

Tartu Ülikool  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Füüsika

**Magistritöö**

# Madalatemperatuuriline hapnikusensor $\text{TiO}_2$ baasil

Autor: Marko Eltermann  
Juhendaja: PhD Sven Lange

Tartu 2014

# 1 Sisukord

1	Sisukord.....	2
2	Sissejuhatus .....	4
3	Ülevaade valdkonnast .....	5
3.1	Olulised gaasisensorika arengusuunad .....	5
3.2	Juhtivuslikud pooljuhtsensorid .....	6
3.3	Optilised pooljuhtsensorid .....	8
3.4	Ülesande püstitus .....	10
4	Eksperiment.....	11
4.1	Katseobjekti valmistamine .....	11
4.1.1	Katsematerjali valmistamine sool-geel meetodil .....	11
4.1.2	Katseobjekti valmistamine sool-geel pulbrist .....	12
4.2	Eksperimendiseadmete kirjeldus .....	13
4.2.1	Krüostaat .....	13
4.2.2	Ergastusspektri mõõteskeem .....	13
4.2.3	Sensorika mõõteskeem .....	13
4.2.4	Raman spektri mõõteseade .....	13
5	Tulemused ja analüüs .....	14
5.1	Katseobjekti karakteriseerimine .....	14
5.1.1	Kristallstruktuur .....	14
5.1.2	Ergastusspekter.....	15
5.1.3	Kiirgusspekter .....	16
5.1.4	Kiirgusspektri kuju sõltuvus ergastuse intensiivsusest .....	17
5.2	Gaasitundlikkus .....	18
5.3	Võimalik sensori toimemehhanism .....	22
6	Kokkuvõte .....	24
7	Summary .....	25

8	Tänuavaldused.....	26
9	Kasutatud kirjandus.....	27

## 2 Sissejuhatus

Gaasisensorite arengu üheks oluliseks mõjutajaks on viimasel kümnendil oluliselt hoogustunud mobiilsete seadmete kasutuselevõtt. Autonoomsetes rakendustes on paljulubavad metalloksiididel põhinevad pooljuhtsensorid, kus sensori kosteks on selle elektriline juhtivus. Kuigi esimesed pooljuhtgaasisensorid töötati välja juba 1960-ndatel aastatel ja teoreetiliselt leidub spetsiifilisi sensormaterjale pea kõigi inimtegevuse jaoks oluliste keskkonnas levivate gaaside detekteerimiseks, on kasvavad nõuded efektiivsusele oluliseks väljakutseks antud sensoritüübi edasiseks täiendamiseks. Kuna mobiilsed seadmed on alati piiratud energia- varuga, peavad uudsed sensorid võimaldama tööd madalatel töötemperatuuridel ning samuti peab lihtsustuma sensormaterjalide disain. Samal ajal on oluline säilitada olulised detektsiooniparameetrid, nagu selektiivsus ning tundlikkus. Näitena aktuaalsetest rakendustest, kus antud tingimused piiravad sensori ehitust, on näiteks mobiilsed, laia spektriga elektroonilised „ninad“ (inglise keeles *electronic nose*) või populaarsust koguvad hajutatud minisensorite raadiovõrgud.

Enamus täna tööstuslikult toodetavatest pooljuhtsensoritest vajavad vähemalt lühiajalist töökeha kuumutamist üle 200 °C. Ilmselgelt toob see kaasa märkimisväärse energiakulu. Toatemperatuuril või selle lähedal (< 50 °C) muutuvad juhtivuslike pooljuhtsensorite omadused. Olulise probleemina võib välja tuua sensori suure reaktsiooni- ja taastumisaja.

Üheks võimaluseks pooljuhtsensorite omaduste parandamiseks madalatel temperatuuridel on mõjutada sensori pinnakeemiat optilise ergastusega. Optilise ergastuse mõju on vähe uuritud ning keeruka pinnakeemia tõttu pole selget teooriat, mis selgitaks optilise ergastuse rolli sensormaterjali detekteerimismehhanismile.

Eelnevast ajendatult on käesoleva magistritöö eesmärgiks seatud optilise ergastuse mõju uurimine metalloksiidse sensori gaasikostele madalatel temperatuuridel (< 50 °C), mille koste väljendub samuti optiliselt – gaasikeskkonna muutused moduleerivad fotoluminestsents-signaali intensiivsust. Töökehaks on valitud sool-geel meetodil valmistatud nanokristalliline  $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , mille nii luminesentsi mehhanismid [14] kui ka kvalitatiivne gaasitundlikkus on eelnevalt näidatud [13]. Mõõtmistulemuste põhjal antakse hinnang, milline on madala temperatuuri ja optilise ergastuse mõju materjali sensoromadustele ja hinnatakse antud materjali rakendatavust.

## **3 Ülevaade valdkonnast**

### **3.1 Olulised gaasisensorika arengusuunad**

Olulised arengusuunad viimaste kümnendite tehnoloogia arengus on seadmete mõõtmete vähenemine, energiatarbe kahanemine ja mobiilsus. See puudutab ka gaaside sensoorikat. Väikeste ja ökonoomsete sensorite väljatöötamine võimaldab laiendada sensorite kasutust odavates personaalsetes seadmetes ja sensorvõrkudes.

Personaalsetes seadmetes omab perspektiivi elektrooniline nina. Elektrooniline nina on seade, mis suudab sarnaselt inimese ninale detekteerida paljusid erinevaid gaasilisi ühendeid – ehk tunda lõhna. Elektrooniline nina koosneb mitmest erinevast mitteselektiivsest gaasisensorist. Et sensorid on erinevad, on nende koste erinevatele gaasidele erinev. Igale gaasile vastab talle omane kostete komplekt. Selle tulemusel on elektrooniline nina suuteline eristama paljusid erinevaid ühendeid. See muudab elektroonilise nina väga paindlikuks mõõteseadmeks, sest enam ei ole iga huvi pakkuva gaasi jaoks vaja eraldi sensorit. Lisaks saab lahenduse sensorite mitteselektiivsuse probleem. Elektrooniline nina on oluline olukordades, kus traditsioonilisemad gaaside analüüsi meetodid, nagu näiteks mass-spektromeetria, ei ole saadaval – ennekõike mobiilsetes rakendustes.

