras, 4.5 mm läbimõõduga tablett (Pilt 1).

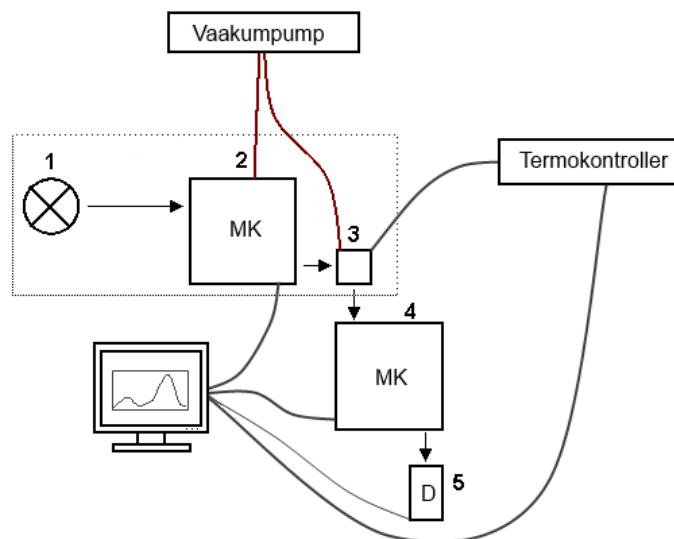


**Pilt 1.** Lõputöös uuritud LTB:Mn proovid: monokristalsed (üleval) ja keraamilised (all). Tableti läbimõõt on 4.5 mm.

## 2.2. Seadmed

### 2.2.1. Optiliselt ergastatud luminesentsi uurimise aparatuur

Käesoleva magistritöö raames kasutati optiliselt ergastatud luminesentsi uurimiseks VUV seadet, mille konfiguratsioon võimaldas kasutada ergastusenergiad vahemikus 3-11 eV (Joonis 10). Kiirgusallikana kasutati 200 W deuteeriumlampi Heraeus D200 VUV. Primaarmonokromaatorina kasutati difraktsioonvõredega Seya-Namioka optilise ehitusega McPherson 234/302 VUV monokromaatorit ja sekundaarmonokromaatorina samuti difraktsioonvõredega Acton Research Corporation SpectraPro 300i monokromaatorit. Detektorina kasutati Hamamatsu H8259 seeria fotoelektronkordisteid. Uuritavad objektid kinnitati heeliumiläbivoolu krüostaadi vasest külmasõrme külge, kasutades spetsiaalset hõbedaliimi. Tulenevalt kõrge kiirgusenergia neeldumisest õhukeskkonnas, on ergastuskiirguse läbitav teekond vakumeeritud. Kõrge,  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr, vaakumi saavutamiseks primaarmonokromaatoris ja krüostaadis kasutati turbomolekulaarpumpa koos eelvaakumpumbaga. Madal temperatuur saavutati vedela lämmastiku kasutamisega ning selle kontrollitud pumpamisega läbi krüostaadi. Temperatuuri mõõdeti termokontrolleriga Lakeshore 331. Eksperimendi seadmete juhtimine ja mõõtmistulemuste kogumine viidi läbi tarkvaraga LabView.



**Joonis 10.** Luminesentsi uurimise seade: 1) Ergastusallikas, Heraeus D200 VUV, 2) primaarmonokromaator McPherson 234/302 VUV, 3) Läbivoolukrüostaat, 4) Sekundaarmonokromaator Acton Research Corporation SpectraPro 300i, 5) Detektor Hamamatsu H8259-02 SELECT. Puktiirjoonega on tähistatud süsteemi vakumeeritud osad. Termokontroller Lakeshore 335.

### **2.2.2. Kõrgtemperatuurse termostimuleeritud luminesentsi uurimine**

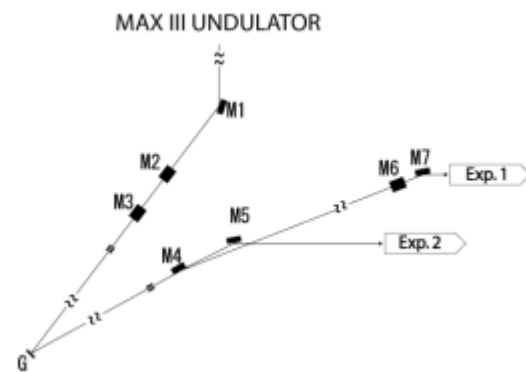
Uuritavate proovide kiiritamiseks toatemperatuuril kasutati röntgenkiirgust (50 kV, 15 mA) doosiga 32 Gy/s/cm<sup>2</sup>. Objektid kinnitati vaakumkrüostaadi vasksõrmele spetsiaalsete maskidega, mis tagavad termilise kontakti. Krüoliimi ei kasutatud, et välistada proovide saastumist selles leiduva hõbedaga. Kasutatud vaakumkrüostaat VPF-800 firmalt Janis Research Company võimaldab teostada termostimuleeritud luminesentsi mõõtmisi laias temperatuuride vahemikus, 77-800 K. Temperatuuri mõõtmine ja kontrollimine teostati termokontrolleriga Lakeshore 335. TSL spektrite registreerimiseks nähtava valguse ja UV piirkonnas kasutati CCD-ga (ingl. k. *charge-coupled device*) varustatud võremonokromaatorit ARC SpectraPro 308i (tööpiirkonnaga 185–1400 nm), mille väljundpilus paiknes fotokordisti Hamamatsu H6240-01. Integraalse termoluminesentsi kõvera registreerimiseks kasutati Hamamatsu H8259-02 SELECT fotokordistit. Mõlemat fotoelektronkordistit iseloomustab sobiv punase ala tööpiirkond. H6240-01 on sobilik 185-850 nm vahemikus kiirguse mõõtmiseks ning H8259-02 SELECT 185-900 nm jaoks. Kiirguse registreerimiseks kasutati National Instrument impulsside loendurit. Temperatuuri kontrollimine, monokromaatorite juhtimine ja impulsside loendamine viidi läbi tarkvaral LabView baseerual universaalsel programmil.

### **2.2.3. Katoodluminesentsi seade**

Termostimuleeritud luminesentsi protsesside uurimiseks madalatel temperatuuridel kasutati elektronkiirgust. Kiirguse allikana kasutati Kimball Physics Inc. EGG-3101 elektronkahurit (võimaldab kasutada elektrone energiatega 10 eV – 10 keV), mille iriidium katood on kaetud ütriumoksiidiga. Eksperimentides kasutatud elektronkimbu vool oli 10nA - 1µA ning läbimõõt proovidel ~ 1mm. Mainitud seade võimaldab hinnata ka katoodluminesentsi, järelhelenduse protsesse ning kiirguse kustumise kineetikat. Madala temperatuuri saavutamiseks krüostaadis kasutati vedelat heeliumit (4.2 K). Temperatuuri monitoorimiseks ja kontrollimiseks kasutati temperatuurikontrollerit LakeShore 331. Termostimuleeritud luminesentsi spektrite registreerimiseks kasutati vaakumkrüostaati (tööpiirkonnaga 5-420 K) võremonokromaatorit Princetone Instruments Acton SpectraPro 2800i (tööpiirkonnaga 200–1000 nm), mille väljundpilus oli fotokordisti Hamamatsu H8259 SELECT (mõõtepiirkonnaga 186-680 nm). TSL integraalse signaali kogumiseks kasutati fotokordistit Hamamatsu H5783-03 (mõõtepiirkonnaga 185–650 nm). Ekspermendi tulemuste kogumiseks kasutati tarkvaral LabView baseeruvat programmi.

## 2.2.4. Fotoluminestsentsi uurimine sünkrotronkiirguse allikal

Madalatemperatuursed (9 K) fotoluminestsentsi mõõtmised viidi läbi kiirekanalil I3 Lõuna-Rootsis Lundis asuvas MAX-lab MAX III sünkrotronkiirgusallikal (Joonis 11). Sünkrotronkiirgus on elektromagnetlainete kogum, mis tekib peaaegu valgusekiirusel liikuvate elektronide kiirendaval või aeglustuval liikumisel. Tekkivat elektromagnetlainete spektrit iseloomustab väga intensiivne ja pidev kiirgus, mis ulatub elektronvoltidest kiloelektronvoltideni.