Sensorvõrk on väikeste sensorite kogum, mis mingile alale laiali paigutatuna võimaldavad seda monitoorida. Sensorvõrgu elemendid võiksid ideaalis olla autonoomsed – energiat saadakse näiteks päikeseenergiast ja mõõteinfo edastamine käib raadiolainete teel.

Nii sensorvõrkude kui elektroonilise nina puhul on selge, et eelistatud on väikesed madala energiatarbega odavad sensorelemendid.

### 3.2 Juhtivuslikud pooljuhtsensorid

Algselt 1960-ndatel väljatöötatud ja tänapäevaks laialdast rakendust leidnud pooljuhtmaterjalidel põhinevad gaasisensorid pakuvad nii akadeemilises kui rakenduslikus arendustöös jätkuvalt suurt huvi. Selle põhjuseks on kasvav vajadus töötada välja väiksemaid, odavamaid ja energiasäästlikumaid gaaside detekteerimise viise. Pooljuhtsensoritel on mitmed head omadused: nad on odavad, väikesed, tundlikud, stabiilsed ja vajavad vähe hooldust [7]. Oluline kitsaskoht on kõrge töötemperatuur.

Pooljuhtsensorites on mõõdetavaks kostesignaaliks elektrilise takistuse muutused. Antud kostemehhanism põhineb pöörduval gaasilise hapniku molekulide reaktsioonil materjali pinnaga, mille tulemusel tekivad pinnale hapniku adsorbaadid. Tekkida võivad nelja tüüpi hapniku adsorbaadid, mis lõksustavad juhtivustsooni elektrone aine pinnale:  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ . Adsorbaatide proportsioon sõltub töötemperatuurist. Kõrgematel temperatuuridel ( $> 400\text{ }^\circ\text{C}$  [12]) esinevad peamiselt atomaarsed adsorbaadid, madalamatel temperatuuridel molekulaarsed. Negatiivse laenguga adsorbaatide tõttu tekib kristalliidi pinnale negatiivne pinnalaeng ja kristalliidi pinna lähedusse elektronidest vaesunud positiivse laenguga ala. Vabade elektronide kontsentratsioon kristalliidis kahaneb ja seeläbi ka elektri juhtivus. Pinnale tekkinud barjääri tõttu raskeneb polükristallilises materjalis ka laengukandjate kristalliitidevaheline migratsioon, mis samuti vähendab juhtivust. Seega võib öelda, et pooljuhtmaterjali takistus sõltub otseselt adsorbeerunud hapniku hulgast, mis omakorda on ilmselt sõltuvuses hapniku osarõhust keskkonnas. Kuna hapniku adsorbaadid võivad lisaks reageerida gaasikeskkonnas olevate redutseerivate ühenditega, sõltub pooljuhtsensori juhtivus ka paljude redutseerivate ühendite olemasolust ümbritsevas õhukeskkonnas [26], võimaldades pooljuhtmaterjalide baasil luua väga erinevatele ühenditele tundlikke sensoreid. Levinud pooljuhtsensori materjalid on  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  [6][7].

Juhtivuslike pooljuhtsensorite töötemperatuur jääb tüüpiliselt vahemikku  $200\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$ . Sellel on mitmed põhjused. Esiteks, sõltuvalt mõõdetavast gaasist on igal sensoril mingi optimaalne töötemperatuur, kus sensori tundlikkus saavutab maksimumi [22]. Teiseks muutuvad pooljuhtsensorid madalatel temperatuuridel aeglaseks [23]. Lisaks võimaldab ümbritsevast keskkonnast kõrgem töötemperatuur hoida sensori temperatuuri stabiilsena. Suhteliselt kõrge töötemperatuur võimaldab ka vabaneda molekulaarsest veekihist, mis madalatel temperatuuridel moodustub atmosfääriõhuga kontaktis olevatele pindadele.

Tuleb lisada, et sõltuvalt valitud töötemperatuurist võivad pooljuhtsensori töös esineda ka muud toimimise mehhanismid. Kõrgematel temperatuuridel, alates 400 °C - 500 °C, on ionide difusioon aines kiire, mistõttu keskkonnast adsorbeeruv gaas võib lisaks difundeeruda ainesse, tuues kaasa kogu aine ruumala kaasatuse detekteerimismehhanismi. Antud mehhanism on eelnevalt viidatud madalamatel temperatuuridel siiski oma aegluse tõttu vähemärgatava tähtsusega [7].

### 3.3 Optilised pooljuhtsensorid

Eelmises peatükis kirjeldatud pooljuhtmaterjalidel põhinevaid gaasisensoreid on palju uuritud ja need on leidnud tänaseks ka laialdast kasutust. Samas on töökeha viimine temperatuuridele  $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  siiski küllalt energiamahukas mobiilsete seadmete puhul, mis ei sisalda piisavalt energiaressurssi kõrge töötemperatuuri hoidmiseks. Võimaliku lahendusena vähendatakse sensormaterjali hulka ja kasutatakse impulsskuumutust [8]. Samas on kuumutuselemendi lisamine ja siiski teatav lisaenergia vajadus piiravateks teguriteks hea sensori loomisel.

Alternatiivse lahendusena on välja pakutud optilise ergastuse kasutamise pooljuhtsensorite tundlikkuse ja kostekiiruse parandamiseks toatemperatuuril. Välise optilise kiirguse mõjul tekitatakse pooljuhtmaterjalis elektron-auk paare, mis mõjutavad pinnaprotsesside kulgu. Täiendavate vabade elektronide (lisaks termilistele juhtivuselektronidele) olemasolu soodustab negatiivselt laetud hapniku adsorbaatide teket [9]. Teiselt poolt põhjustavad fotoaugud hapniku ionide fotodesorptsiooni. Viimast on eelnevalt jälgitud ka titaanoksiidis [11].

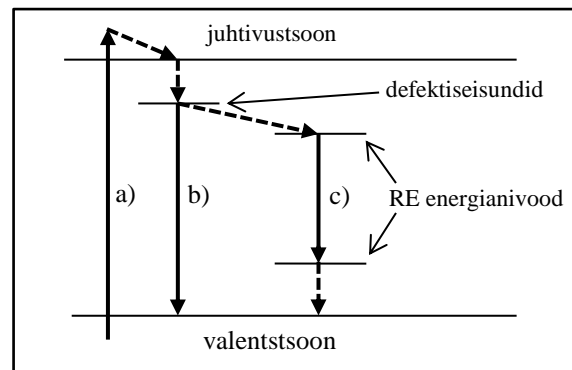
Optilise sensormaterjalina uuritakse käesolevas töös lantanoidi ionidega dopeeritud metalloksiidset pooljuhtmaterjali.

Lantanoidid kuuluvad koos skandiumi ja ütriumiga haruldaste muldmetallide rühma, inglise keeles *rare earth*, lühend RE; edaspidi kasutatakse käesolevas töös just seda lühendit. RE elementide trivalentsete, st nende  $3+$  ionide omapäraks on, et nende  $4f$  orbitaalide energiatasemed sõltuvad vähe ümbritseva materjali iseloomust. Stabiilsete ja varjestatud energianivoode olemasolu tulemusel on kiirguslikud üleminekud  $4f$  orbitaalide vahel alati spektraalselt kitsad ja kergesti äratuntavad. Seda sõltumata ümbritseva materjali koostisest, faasist aga ka aine temperatuurist [1]. RE ioone kasutatakse laialdaselt luminofoormaterjalides, mis omavad tähtsust näiteks päevavalguslampides ja valgusdiodides [1][2]. Tüüpilise luminofoormaterjali korral on RE ioonid dopantideks erinevates metalloksiidides nagu näiteks tsink-, tsirkoonium-, tina-, hafniumoksiid, aga ka keerulisemad pooljuht- ja dielektrikmaterjalid [15][16][17]. Samuti on võimalik RE kiirgurite viimine orgaanilisse ühendisse [1].

RE ionidega dopeeritud pooljuhtmaterjalides RE  $4f$  elektronikihi kiirguslike üleminekute ergastamiseks on vajalik piisavalt laia keelutsooniga materjali valik, mille puhul  $4f$  kihi elektronsiirete energia jääks väiksemaks keelutsooni laiusest. REiooni ergastamiseks kasutatakse nn. kaudse ergastuse mehhanismi. Laia keelutsooniga põhiaines neeldunud footonite arvel genereeritud laengukandjad võivad lisaks relakseerumisele põhiolekusse (rekombineerumisele) lõksustuda RE lisanditega seotud võresõlmedesse [19]. Antud seisundid on lokali-

seeritud ja võivad edasi relakseeruda põhiolekusse läbi mittekiirusliku energiaülekanne RE ioonile, mille tulemusena viimane viiakse oma ergastatud olekusse [18]. Alternatiivselt võib lokaliseeritud elektron-auk paar relakseeruda põhiolekusse kiiruslikult, ilma energiat RE ioonile üle andmata ja põhjustada nn. defektikiirguse teket kiirgussepektris. Järgnevalt nimetatakse sellist kiirgust omakiirguseks. Võimalike relaksatsioonikanalite põhimõtteskeem on esitatud joonisel 1.

Varasemalt on näidatud, et RE kiiruslike üleminekute toimumise tõenäosus sõltub ümbritseva gaasikeskkonna hapniku kontsentratsioonist [11], mis võimaldab RE kiirguse intensiivsust kasutada gaasisensori optilise kostena. Käesoleva töö eesmärgiks on selgitada gaasi eksponeerimise mõju  $\text{Sm}^{3+}$  ioonidega dopeeritud  $\text{TiO}_2$  kiiruslike üleminekute suhteliste intensiivsustele ja välja pakkuda võimalik mudel, mis selgitaks RE kiirgustsentrile ergastamise tõenäosuse ja pinnal toimuvate adsorptsiooniprotsesside vahelist seost.



Joonis 1: Energiaülekannete skeem RE iooniga dopeeritud pooljuhtmaterjalis. Ergastava kiirguse kvant tekitab pooljuhtmaterjalis ergastuse (a), mis relakseerub defektiseisunditele. Edasi võib toimuda kiiruslik relaksatsioon omakiirguse näol (b) või energia ülekanne RE ioonile, kus toimub RE energianivoode vaheline kiiruslik üleminek (c).

### 3.4 Ülesande püstitus

Käesoleva töö eesmärgiks on seatud optilise ergastuse parameetrite mõju uurimine metalloksiidse gaasisensori optilisele kostele madalatel temperatuuridel ( $< 50\text{ °C}$ ). Eksperimentaalse töö läbiviimiseks on uuritavaks töökehaks valitud sool-geel meetodil valmistatud nanokristalliline  $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ , mille nii luminesentsi mehhanismid kui ka eelnev kvalitatiivne gaasitundlikkus on osaliselt teada.

Sobiva eeltötlusega tagatakse  $\text{TiO}_2$  (polü)kristallilisus, tagamaks tsoonstruktuuri olemasolu, mis omakorda on lisandiiooni ergastusmehhanismi toimimise eelduseks. Karakteriseeritakse valmistatud  $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$  faasikoostist ja luminesentsomadusi.

Töö põhiosas karakteriseeritakse optilist kostet gaasilisele hapnikule eksperimenditsükli, kus registreeritakse sensori koste (RE luminesentskiirguse intensiivsuse ajaline dünaamika) erinevate hapniku kontsentratsioonide korral. Eksperimenditsükkel viiakse läbi erinevate töötemperatuuride ja ergastustiheduste korral. Eksperimenditulemuste põhjal hinnatakse temperatuuri ja ergastustiheduse mõju sensori kiirusele ja tundlikkusele.