**Joonis 11.** Sünkrotronkiirguse teekond undulaatorist proovini. M1-M3 fokuseerivad ja suunavad peeglid, G on difraktsioonvõre Al/MgF<sub>2</sub>, M4 on erinevatele kiirekanalitele suunav peegel, M5-M7 on fokuseerivad ja suunavad peeglid. [39]

Uuritavad objektid kinnitati hõbedaliimiga vasksõrmele. Kasutatud läbivooluvaakumkrüostaat võimaldab saavutada temperatuure 9-400 K. Temperatuuri mõõtmist teostati termokontrolleri Lakeshore 331 abil. Kiirguse allikaks oli lineaarselt polariseeriv undulaator. Sobiliku ergastava lainepikkuse selekteerimine toimus MgF<sub>2</sub>/Al võrega varustatud 6.65 m „Eagle“ tüüpi normaaljaotusega monokromaatori abil [39]. Mainitud võre võimaldab kasutada ergastamiseks footoneid vahemikus 5 kuni 11 eV. Peale primaarmonokromaatorit kasutati ergastavast kiirgusest kõrgemate järkude eemaldamiseks LiF filtrit. Proovilt lähtuva valguse kogumiseks sekundaarkromaatorise kasutati optilist fiibrit. Kiirgus selekteeriti monokromaatori ARC SpectraPro 300i, teatavatel juhtudel ka optiliste filtrite abil. Monokromaatori väljundis asetses detektor Hamamatsu H8295-01 (mõõtepiirkonnaga 185-650 nm). Kiirguse kogumiseks kasutati optilist fiibrit.

## 2.3. TSL kõverate matemaatilised lähendused

TSL kõverate dekonvolutsiooniks ning nende parameetrite (aktivatsioonienergia, sagedusfaktor) leidmiseks kasutati Valter Kiisa kirjutatud MathCad platvormil põhinevat programmi [40], milles kasutati G. Kitise mudelite kineetika võrrandeid [41].

Esimest järku TSL kõvera jaoks kasutati alljärgnevat valemit:

$$I(T) = I_m \exp \left[ 1 + \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \times \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (1)$$

kus  $\Delta = 2kT/E$ ,  $\Delta_m = 2kT_m/E$ ,  $I_m$  - piigi maksimumintensiivsus,  $b$  - kineetika järk,  $k$  - Boltzmanni konstant,  $T_m$  - piigi maksimumi temperatuur.

Keerulise kujuga kõverate jaoks kasutati järgmist üldise järgu võrrandit

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) \times \left[ (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m} \right) + Z_m \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (2)$$

kus  $\Delta = 2kT/E$ ,  $Z_m = 1 + (b-1) \Delta_m$ ,  $\Delta_m = 2kT_m/E$ ,  $I_m$  - piigi maksimumintensiivsus,  $b$  - kineetika järk,  $k$  - Boltzmanni konstant,  $T_m$  - piigi maksimumi temperatuur.

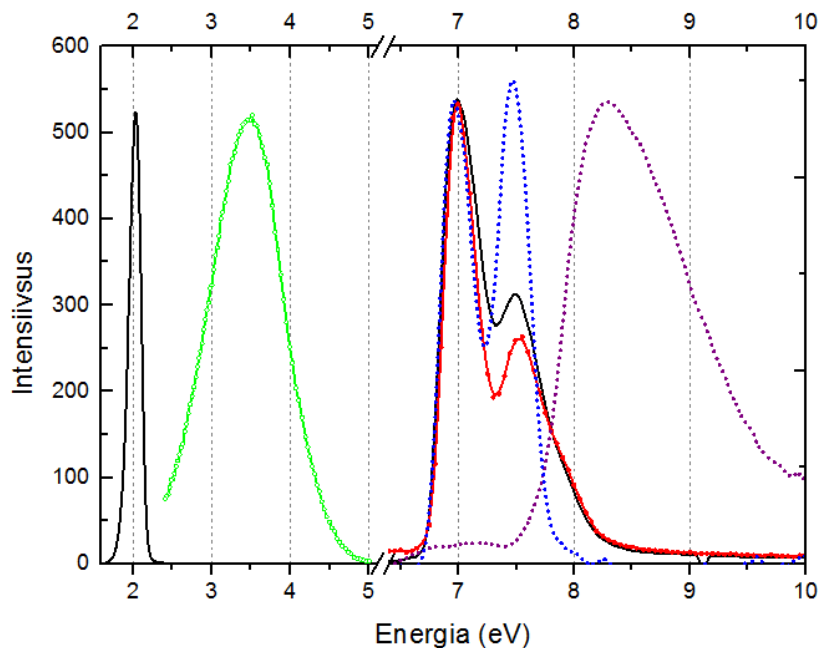
### 3. Tulemused

#### 3.1. Röntgenfluorestsents spektroskoopia elementanalüüs

Proovide puhtuse hindamiseks tehti neile röntgenfluorestsents spektroskoopiline uuring (XRF, ingl. k. *X-ray fluorescence*). Kasuti firma Rigaku ZSX 400 WDS Spectrometer. Poolkvalitatiivne elementanalüüs näitas ootuspäraste elementide (Li, B, Mn ja Si) olemasolu proovides. Lisaks tuli välja K esinemine proovis, mida oli umbes sama palju kui mangaani. Kaalium sattus proovi lisandamisemeetodi tõttu, kus mangaani ioonid saadakse proovi kaaliumpermanganaati kasutades. Kaalium asub arvatavasti proovi kristallstruktuuris Li asemel. Kaaliumi mõju TSL kõverate ja spektrite tulemustele pole veel kindel, kuna kaaliumliitium tetraboraate on vähe uuritud. Väga väiksel hulgal oli proovides düsproosiumi. Kuigi XRF näitas Dy olemasolu, ei avaldanud see ioon haruldaste muldmetallide suhtes tundlikes optiliste mõõtmiste karakteristikutes.

#### 3.2. Mangaaniga lisandatud LTB spektroskoopilised omadused

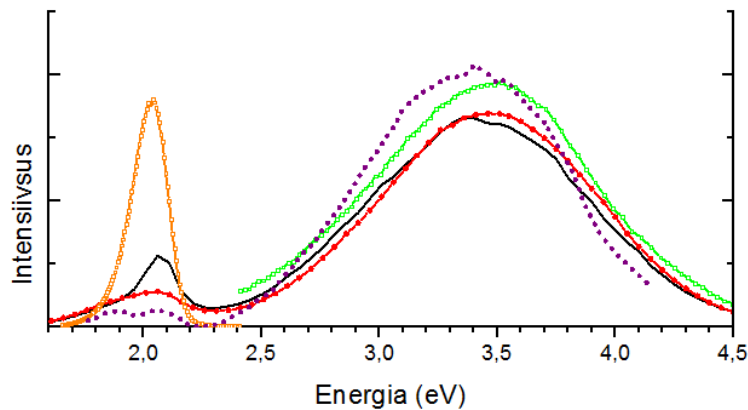
Lisandi ergastusega seotud elektronüleminekute väljaselgitamiseks keraamilistes ja monokristalsetes proovides mõõdeti  $Mn^{2+}$  kiirguse ergastusspektrid vaakumultravioletti piirkonnas. Lisaks on mõõdetud lisandi kiirgusspektrid, mis on olulised LTB:Mn proovidelt mõõdetud rekombinatsioonluminesentsi spektrite interpreteerimisel. Proovide kiirgus- ja ergastusspektrite mõõtmiseks VUV piirkonnas kasutati sünkrotronallika (MAX III, Lund) eksperimentaalseadmeid kiirekanalis I3. LTB:Mn proovide jaoks mõõdetud kiirgusspekter on kõikide proovide puhul ühesugune, esindatud ühe ribaga 2.04 eV juures (Joonis 12 kõver 1). Nii keraamilistel kui ka monokristalsetel proovidel mõõdeti 2.04 eV kiirguse jaoks ergastusspektrid, mis kõikidel juhtudel olid esindatud kahe tugeva ribaga 7 ja 7.5 eV juures (Joonis 12, kõverad 3, 4, 5). Monokristalse proovi korral on mõlemad ergastusribad hästi lahutunud, sarnase intensiivsusega ning spekter on kitsas. Keraamiliste proovide korral on ergastusspektrid tunduvalt laiemad ning lühilainelisem osa 7.5 eV lähedal on mahasurutud ja maatriksi omaneeldumise poolt moonutatud. Fundamentaalneeldumise ääre hindamiseks on Joonisel 12 esitatud eksitonkiirguse ergastusspekter (kõver 6). Ühtlase mangaani jaotusega keraamilises proovis (Joonis 12, kõver 4) on 7 ja 7.5 eV riba kehvemini lahutunud kui klasteriseerunud mangaaniga proovis (Joonis 12, kõver 3). Ühtlase mangaani jaotusega keraamilise proovi 7.5 eV riba suhteline intensiivsus on suurem kui klasteriseeritud proovi 7.5 eV riba.