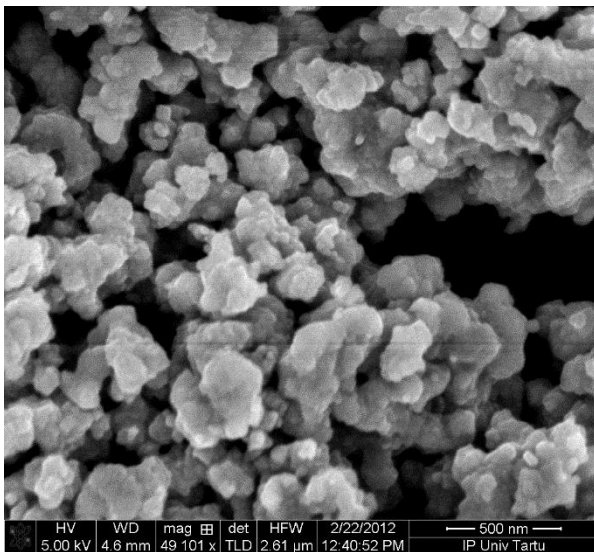
## 4 Eksperiment

### 4.1 Katseobjekti valmistamine

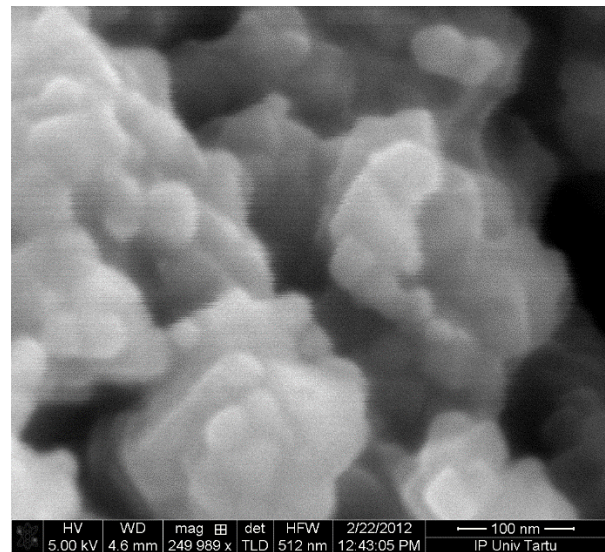
#### 4.1.1 Katsematerjali valmistamine sool-geel meetodil

Titaan(IV)oksiidi pulbrid valmistati sool-geel meetodil. Pulbri valmistamiseks võeti titaan(IV)butoksiidi  $Ti(OC_4H_9)_4$  lahus butanoolis ja lisati sellele aeglaselt  $SmCl_3 \cdot 6H_2O$  lahust metanoolis nii, et samaariumi ionide molaarne kontsentratsioon oleks titaani ionidega suhtes 1/100. Saadud lahus lisati tilkhaaval, samal ajal suhteliselt kiirelt segades, destilleeritud vette. Tekkis valge sade, mis kuivatati lahustist vaakumrotaatoriga. Sool-geel meetodile omaselt oli saadud pulber madala kristallilisusega. Materjali kristallilisuse tõstmiseks kuumutati pulbrit. Kuumutustemperatuuriks valiti  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , kuna on teada [20], et selline temperatuur tagab prima fotoluminesentsi efektiivsuse. Kuumutamine viidi läbi atmosfääriõhus.

Selle protsessi tulemusel tekkis valge sõmer aglomereerunud kristalliitidest koosnev pulber (joonised 2 - 3).



Joonis 2



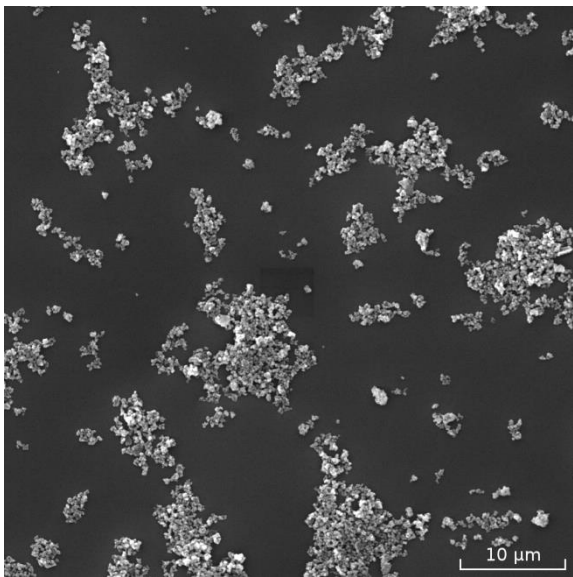
Joonis 3

Joonised 2 - 3: SEM mikropildid sool-geel meetodil valmistatud  $TiO_2:Sm^{3+}$  pulbrist.

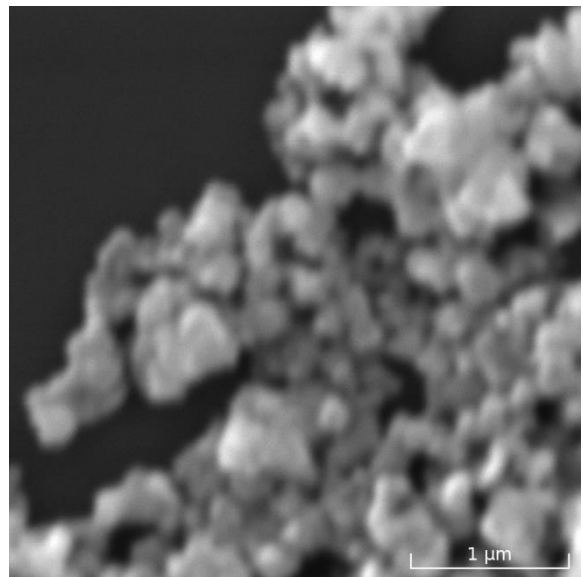
Kristalliidi hinnanguline diameeter mikropiltidelt mõõdetuna on 40 nm.