**Joonis 12.** LTB:Mn tablettide ja monokristalli kiirgus- ja ergastusspektrid. 1 -  $Mn^{2+}$ iooni kiirgusspekter 7 eV ergastusel keraamilises proovis. 2 - Lisandamata kristalli eksitonkiirgus. 3 - Klasteriseeritud keraamika ergastusspekter 2.04 eV kiirgusel. 4 - Ühtlase lisandijaotusega keraamika ergastusspekter 2.04 eV kiirgusel. 5 - LTB:Mn monokristalli ergastusspekter 2.03 eV kiirgusel. 6 - eksitonkiirguse ergastusspekter LTB:Mn monokristalli jaoks.  $T = 2$  K

### 3.3. Katoodluminesentsi spektrid madalal temperatuuril

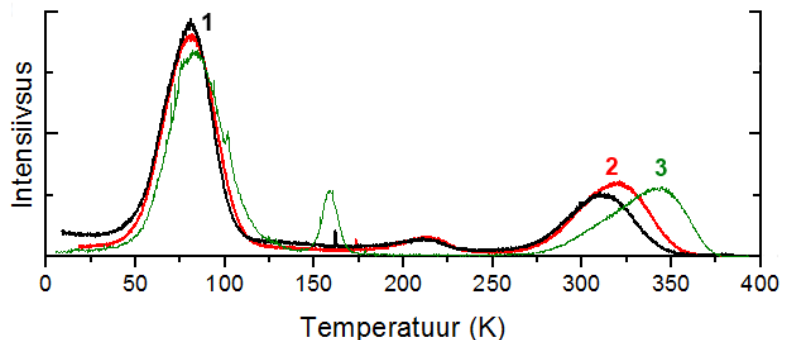
Hindamaks  $Mn^{2+}$  ionide mõju katoodluminesentsi (KL) protsessidele monokristalses ja keraamilistes proovides, mõõdeti nende proovide katoodluminesentsi spektrid madalal temperatuuril (5.2 K). Lisandamata kristalli jaoks oli eelnevate uurimuste käigus mõõdetud katoodluminesentsi spekter [42]. Lisandamata kristalli spekter on esindatud laia Gaussi jaotuse sarnase kiirgusribaga 3.4 eV juures (Joonis 13, roheline pidevjoon), mis on täheldatav nii ühtlase Mn jaotusega (Joonis 13, must pidevjoon) kui ka klasteriseeritud proovide korral (Joonis 13, punane pidevjoon). Kõigi Mn-ioonidega lisandatud proovide jaoks mõõdetud KL spektrites eksisteerib lisaks kiirgusribale 3.4 eV juures võrdlemisi nõrga intensiivsusega riba 2.04 eV juures. Nõrga intensiivsusega riba langeb hästi kokku  $Mn^{2+}$  tsentrite jaoks mõõdetud kiirgusspektritega optilisel ergastusel (Joonis 13, oranž joon). Võib öelda, et monokristalse proovi ja keraamiliste proovide jaoks mõõdetud KL spektrid on sarnased. Mn-ioonide panus katoodluminesentsi spektritesse 5.2 K juures pole suur ning energia ülekanne otseergastusel  $Mn^{2+}$  ionidele pole efektiivne. Samas on puhta LTB katoodluminesentsi spektri summaarne intensiivsus oluliselt madalama kui lisandatud proovide puhul.



**Joonis 13.** Katoodluminesentsi spektrid mõõdetud 8 K juures. (must pidevjoon) ühtlaselt jaotunud Mn, (punane pidevjoon sümbolitega) klasteriseerunud Mn, (lilla punktiirjoon) LTB:Mn monokristall, roheline ja oranž on vastavalt  $Mn^{2+}$  ja lisandamata kristalli eksitonkiirgus.

### 3.4. TSL kõverad madalatel temperatuuridel

Madalatemperatuurset TSL kõverate mõõtmised tehti pärast elektronidega kiiritamist. Proove kiiritati elektronidega (10 kV ja 0.5  $\mu A$ ) 10 minuti jooksul ning termostimuleeritud luminesentsi kõveraid registreeriti soojenduskiirusel 10 K/min. LTB:Mn proovide korral tekkis suhteliselt tugev ja intensiivne piik 81 K piirkonda nii monokristalse kui ka keraamiliste proovide korral (Joonis 14, kõverad 1, 2, 3).



Nende piikide asukoht on

lähedane varasemalt leitud piikidele LTB:Mn kristalli jaoks [32]. Lisaks tekkis

**Joonis 14.** TSL kõverad LTB:Mn tablettide ja monokristalli jaoks [001], kus 1 - ühtlase Mn jaotusega keraamika, 2 - klasteriseerunud Mn jaotusega keraamika, 3 - LTB:Mn monokristall.

monokristalsel proovil TSL kõverasse nõrk lisapiik 160 K juurde ning kõrgtemperatuurne madala intensiivsusega piik 345 K juurde. Keraamiliste proovide korral on TSL kõveratel esindatud vaevumärgatav piik 200 K piirkonnas, mis sõltub tugevalt proovi valmistustingimustest ning kuulub seni tuvastamata defektidele [30]. Lisaks on esindatud nõrk kõrgtemperatuurne piik, mis klasteriseeritud proovis asus 320 K juures ja ühtlase Mn jaotuse korral oli see nihkunud madalamate temperatuuride poole, maksimumiga 307 K juures.

Madalatemperatuursete 80 K piirkonna piikide analüüsimisel selgus välja, et need piigid järgivad esimese järgu kineetika võrrandit. Seejärel tehti neile piikidele dekonvolutsioon ning

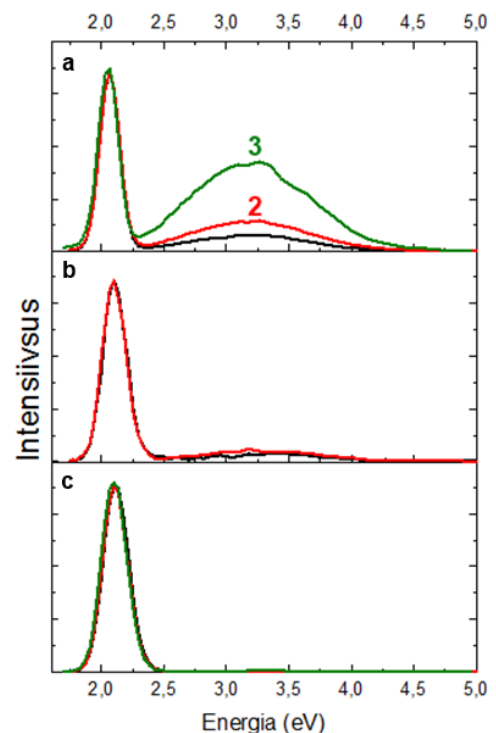
saadi kõikidele proovidele üks lähenduskõver piigi kohta. Lähendatud piikide parameetrid (Tabel 1) kõikide proovide jaoks on sarnased ning eksperimendi täpsuse piires võib järeldada, et need piigid on seotud sarnase rekombinatsiooniprotsessiga. Protsessi väike sagedusfaktor ( $0.67\text{-}1.47\text{ s}^{-1}$ ), aktivatsiooni energia  $0.030\text{-}0.033\text{ eV}$  ja piigi asukoht  $76\text{-}81\text{ K}$  viitavad aukprotsessile, mis on registreeritud EPR meetodiga 90 juures [38]. Väga väike sagedusfaktor ei ole tüüpiline ja võib osutada sellele, et rekombinatsiooni protsess toimub lähipaaride vahel.

**Tabel 1.** Madalatemperatuursete TSL kõverate lähendamisest saadud parameetrid, kus E on aktivatsioonienergia, s on sagedusfaktor ja  $T_{\max}$  on piigi maksimumi temperatuur.