#### 4.1.2 Katseobjekti valmistamine sool-geel pulbrist

Katseobjekti valmistamiseks segati väike kogus pulbrit veega. Pulbrit kiiritati eelnevalt 337,1 nm UV kiirguses, et suurendada materjali hüdrofiilsust [21]. Segu töödeldi ultrahelisonniga, et deaglomereerida pulber ja see vees maksimaalselt dispergeerida. Tekkinud emulsiooni lahjendati täiendavalt ja see tilgutati kvartsalustele. Kvartsalused olid eelnevalt töödeldud hapnikuplasma, et muuta need hüdrofiilseks ja tagada, et veetilgad kataksid pinna ühtlaselt. Peale vee aurumist moodustas TiO<sub>2</sub> kvartspindadele piimja kihi, mis ei eemaldu sealt raputamise ega eksperimendiseadmes esineva gaasivoo tõttu. Kihi struktuur on kujutatud joonistel 4 ja 5.



Joonis 4



Joonis 5

Joonised 4 - 5: SEM mikropildid ultraheli abil deaglomereeritud TiO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> pulbrist kantuna kvartsalusele.

## **4.2 Eksperimendiseadmete kirjeldus**

### **4.2.1 Krüostaat**

Eksperimentides, mis nõudsid temperatuuri ja/või gaasikeskkonna kontrollimist, kasutati krüostaati (tootja Linkam, mudel THMS350V). Katseobjekt paikneb krüostaadis termoalusel, mille temperatuuri saab muuta alates vedela lämmastiku temperatuurist kuni üle 300 °C.

Krüostaati saab juhtida gaase ja vakumeerida.

### **4.2.2 Ergastusspektri mõõteskeem**

Ergastusspektri mõõtmisel kasutati valgusallikana ksenoonlampi, mille kiirgus suunati monokromatorisse (LOMO MDR-23). Monokromatiseeritud kiirgus suunati optilise fiibri abil katseobjektile. Katseobjektis tekkiv luminescentskiirgus suunati spektrograafi (tootja Andor Technology, mudel SR-303i-B) ja registreeriti fotoelektronkordisti (Hamamatsu) ja footonloenduri (FAST ComTec P7882) abil.

### **4.2.3 Sensorika mõõteskeem**

Gaasikeskkonna sensorikoste mõõtmistes ergastati luminescentsi Nd:YAG laseriga (lainepikkus 355 nm, tootja Laser Compact Co). Luminescentskiirgus suunati spektrograafi (LOMO MDR-23) ja registreeriti CCD kaamera abil (tootja Andor Technology).

Sensorikoste mõõtmised viidi läbi krüostaadis. Gaasikeskkonna kontrollimiseks krüostaadis juhiti läbi krüostaadi konstantse kiirusega (200 ml/s) gaasivool. Lähtegaasidena kasutati puhast (99,999 %) hapnikku ja lämmastikku. Lähtegaasid suunati gaasivoolukontrolleritesse, mis võimaldasid valida gaasivoolu kiiruse vahemikus 3 – 300 ml/s või selle peatada. Peale voolukontrollereid gaasid segati ja suunati krüostaati. Muutes gaasi voolukiiruste suhet sai kontrollida läbi krüostaadi voolava gaasi koostist.

### **4.2.4 Raman spektri mõõteseade**

Raman spektri mõõtmisel kasutati firma Renishaw mikro Raman seadet (mudel In-Via Raman Microscope). Ergastusallikana kasutati 514 nm Ar<sup>+</sup> laseri kiirgusjoont.

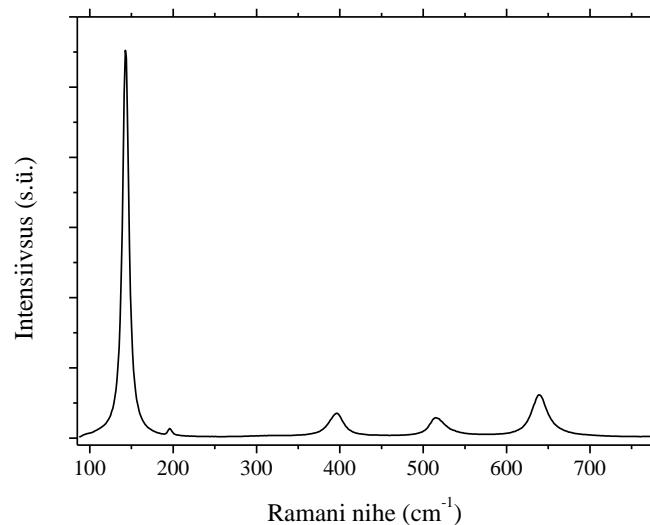
## 5 Tulemused ja analüüs

### 5.1 Katseobjekti karakteriseerimine

#### 5.1.1 Kristallstruktuur

Pooljuhtomaduste selgeks avaldumiseks peab sensormaterjal omama teatavat korrapärasust, et võimaldada tsoonstruktuuri teket. Valmistatud materjali Raman hajumise spektris esinevad hästi äratuntavad TiO<sub>2</sub> anataasi faasile omased resonantsid. Eriti hästi on eristuv E<sub>g</sub> resonants asukohaga 144 cm<sup>-1</sup> [4].

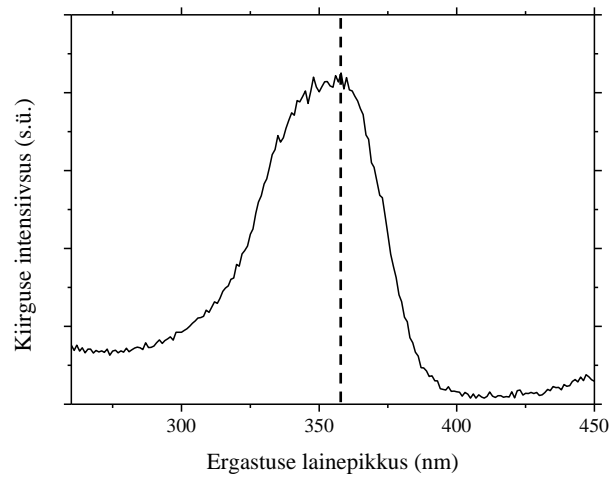
Väikese kristalliidi suuruse korral saab Raman spektri põhjal hinnata nanokristalliitide suurust. Kristalliidi suuruse vähenedes toimub joonte laienemine ja nihe. Kasutades röntgenstruktuuranalüüsi on näidatud, et sellised muutused Raman spektris on märgatavad (kasutatavad) kristalliidi suuruse määramiseks kuni kristalliidi suurusteni ca 20 nm. Kasutades kirjanduslikke võrdlusandmeid võib väita, et kristalliidi suurus katsematerjalis on suurem, kui 20 nm, mis on kooskõlas hinnanguga SEM mikropiltidelt (~ 40 nm). [3]



Joonis 6: katseobjekti Raman spekter.

### 5.1.2 Ergastusspekter

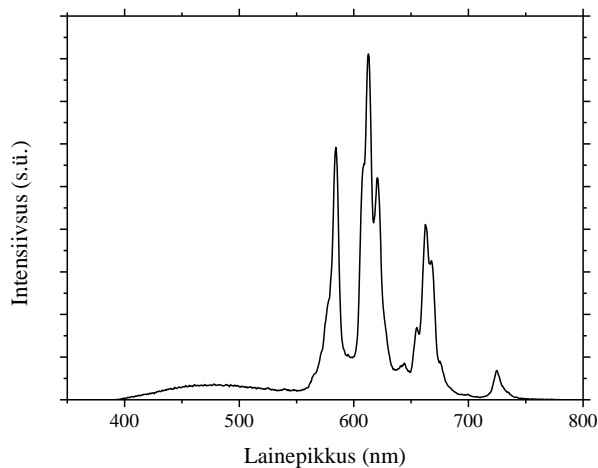
Katseobjekti lisandkiirguse (joonis 8) ergastusspekter on toodud joonisel 7. Ergastuse maksimum asub ~ 350 nm ümbruses. Sellest tulenevalt kasutatakse edasises töös optilise kostesignaali ergastuseks 355 nm laserkiirgust.



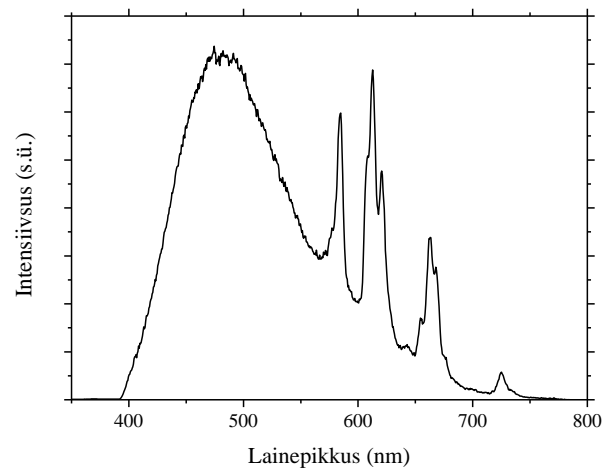
*Joonis 7: katseobjekti lisandkiirguse ergastusspekter. Ergastav lainepikkus on märgitud katkendjoonega.*

### 5.1.3 Kiirgusspekter

Katseobjekti kiirgusspekter on esitatud joonistel 8 ja 9. Uuritava materjali kiirgusspekter koosneb titaanoksiidi võre omakiirgusest ja samaariumi iooni luminesentsi joonspektrist. Neist esimese maksimumi lainepikkus on ~ 475 nm, kiirgus on lai. Samaariumi kiirgus koosneb mitmest kitsast joonest, neist intensiivsem on 612 nm juures. Omakiirgus ja lisandikiirgus kattuvad osaliselt. Omakiirguse ja lisandikiirguse omavaheline proportsioon ei ole üheselt määratud, sõltudes temperatuurist, ergastuse intensiivsusest, gaasikeskkonnast. Lisaks esineb mälu efekt: kui objekti kuumutada umbes 150 °C juures hapnikurikas keskkonnas, siis lisandikiirguse efektiivsus kasvab ja toatemperatuuril see säilib ka gaasikeskkonna vaheldumisel (joonis 8). Vastupidist käitumist (lisandikiirgus muutub suhteliselt nõrgemaks võrrelduna omakiirgusega) võib täheldada kuumutusel hapnikuvaeses keskkonnas (joonis 9).



Joonis 8



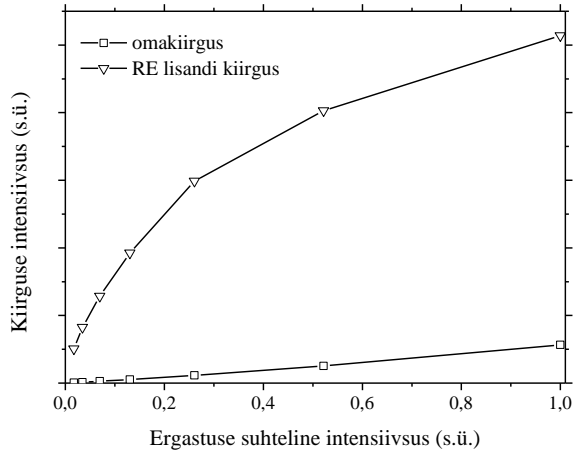
Joonis 9

Joonised 8 - 9: katseobjekti kiirgusspekter 355 nm ergastava kiirguse korral. Kiirgus koosneb kahest komponendist: lai  $\text{TiO}_2$  omakiirgus umbes 475 nm ümbruses ja teravatest joontest koosnev  $\text{Sm}^{3+}$  kiirgus. Kiirguse osade proportsioon sõltub eksperimentitingimustest.