Piik 1, proov	E (eV)	s (1/s)	$T_{\max}$ (K)
1	0.033	1.45	76
2	0.031	1.05	78
3	0.030	0.67	81

### 3.5. TSLi spektrid madalatel temperatuuridel

Käesoleva töö raames määrati erinevate proovide rekombinatsiooniluminestsentsi päritolu madalatemperatuurse ( $81\text{ K}$ ) piigi jaoks, (Joonis 15 a). Võrreldes rekombinatsiooniluminestsentsi korral saadud tulemusi katoodluminestsentsi tulemustega selgub, et  $\text{Mn}^{2+}$ iooni panus rekombinatsiooni protsessidesse madalal temperatuuril on oluliselt suurem kui omakiirgusel. Kõikide proovide TSL spektrites  $75\text{-}85\text{ K}$  piikides on  $2.04\text{ eV}$  kiirgusriba võrreldes kiirgusega ( $3.4\text{ eV}$ ) juures kordades intensiivsem. Välja arvatud monokristalne proov (Joonis 15 a, kõver 3), mille TSL spektris asuv  $3.5\text{ eV}$  omakiirgusega seotud riba on keraamilistest proovidest intensiivsem. Selline kiirgus võib olla seotud osalt omakiirgusega, osalt erinevate defektide poolt häiritud eksitonide kiirgusega.  $\text{Mn}^{2+}$  kiirgusega seotud riba on eksitonikiirgusest kaks korda intensiivsem. Seega saab öelda, et  $75\text{-}85\text{ K}$  juures



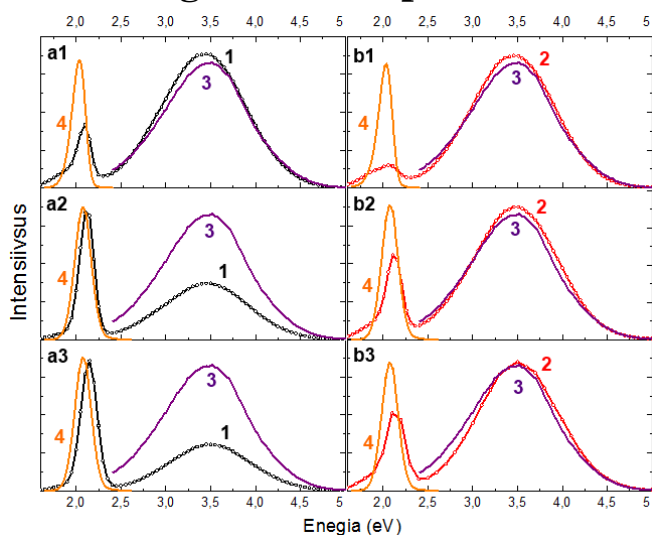
**Joonis 15.** TSL spektrid erinevatel temperatuuridel. a)  $75\text{-}85\text{ K}$ , (must joon) ühtlaselt jaotunud lisandiga proov, (punane joon, number 2) klasteriseerunud lisandiga proov, (roheline joon, number 3) LTB:Mn monokristall. b)  $205\text{-}215\text{ K}$ , must ja punane joon vastavalt ühtlase ja mitteühtlase lisandi jaotuse korral. c)  $310\text{-}320\text{ K}$  kummagi keraamilise proovi jaoks,  $342\text{-}352\text{ K}$  LTB:Mn monokristalli jaoks.

mõõdetud monokristalse ja keraamiliste proovide TSL spektrid on oma kujult sarnased, kuid  $Mn^{2+}$  kiirgus on intensiivsem. Järelikult on rekombinatsioonluminesentsi protsessides energia ülekanne  $Mn^{2+}$  ionidele tunduvalt efektiivsem kui otseergastamisel KL protsessides.

Keraamiliste proovide TSL kõverate 210 K piikidele mõõdetud spektraalne koostis on toodud joonisel 15b. Kõikidel proovidel 3.5 eV juures asuv eksitonkiirgus praktiliselt puudus või oli järgu võrra nõrgem ning  $Mn^{2+}$  kiirgus oli domineeriv. Keraamiliste proovide 310-320 K piigi ning monokristalse proovi 342-352 K piigi TSL spektrites (Joonis 15c) puudub 3.5 eV kiirgusriba täielikult ning domineerib  $Mn^{2+}$  2.04 eV kiirgus.

### 3.6. Katoodluminesentsi spektrid kõrgematel temperatuuridel

Kuna katoodluminesentsi spektrid ja rekombinatsioonluminesentsi spektrid erinesid madalatel temperatuuridel teineteisest olulisel määral, siis pakkus huvi katoodluminesentsi spektraalne koostis kõrgemate temperatuuride juures. Selleks mõõdeti KL spektrid samades temperatuurivahemikes, kus asusid keraamilistes proovides TSL kõverate



piigid 210 K ja 310 K piirkonnas. Ühtlase lisandijaotusega LTB katoodluminesentsi spektrite 210 K ja 310 K võrdlemisel optilisel ergastusel

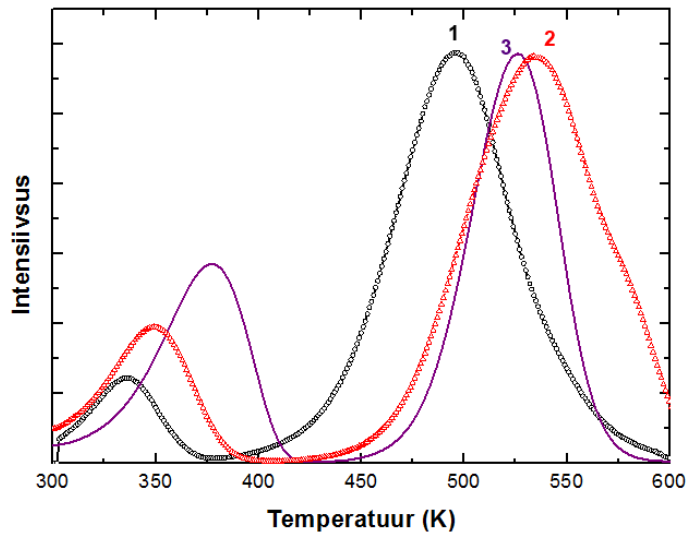
**Joonis 16.** Ühtlaselt (a) ja klastritega (b) lisandatud keraamiliste proovide katoodluminesents erinevate TSL maksimumide asukohas: 1 - 80 K, 2 - 210 K, 3 - 310 K. Spektrile on eraldi lisatud kiirgusribad 4 -  $Mn^{2+}$  (2.04 eV) ja 3 - omakiirgus (3.5 eV) lisandivabas kristallis.

mõõdetud spektritega (Joonis 16) selgus, et kõrgematel temperatuuridel on lisandikiirguse osatähtsus suurem kui madalatel temperatuuridel. Lisaks on lisandikiirgus intensiivsem kui eksitonkiirgus, kuid viimase panus on siiski märgatav. 210 K ja 310 K juures mõõdetud klasteriseeritud spektrite jaoks on olukord teine. Nende puhul on lisandikiirguse osatähtsus kasvanud, kuid ei ületa eksitonkiirgust 3.5 eV juures. See võib olla põhjustatud sellest, et ühtlaselt jaotunud mangaani ionidele on energia transport oluliselt efektiivsem kui klasteriseeritud proovide puhul

### 3.7. Kõrgtemperatuurne TSL

Kõrgtemperatuursete TSL kõverate saamiseks kiiritati proove röntgenkiirgusega (50 kV, 15 mA) doosiga 32 Gy/s/cm<sup>2</sup>. Kiiritamine toimus 295 K juures ning kuumutuskiirus TSL kõverate registreerimiseks oli 10 K/min. Ühtlase mangaani jaotusega LTB:Mn TSL kõver koosneb kahest piigist, millest madalamatemperatuurse maksimum asub 335 K juures ning dosimeetrilise piigi maksimum 497 K

juures (Joonis 17, kõver 1). Klasteriseeritud LTB:Mn kõvera (Joonis 17, kõver 2) korral on esimene ja teine keerulise kujuga piik nihkunud kõrgemate temperatuuride poole võrreldes ühtlase mangaani jaotusega keraamikaga ning piigid asuvad vastavalt 350 K ja 535 K juures. Monokristalse proovi korral (Joonis



17, kõver 3) asub esimene piik keraamilistest proovidest kõrgemal

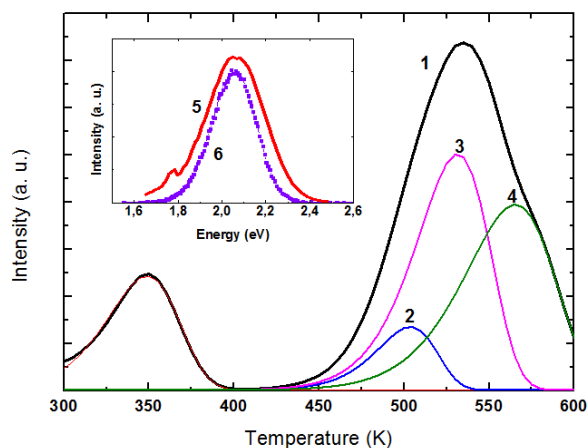
Joonis 17. Kõrgtemperatuurne TSL kõverad ühtlase Mn jaotusega (1) ja klastritega (2) tablettide ning Mn<sup>2+</sup> lisandiga kristalli jaoks (3).

temperatuuril 378 K juures. Dosimeetriline piik paikneb 526 K juures ning on keraamiliste proovide piikidest kitsam. Joonisel 17 näidatud TSL kõverad on normeeritud dosimeetrilise piigi intensiivsuse järgi, kuid tegelikult on kõrgtemperatuurne piik ühtlase Mn jaotusega proovides kordades intensiivsem kui teistes proovides. Jooniselt 17 võiks järeldada, et võrreldes dosimeetrilise piigiga on piirkonnas 300-400 K olevatest piikidest kõige intensiivsem kristalli piik ja kõige madalama intensiivsusega on ühtlase Mn jaotusega keraamika piik, kuid selle piigi kiire häbumise tõttu toatemperatuuril ei ole tema intensiivsus kindlalt kontrollitav ning selline järeldus oleks ennatlik.