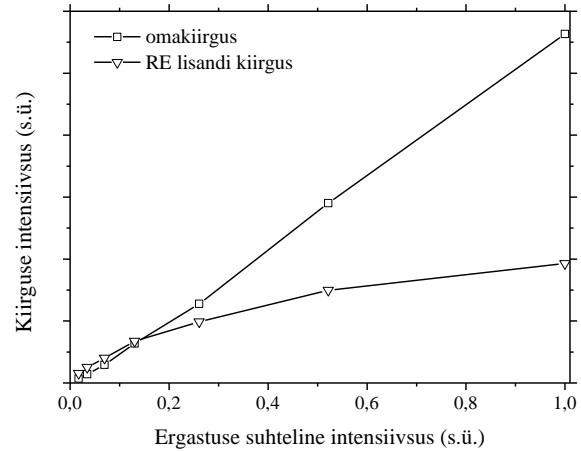
Käesolev töö keskendub lisandikiirguse gaasitundlikkusele. Seetõttu eemaldatakse sensor-koste eksperimentide puhul spektrist järeltötluse abil omakiirgus.

### 5.1.4 Kiirgusspektri kuju sõltuvus ergastuse intensiivsusest

Et paremini mõista, mis põhjustab spektri omakiirguse ja lisandikiirguse suhte muutumist, mõõdeti spektrid erinevatel ergastuse intensiivsustel vastavalt eelkuumutusel hapniku (joonis 10) ja lämmastiku keskkonnas (joonis 11). Kuumutamine toimus 150 °C juures 10 minutit, mõõtmine viidi läbi toatemperatuuril.



Joonis 10



Joonis 11

Joonised 10 - 11: omakiirguse ja  $Sm^{3+}$  iooni kiirguse intensiivsuste sõltuvus 355 nm ergastava kiirguse intensiivsusest. Materjali kuumutati eelnevalt hapnikus (joonis 10) ja lämmastikus (joonis 11) 150 °C juures. Omakiirguse intensiivsus sõltub ergastuse intensiivsusest lineaarselt. RE kiirguse puhul võib täheldada lineaarset sõltuvust madalatel ergastuse intensiivsustel, suurema intensiivsuse korral toimub RE kiirguse küllastumine.

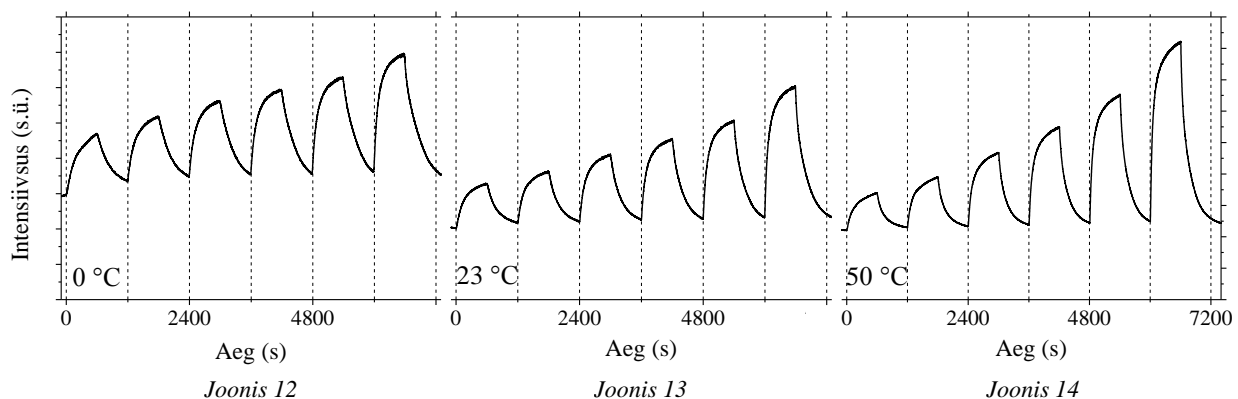
Mõlemal juhul sõltub omakiirgus ergastuse intensiivsusest ligikaudu lineaarselt. Lisandikiirgus aga mitte ja seda eriti suurematel ergastuse intensiivsustel. Kuna lisandioonide kontsentratsioon kristallvõres on väike ja nende kiirguse eluiga on suur, toimub suurematel ergastuse intensiivsustel lisandikiirguse küllastus. Sellest tulenevalt kasvab omakiirguse osakaal kiirgusspektris ergastustiheduse kasvades. Kuna lisandikiirgus ja omakiirgus kattuvad spektris osaliselt segab omakiirgus lisandikiirguse käitumise uurimist. Sellest tulenevalt ei ole liigne ergastustihedus spektraalsete omaduste põhjal soovitatav.

## 5.2 Gaasitundlikkus

Sensormaterjali hapnikutundlikkust iseloomustavate eksperimentide eesmärk oli hinnata sensori kiirust, kiiruse sõltuvust hapniku kontsentratsioonist ja sensori koste sõltuvust hapniku kontsentratsioonist. Nende parameetrite mõõtmiseks viidi läbi gaasiekperiment, kus sensormaterjalile juhiti erineva hapniku kontsentratsiooniga hapniku ja lämmastiku segu ja registreeriti sensori signaali ajaline käik. Signaaliks on lisandikiirguse fotoluminescentsi intensiivsus. Eksperiment viidi läbi konstantse gaasivoo tingimustes, voo kiiruseks valiti 200 ml/s. Gaasiekperiment koosnes järgmistest etappidest:

1. Sensormaterjali kuumutatakse 150 °C juures 10 minutit (eesmärgiga vähendada pinnale adsorbeerunud vee hulka ja seeläbi suurendada eksperimentitulemuste korratavust).
2. Sensormaterjal jahutatakse eksperimentitemperatuurini.
3. Signaalil lastakse puhta lämmastiku voos stabiliseeruda.
4. Sensormaterjalile juhitakse valitud suhtes hapniku ja lämmastiku segu 10 minuti jooksul.
5. Sensormaterjalile juhitakse puhas lämmastik 10 minuti jooksul.
6. Korratakse punkte 4. ja 5. mõne muu hapniku kontsentratsiooniga.

Hapniku kontsentratsioonid punktis 4. olid ajalisel järjestuses 2, 4, 10, 20, 40 ja 100 protsenti. Sensori koste ajalised käigud on kolme temperatuuri korral esitatud joonistel 12 - 14.