Kuna TSL kõvera piigid, mis jäävad 300-400 K piirkonda, kaotavad kogu salvestatud doosi ööpäeva jooksul, siis ei saa neid kasutada dosimeetrias. Seetõttu ei analüüsitud neid piike matemaatiliste lähenduste abil. Erinevalt esimesest on teise, dosimeetrilise piigi salvestunud doosi võimalik mõõta kuid või isegi aastaid hiljem.

Klasteriseeritud proovi kõrgtemperatuurne piigi analüüsimisel üldise järgu matemaatilise lähendusega leitud aktivatsioonienergia (E), sagedusfaktor (s) ja piigi maksimumi asukoht (T<sub>max</sub>) on toodud Tabelis 2. TSL kõvera piik koosneb kolmest esimest järku piigist (Joonis 18, kõverad 2-4), mis viitab kolmele erinevale lõksustustsentrile. Leitud kolme piigi maksimumid

asuvad 503, 531 ja 565 K juures. Joonisel 18 toodud spektris on kõver 5 TSL piigi maksimumis mõõdetud spekter vahemikus 535-545 K. Kiirgusriba maksimum asub 2.04 eV juures. Võrdluseks on toodud sama proovi fotoluminestsentsi spekter toatemperatuuril (Joonis 18, kõver 6). Nende kahe spektri võrdlusest võib järeldada, et TSL pärineb eranditult  $Mn^{2+}$  ioonidelt [30].



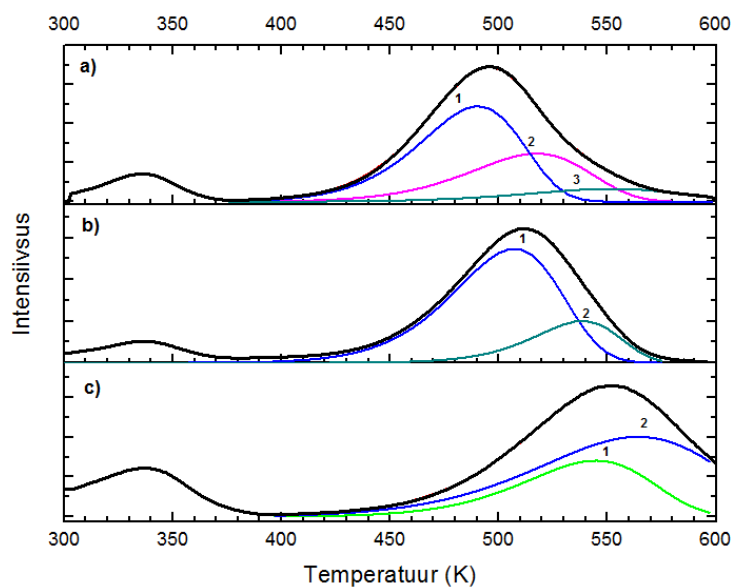
**Joonis 18.** Klasteriseeritud proovi TSL kõver ja selle arvatatud lähenduskõverad. Lisajoonisel TSL kõvera (1) spektraalne koostis (5) ning võrdluseks LTB:Mn  $Mn^{2+}$ iooni fotoluminestsents toatemperatuuril (6).

**Tabel 2.** Klasteriseerunud Mn jaotusega LTB proovi lähenduskõverate parameetrid, kus E on aktivatsioonienergia, s on sagedusfaktor, T<sub>max</sub> piigi maksimumi asukoht.

Piik	E (eV)	s (1/s)	T <sub>max</sub> (K)
2	1.202	$9.68 \cdot 10^9$	503
3	1.088	$1.54 \cdot 10^8$	531
4	1.003	$5.29 \cdot 10^6$	565

Ühtlase mangaani jaotusega proovi järjestikul kiiritamisel ja TSL kõverate mõõtmisel (kuumutamisel kuni 600 K vaakumis) ilmnes, et dosimeetiline piik nihkub iga järgneva korraga järjest kõrgema temperatuuri poole (Joonis 19). Antud proovi esimesel mõõtmisel asus kõrgtemperatuurne piik 497 K juures. Teisel ja kolmandal korral nihkus see vastavalt 512 K 552 K juurde. Pärast kolmandat TSL kõvera registreerimist samalt proovilt nihet enam ei täheldatud. Saadud kõveratele tehti sarnane lähendamine nagu klasteriseeritud proovide korral ning selle tulemusena saadi 497 K maksimumiga piigile 3 kiirgustsentrit (Joonis 19 a). Nende lähenduste maksimumid asuvad 490, 517 ja 551 K. Piikide jaoks, mis asusid 512 ja 552 K juures, leiti, et kumbki lahutub kaheks, millede maksimumid omakorda olid vastavalt 506 ja 538 K (Joonis 19 b) ning 544 ja 563 K (Joonis 19 c).

Sellise TSL kõverate nihkumise põhjuseks võivad olla muutused materjali kristallvõres. Arvatavasti toimub  $Mn^{2+}$  iooniga seotud tsentri modifikatsioon.



**Joonis 19.** Ühtlase Mn jaotusega proovi järjestikuste TSL kõverate mõõtmiste tulemus koos neile lisatud lähenduskõveratega.

**Tabel 3.** Ühtlase Mn jaotusega LTB keraamilise proovi lähendamisel saadud tulemused.

	<b>Kõver a1</b>	<b>Kõver a2</b>	<b>Kõver a3</b>	<b>Kõver b1</b>	<b>Kõver b2</b>	<b>Kõver c1</b>	<b>Kõver c2</b>
<b>E (eV)</b>	0.843	805	700	0.856	1.240	0.829	0.609
<b>s (1/s)</b>	$3.14 \cdot 10^6$	$4.08 \cdot 10^6$	$1.10 \cdot 10^4$	$2.09 \cdot 10^6$	$3.32 \cdot 10^9$	$2.54 \cdot 10^5$	$1.04 \cdot 10^4$
<b>T<sub>max</sub> (K)</b>	490	517	551	506	538	544	563

## 4. Tulemuste analüüs

Antud magistritöö käigus uuriti mangaaniga lisandatud liitium tetraboraadi keraamilisi proove. Mõõtmised viidi läbi erinevate spektroskoopiliste seadmetega, mis võimaldavad uurida materjalis toimuvaid ergastus- ja relaxeerumisprotsesse ning nende seotust materjalis esinevate lisanditega.

Proovide nii optilise kui ka elektronidega ergastusega spektrite mõõtmisel saadi kinnitust põhiteadmistele materjali kiirgus- ja ergastusprotsesside kohta. Eksperimentaalselt leiti, kui palju erineb mangaaniga erinevalt lisandatud keraamiliste proovide tulemus monokristalsest proovist. Monokristalse ja keraamiliste LTB:Mn proovide jaoks mõõdeti kiirgusspektrid, ergastusspektrid mõõdeti VUV piirkonnas. Leiti, et kõikides proovides on ergastusspekter esindatud kahe ribaga, 7 ja 7.5 eV juures. Monokristalse proovi korral olid mõlema riba intensiivsused peaaegu võrdsed. Keraamiliste proovide korral oli mõõdetud spekter laiem kui monokristalsel ning kõige lühilainelisem, 7.5 eV riba oli moonutatud ja maha surutud. Kiirgusspektrite uurimiseks kasutati footoneid energiatega 6-8 eV ning leiti, et kõikidel juhtudel vastab ergastusele kiirgusriba 2.04 eV juures. Seda riba saab seostada  $Mn^{2+}$  iooni ( ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$ ) üleminekutega [25]. LTB:Mn proovide jaoks mõõdetud kiirgusspekter on kõikide proovide puhul ühesugune (Joonis 12 kõver 1). Sama kiirgus registreeriti omakiirguse kõrval ka katoodluminesentsis, mis võimaldab teha järeldusi võimalike termostimuleeritud luminesentsi mehhanismide kohta erinevatel temperatuuridel. Seega võib järeldada, et uuritavates keraamilistes proovides on kiirgajaks sama valentsiseisundiga ioon ( $Mn^{2+}$ ), mille asukoht keraamikates varieerub mõnevõrra, kutsudes esile ergastusspektri laienemist.

Madalatemperatuursete katoodluminesentsi spektrite võrdlemisel optiliselt ergastatud kiirgusspektritega selgus, et  $Mn^{2+}$  kiirgus pole intensiivne ning domineerivaks on kiirgus 3.4 eV juures. Viimast ei saa lugeda puhtalt autolokaliseerunud eksitoni kiirguseks, mille riba maksimum asub 3.65 eV juures, vaid pigem lisandi või defekti häiritud eksitoni kiirguseks.

$Mn^{2+}$  iooni ja põhikiirguse spektraalne asukoht jääb samaks erinevate proovide (keraamika ja monokristall) kui ka erinevate ergastusallikate puhul. Küll aga muutub spektrites erinevatel temperatuuridel kiirgusribade suhteline intensiivsus. Krüotemperatuuridel otseergastuse korral on materjali omakiirgus suhteliselt intensiivne, ent energia transport lisandatud mangaani pole efektiivne. Kõrgematel temperatuuridel suureneb  $Mn^{2+}$  kiirguse osakaal, mis näitab laengute liikumist lisandioonini. Kuigi mõlemas keraamilises proovis on sama palju mangaani, siis lisandioonide erineva jaotuse tõttu on proovide madalatemperatuursete katoodluminesentsi spektrid erinevad. Proov, kus mangaan on ühtlaselt jaotunud, on  $Mn^{2+}$  iooni kiirguse osakaal

suurem põhikiirgusest. Klasteriseeritud proovi puhul suureneb küll temperatuuri tõusuga mangaani kiirguse intensiivsus, kuid ei ületa põhikiirgust. Sellest võib järeldada, et energia transport mangaani ioonini on ühtlase jaotuse korral efektiivsem. Klasteriseeritud proovis võib lokaalselt tekkida optimaalsest Mn kontsentratsioonist kõrvalekalle (kas siis väiksem või suurem Mn ionide kontsentratsioon), mis viib mittekiirgusliku relakseerumise osakaalu suurenemiseni. Joonise 13 põhjal võib öelda, et keraamiliste proovidega võrreldes on kristalli puhul energia transport elektronidega otseergastamisel lisandi ioonini väga kehv.

Mangaaniga lisandatud LTB keraamiliste ja monokristalse proovi jaoks mõõdeti TSL kõverad laias temperatuuride vahemikus, 5-600 K. Leiti piigid, mis jagunevad kahte gruppi, millest madalatemperatuurised asuvad 70-85 K juures, ainult keraamilistel proovidel esinenud lisapiik 200 K juures ning kõrgtemperatuurised 300-560 K juures. On selgitatud, et 200 K juures asuv piik kuulub seni tuvastama defektidele ning sõltub tugevalt proovide valmistusmeetodist. Piigi jaoks 70-85 K vahemikus leiti matemaatilist lähendust kasutades järgmised parameetrid: aktivatsiooni energia, sagedusfaktor ja piikide maksimumide asukohad (Tabel 1). Saadud tulemused on lähedased teineteisele ning selle piigi asukoht ei sõltu lisandist. Kõik see lubab oletada, et nende piikide eest vastutavad laengukandjad, mis vabanevad lähedase struktuuriga lõksustustsentritelt. Selleks tsentriks võib olla kas iselõksustunud auk või liitiumi vakantsi kõrval lokaliseerunud auk. Lokaliseerunud augu olemasolu 90 K juures on eelnevalt registreeritud EPR meetodiga [38]. Äärmiselt madal kristallvõre sümmeetria (C1) raskendab vakantsi häiritud ja häirimata aukude eristamist. Lisaks on näidatud [13], et liitiumi positsioon võres on stabiilne, kuid Li asub võresõlmest väljas kuni temperatuurini 70 K, millest alates hakkab liitium võres liikuma. Seega võib oletada, et  $\text{Li}^+$  ioon liigub võresõlme tagasi, vabastades sellega Li vakantsi kõrval lõksustunud augu, mis omakorda rekombineerub lähedal lõksustunud elektroniga. See, et tegemist on augu vabastamisega ebatüüpilises iooniliikumise protsessis, võib seletada ka protsessi ebatavaliselt madala arvatud sagedusfaktoriga Rekombinatsioon elektroniga toimub enamasti võresõlmedes, mida häirivad defektid või lisand. Sellepärast on TSL spektrites 70-85 K näha eksitonkiirgust 3.4 eV juures, kuid mitte 3.65 eV juures nagu puhta kristalli kiirgusspektris. Kuigi elektronlõksu asukoht puhtas kristallis pole täpselt teada, siis Mn lisandatud proovide korral ollakse seisukohal, et laenukandjad on lõksustunud  $\text{Mn}^{2+}$  iooni juures, mis asendab monovalentse  $\text{Li}^+$ . Mangaani ioon, mis asendab kolmevalentset boori, lõhkudes selliselt kovalentset hapniku sidet, on võimeline väga efektiivselt haarama auke [30]. Need tsentrid mängivad arvatavasti olulist rolli dosimeetrilise TSL piigi eest vastutavates protsessides.

Dosimeetriline piik 500 K piirkonnas tõi kahe keraamilise proovi vahel välja rohkem erinevusi. Klasteriseeritud proovi TSL kõvera piik asub kõrgemal temperatuuril ning on laiem kui ühtlase Mn jaotusega proovil. Piigi spektraalse koostise uurimine tõi välja, et selle piigi tingib eranditult  $Mn^{2+}$  iooni elektronüleminekud ning LTB põhikiirgus selles puudub. Klasteriseeritud proovi laiem TSL piik võib viidata sellele, et selles materjalis esineb keerukama struktuuri tõttu rohkem erinevaid lõksustustsentreid ja laenguülekande mehhanismid võivad olla keerulisemad. Kummagi proovi kiirgustele matemaatiliste lähenduskõverate arvutamisel selgus mitme väiksema ning küllaltki erinevate parameetritega piigi olemasolu. Varem näidati [30], et dosimeetrilise piigi eest vastutab aukprotsess, kus auk vabaneb katkenud kovalentssidemega hapnikult, mis asub boori asendanud  $Mn^{2+}$  iooni kõrval. Võib oletada, et keraamilistes proovides on mitmeid selliseid tsentreid, mis erinevad veidi detailstruktuuri poolest (erinevatel hapniku positsioonidel lõksustund auk, teise boori asendanud  $Mn^{2+}$  iooni olemasolu naabersõlmes, või struktuuri defektide mõju). See seletab TSL piikide mitteelementaarset kuju. Vabanenud auk rekombineerib elektroniga, mis on lõksustunud  $Li^+$  iooni asendava  $Mn^{2+}$  iooni kõrval. Rekombinatsiooni energia kandub täielikult  $Mn^{2+}$  ioonile, mis seletab fakti, et TSL spektri kuju langeb täielikult kokku optiliselt ergastatud  $Mn^{2+}$  tsentri kiirgusega.

Sellel lõigu kõige olulisemaks tulemuseks peetakse seda, et ühtlase Mn jaotusega keraamiliste proovide TSL on kordades intensiivsem, kui klasteriseerunud mangaaniga keraamikates.

Magistri töö kõige paljulubavam tulemus seisneb selles, et ühtlase Mn jaotusega proovides on energia ülekande  $Mn^{2+}$  ioonidele efektiivsem ka madalatel temperatuuridel ja dosimeetriline piik on 2-4 korda intensiivsem kui klasteriseerunud Mn-ga proovides. See lubab tulevikus välja töötada dosimeetreid, mis on ioniseeriva kiirguse suhtes tundlikumad ja mille koste sõltuvus kiiritusdoosist on lineaarne laiemas dooside skaalas. Paraku praeguses staadiumis muutub veel dosimeetriliselt aktiivsete tsentrite jaotus keraamikate korduval kiiritusel, mis tingib dosimeetrilise piigi nihet ja integraalse intensiivsuse muutumist.

## Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti, kas on võimalik sünteesida keraamilisi LTB:Mn proove millede rekombinatsioonluminesentsi omadused sarnaneksid monokristalsetele proovidele ning kas erinevalt sünteesitud keraamiliste proovide korral vastutavad energia ülekandemehhanismide eest sarnased protsessid, mis kristalsete proovide korral. Energia ülekande protsesse ja laengukandjate lõksustumist uuriti temperatuurivahemikus 5.2–600 K kolme proovi tüübi puhul: kristallis, ühtlase mangaani jaotusega keraamikas, ning klasteriseeritud mangaaniga keraamikas. Elektronkimbuga või röntgenkiirgusega kiiritatud proove uuriti termostimuleeritud luminesentsi ja katoodluminesentsi meetoditel. Rekombinatsioonitsentrite identifitseerimiseks võrreldi TSL omadusi proovide optilisel ergastusel saadud tulemustega.

Optilisel ergastusel madalal temperatuuril (9 K) selgitati keraamiliste proovide lisandikiirguse päritolu. Erinevalt sünteesitud proovide jaoks mõõdeti ergastusspektrid VUV piirkonnas ning leiti, et nii monokristalsel kui ka keraamilistel proovidel esines kaks ergastusriba: 7 ja 7.5 eV juures. Neile ribadele vastab kiirgus 2.04 eV juures, mis pärineb  $Mn^{2+}$  ioonidest.

Madalatemperatuursete katoodluminesentsi spektrite uurimisel näidati, et otseergastusel 5 K juures on domineerivaks kiirguseks lisandi poolt häiritud eksitonide kiirgus 3.4 eV juures. Keraamiliste proovide puhul sõltub energia ülekande protsess lisandile tugevalt sünteesimeetodist. Proovides, milledes Mn on ühtlaselt jaotunud, on energia ülekanne lisandile efektiivsem.

Näidati, et kiiritatud LTB:Mn TSL kõverates esineb kaks piikide gruppi: üks temperatuuride vahemikus 70-85 K ja teine 300-560 K. Madalatemperatuurse piigi spektraalse koosseisu uurimise põhjal seostati seda  $Li^+$  vakantsi kõrval lokaliseerunud augu vabastamisele järgneva rekombinatsiooniga elektroni haardetsentri lähedal. TSL spektris domineerib häiritud eksitoni kiirgus. Augu vabastamine on tõenäoliselt seotud algselt võresõlmevälise  $Li^+$ iooni pöördumisega võresõlme temperatuuridel üle 70 K. Näidati, et kõrgtemperatuursetes piikides domineerib lisandikiirgus ning et rekombinatsioon toimub Mn tsentritel. Dosimeetrilised TSL piigid on mitteelementaarsed ning kõige intensiivsemad on nad ühtlase mangaani jaotusega keraamikas. See annab lootust välja töötada dosimeetreid, mis on ioniseeriva kiirguse suhtes tundlikumad ja mille koste sõltuvus kiiritusdoosi on lineaarne laiemas dooside skaalas. Tuvastati, et ühtlase mangaani jaotusega proovis toimuvad korduskiiritamisel pöördumatud struktuurimuutused, mis rikuvad neeldunud doosi väljalugemise korduvust.

## **Tänuavaldused**

Soovin avaldada tänu Eduard Feldbachile igakülgse abi eest katoodluminesentsi seadmel eksperimentide läbiviimisel ning Aivar Tarret igakülgse abi eest röntgenfluorestsents spektroskoopia seadmel mõõtmise läbiviimise eest.

Kõige suuremad tänusoovid lähevad minu juhendajatele Vitali Nagirnõile ja Ivo Rometile, kes leidsid minu jaoks alati aega.

## Kasutatud kirjandus

- [1] F. H. Attix *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry* (Wiley, 1986).
- [2] A. F. McKinlay *Thermoluminescence dosimetry* (Taylor & Francis, 1981).
- [3] E. Pekpak, A. Yilmaz, G. Özbayoglu, „An Overview on Preparation and TL Characterization of Lithium Borates for Dosimetric Use“ *The Open Mineral Processing Journal*, 3, 14-24, 2010.
- [4] <http://na.industrial.panasonic.com/products/hvacr-appliance-devices/radiation-measurement-systems/dosimeters>
- [5] A. C. Fernandes, M. Osvay, J. P. Santos, V. Holovey, M. Ignatovych „TL properties of newly developed lithium tetraborate single crystals“ *Radiation Measurements*, 43, 476 – 479, 2008.
- [6] M. Moscovitch, T. J. St. John, J. R. Cassata, P. K. Blake, J. E. Rotunda, M. Ramlo, K. J. Velbeck, L. Z. Luo „The application of LiF:Mg,Cu,P to large scale personnel dosimetry: current status and future directions“ *Radiat. Prot. Dosim.*, 119, 248 – 254, 2006.
- [7] J. Krogh-Moe „The Crystal Structure of Lithium Diborate,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ “ *Acta Cryst.*, 15, 190-193, 1962.
- [8] A. T. Brant, B. E. Kananan, M. K. Murari, J. W. McClory, J. C. Petrosky, V. T. Adamiv, Ya. V. Burak, P. A. Dowben, L. E. Halliburton „Electron and hole traps in Ag-doped lithium tetraborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) crystals“ *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 110, 093719, 2011.
- [9] N. Sennova, R. S. Bubnova, G. Cordier, B. Albert, S. K. Filatov, L. Isaenko “ Temperature-dependent Changes of the Crystal Structure of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “ *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634, 2601-2607, 2008.
- [10] T. D. Kelly, L. Kong, D. A. Buchanan, A. T. Brant, J. C. Petrosky, J. W. McClory, V. T. Adamiv, Y. V. Burak, P. A. Dowben „EXAFS and EPR analysis of the local structure of Mn-doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “ *Phys. Status Solidi B* 250, No. 7, 1376–1383, 2013.
- [11] Shi Ji Fan „PROPERTIES, PRODUCTION AND APPLICATION OF NEW PIEZOELECTRIC CRYSTAL LITHIUM TETRABORATE  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “ *Frequency Control Symposium*, 1993. 47th., *Proceedings of the 1993 IEEE International*, 353-358, 1993.
- [12] I. N. Ogorodnikov, V. Yu. Yakovlev, A. V. Kruzhalov, L. I. Isaenko „Transient Optical Absorption and Luminescence in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Lithium Tetraborate“ *Physics of the Solid State*, 44, No. 6, pp. 1085–1092, 2002.
- [13] A. Senyshyn, B. Schwarz, T. Lorenz, V. T. Adamiv, Ya. V. Burak, J. Banys, R. Grigalaitis, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, H. Fuess „Low-temperature crystal structure, specific heat, and dielectric properties of lithium tetraborate  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “ *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 108, 093524, 2010.
- [14] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi „Growth and ultraviolet application of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> lasers“ *Appl. Phys. Lett.* 70, 3492-3494, 1997.
- [15] Lu Wang, Wai-Ning Mei, Peter A Dowben „The surface states of lithium tetraborate“ *J. Phys.: Condens. Matter* 25, 2013.
- [16] Mazharul M. Islam, Volodymyr V. Maslyuk, Thomas Bredow, Christian Minot „Structural and Electronic Properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “ *J. Phys. Chem. B*, 109, 13597 – 13604, 2005.
- [17] V. Petrov, R. Komatsu, T. Sugawara „Temperature tuned noncritical phasematching in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  for generation of CW laser radiation at 244nm“ *ELECTRONICS LETTERS*, No. 9, 35, 721-722, 1999.
- [18] A. Senyshyn, H. Boysen, R. Niewa, J. Banys, M. Kinka, Ya Burak, V. Adamiv, F. Izumi, I. Chumak, H. Fuess „High-temperature properties of lithium tetraborate  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 2012.
- [19] D. Wooten, I. Ketsman, J. Xiao, Ya.B. Losovyj, J. Petrosky, J. McClory, Ya.V. Burak, V.T. Adamiv, J.M. Brown, P.A. Dowben „The electronic structure of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (110) and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (100)“ *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 52, 2010.
- [20] Sangeeta , K. Chennakesavulu, D.G. Desai, S.C. Sabharwal, Mary Alex, M.D. Ghodgaonkar „Neutron flux measurements with a  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystal“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 571, 699–703, 2007.
- [21] M. Ishii, Y. Kuwano, S. Asaba, T. Asai, M. Kawamura, N. Senguttuvan, T. Hayashi, M. Koboyashi, M. Nikl, S. Hosoya, K. Sakai, T. Adachi, T. Oku, H.M. Shimizu „Luminescence of doped lithium tetraborate single crystals and glass“ *Radiation Measurements*, 38, 571-574, 2004.
- [22] C. Furetta, M. Prokic, R. Salamon, V. Prokic, G. Kitis „Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate“ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A 456, 411-417, 2001.
- [23] M. Danilkin, I. Jaek, M. Kerikmäe, A. Lust, H. Mändar, L. Pung, A. Ratas, V. Seeman, S. Klimonsky, V. Kuznetsov „Storage mechanism and OSL-readout possibility of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$  (TLD-800)“ *Radiation Measurements*, 45, 562–565, 2010.
- [24] Arno Ratas, Mikhail Danilkin, Mihkel Kerikmäe, Aime Lust, Hugo Mändar, Viktor Seeman, Georg Slavin, „ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$  for dosimetry applications: traps and mechanisms“ *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 61, 4, 279-295, 2012.
- [25] Magdalyna Ignatovych, Mauro Fasoli, Andra’s Kelemen „Thermoluminescence study of Cu, Ag and Mn doped lithium tetraborate single crystals and glasses“ *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1528-1532, 2012.

- [26] S. Kar, C. Debnath, S. Verma, V.P. Dhamgaye, G.S. Lodha, K.S. Bartwal „Thermoluminescence studies on single crystal, polycrystalline and glass lithium tetraborate samples irradiated by X-rays from Indus-2“ *Physica, B*, 456, 1-4, 2015.
- [27] S. Kar, L.A. Joseph, C. Debnath, S. Verma, V.P. Dhamgaye, G.S. Lodha, K.S. Bartwal „New scheme for dual readout of dose in polycrystalline  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  irradiated with synchrotron X-rays from Indus-2“ *Radiation Measurements*, 67, 55-58, 2014.
- [28] E. Ekdal, T. Karalı, A. Kelemen, M. Ignatovych, V. Holovey, C. Harmansah „Thermoluminescence characteristics of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal dosimeters doped with Mn“ *Radiation Physics and Chemistry*, 96, 201-204, 2014.
- [29] V.M. Holovey, V.I. Lyamayeve, M.M. Birov, P.P. Puga, A.M. Solomon „Dopant concentration dependence of thermostimulated luminescence in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$  single crystals“ *Functional materials*, 12, 2, 2005.
- [30] V. Nagirnyi, E. Aleksanyan, G. Corradi, M. Danilkin, E. Feldbach, M. Kerikmäe, A. Kotlov, A. Lust, K. Polgár, A. Ratas, I. Romet, V. Seeman „Recombination luminescence in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  doped with manganese and copper“ *Radiation Measurements*, 56, 192-195, 2013.
- [31] V. Emir Kafadar, R. Güler Yildirim, H. Zebari, D. Zebari „Investigation of thermoluminescence characteristics of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$  (TLD-800)“ *Thermochimica Acta*, 575, 300-304, 2014.
- [32] D. Podgorska, S.M. Kaczmarek, W. Drozdowski, M. Berkowski, A. Worsztynowicz „Growth and Optical Properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Single Crystals Pure and Doped with Yb, Co and Mn Ions for Nonlinear Applications“ *ACTA PHYSICA POLONICA, A*, 107, 507-518, 2005.
- [33] G. Corradi, V. Nagirnyi, A. Kotlov, A. Watterich, M. Kirm, K. Polgár, A. Hofstaetter, M. Meyer „Investigation of Cu-doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals by electron paramagnetic resonance and time-resolved optical spectroscopy“ *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 2008.
- [34] I. Romet, E. Aleksanyan, M.G. Brik, G. Corradi, A. Kotlov, V. Nagirnyi, K. Polgár, Artikkel avaldamisel.
- [35] M. Ignatovych, V. Holovey, T. Vidoczy, P. Baranyai, A. Kelemen „Spectral study on manganese- and silver-doped lithium tetraborate phosphors“ *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1527-1530, 2007.
- [36] G.D. Patra, Mohit Tyagi, D.G. Desai, Babita Tiwari, Shashwati Sen, S.C. Gadkari „Photo-luminescence properties of Cu and Ag doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals at low temperatures“ *Journal of Luminescence*, 132, 1101-1105, 2012.
- [37] O. Annalakshmi, M.T. Jose, G. Amarendra „Dosimetric characteristics of manganese doped lithium tetraborate - An improved TL phosphor“ *Radiation Measurements* 46, 669-675, 2011.
- [38] M. W. Swinney, J. W. McClory, J. C. Petrosky, Shan Yang, A. T. Brant, V. T. Adamiv, Ya. V. Burak, P. A. Dowben, L. E. Halliburton „Identification of electron and hole traps in lithium tetraborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) crystals: Oxygen vacancies and lithium vacancies“ *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 107, 113715, 2010.
- [39] T. Balasubramanian, B.N. Jensen, S. Urpelainen, B. Sommarin, U. Johansson, M. Huttula, R. Sankari, E. Nömmiste, S. Aksela, H. Aksela, R. Nyholm „The Normal Incidence Monochromator Beamline I3 on MAX III“ *AIP Conference Proceedings*, 1234, 661, 2010.
- [40] V. Kiisk „DECONVOLUTION AND SIMULATION OF THERMOLUMINESCENCE GLOW CURVES WITH MATHCAD“ *Radiation Protection Dosimetry*, 156, 3, 261-267, 2013.
- [41] G. Kitis, J. M. Gomez-Ros, J. W. N. Tuyn „Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, 2636-2641, 1998.
- [42] I. Romet „Eksiton- ja lisandikiirgus kiiritatud  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  kristallide rekombinatsioonluminesentsis“ magistritöö, Tartu, 2011.

# **Spectroscopic study of recombination luminescence in manganese doped lithium tetraborate**

## **Summary**

The possibility of synthesizing manganese doped lithium tetraborate (LTB:Mn) ceramic materials which have properties similar to those of LTB:Mn single crystals was studied in this work. The main goal was to find out if LTB:Mn doped with different methods have the identical charge transfer mechanisms as in single crystals. Energy transfer processes and trapping of charge carriers was studied in wide temperature range 5.2-600 K in different samples: LTB ceramic with even distribution of Mn, LTB ceramic with clustered Mn and LTB:Mn single crystal. Thermally stimulated luminescence (TSL) and cathodoluminescence was studied in samples irradiated with X-rays and electron beams. In order to identify recombination centres, TSL spectra were compared to those measured under optical excitation.

The emission spectra, measured under optical excitation at 9 K, were peaking at 2.04 eV, which allowed us to connect these to  $\text{Mn}^{2+}$  ions. The excitation spectra measured in VUV region for all the samples demonstrated two excitation bands at 7 and 7.5 eV.

The cathodoluminescence spectra measured at 5 K showed that the emission at 3.4 eV which belongs to perturbed excitons dominates of the spectrum at low temperatures. Energy transfer processes to dopants were shown to depend on ceramics synthesis methods. Samples that have evenly distributed Mn ions display more efficient charge transfer to dopant than in ceramics with clustered Mn ions.

It was shown that LTB:Mn TSL curves had two sets of peaks: one in temperature region at 70-85 K and the other in high-temperature region at 300-560 K. The low-temperature peaks were shown to be caused by the release of a hole located near  $\text{Li}^+$  vacancy and its following recombination with an electron trapped at a neighboring site. Low-temperature TSL spectra are dominated by the emission of perturbed excitons. The release of a hole is probably connected with the  $\text{Li}^+$  ion that occupies initially an off-centre position, but returns back above 70 K. It was shown that high-temperature TSL peaks are dominated by the emission from dopant and that recombination takes place at  $\text{Mn}^{2+}$  centres. Dosimetric peaks are non-elementary, being the most intensive in samples with evenly distributed Mn. This indicates that it may be possible to produce dosimeters that are more sensitive to ionizing radiation and have a linear dose response in a wider dose range. Unfortunately, the samples with evenly

distributed Mn show changes in structure after repeated irradiation and heating, which makes makes the readouts poorly reproducible.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ryan Saar

*(autori nimi)*

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**Mangaaniga lisandatud liitiumtetraboraadi rekombinatsioonluminestsentsi uurimine spektroskoopilistemetoditega,**

*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendajad on Vitali Nagirnõi ja Ivo Romet,

*(juhendaja nimi)*

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **27.05.2015**