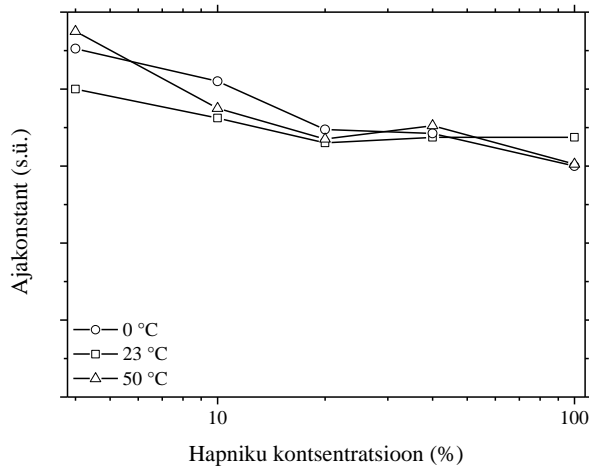
Joonised 12 - 14: sensori koste ajalise käik gaasiekperimentides kolmel temperatuuril.

Sensorkoste ajalise käik nii hapniku kui lämmastiku tsüklites on ligikaudu lähendatav eksponendile. Lämmastiku tsüklite lõpus stabiliseerus koste baasnivoole  $I_0$ . Ajalise

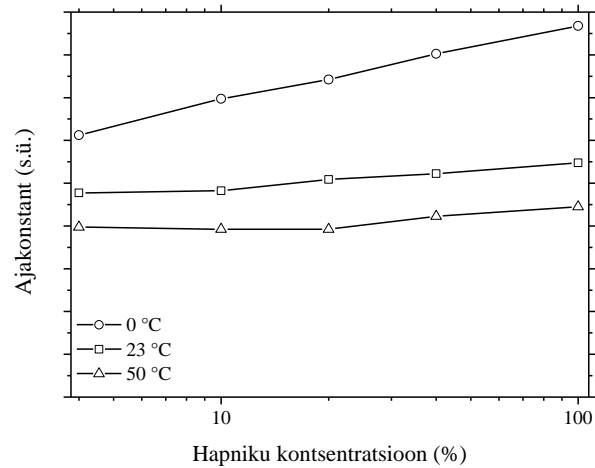
dünaamika kvantitatiivseks kirjeldamiseks lähendati koste ajalisi käike tsüklikaupa eksponentfunktsiooniga

$$I = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + y_0.$$

Lähendatud  $\tau$  väärtused on esitatud joonistel 15 ja 16.



Joonis 15



Joonis 16

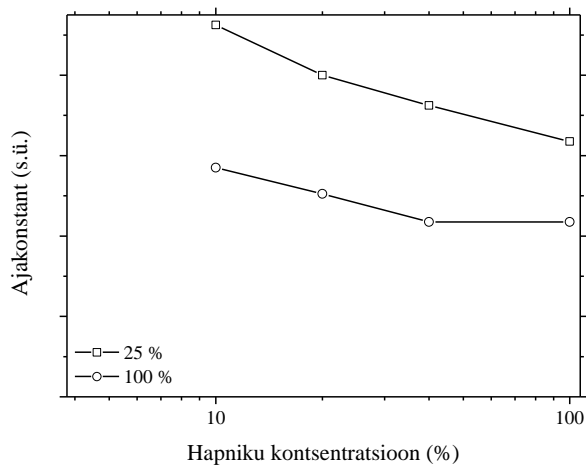
Joonised 15 - 16: Sensori koste ajakonstandid hapniku (joonis 15) ja lämmastiku (joonis 16) tsükletes kolmel temperatuuril. Lämmastiku tsüklete puhul peetakse hapniku kontsentratsiooni all silmas hapniku kontsentratsiooni eelnevas hapniku tsükli.

Ajakonstant hapnikutsükletes ei sõltu märgatavalt temperatuurist. Samas on märgata sõltuvust hapniku kontsentratsioonist. Ajakonstandi vähenemine hapniku kontsentratsiooni suurenedes viitab sellele, et hapniku molekuli pinnale adsorbeerumise tõenäosus ajaühikus kasvab. See võib olla põhjustatud asjaolust, et hapnikumolekulide pörgete arv pinnahiku kohta ajaühikus kasvab hapniku kontsentratsiooni kasvades.

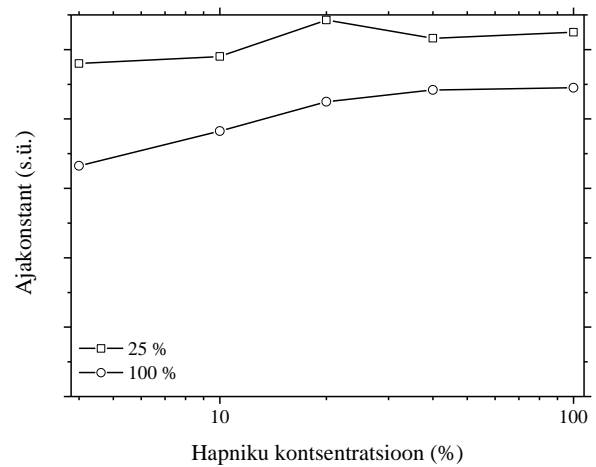
Lämmastiku tsükletes on selgelt näha ajakonstandi temperatuurisõltuvus. Sensor muutub kõrgematel temperatuuridel kiiremaks. 0 kraadi juures on märgata ajakonstandi suurenemist eelneva hapnikutsükli hapniku kontsentratsiooni suurenedes. Ajakonstandi muutus lämmastiku tsükletes annab alust arvata, et sensormaterjalis toimuvad lisaks adsorptsiooni ja desorptsiooniprotsessidele ka muud aeglasemad protsessid, kuna vastasel juhul ei tohiks ajakonstant sõltuda koste nivoost lämmastiku tsükli alghetkel. Kõrgematel temperatuuridel on sensori ajakonstant stabiilsem.

Lämmastikutsüklete ajakonstandid näitavad, et sensor muutub temperatuuri kasvades osaliselt kiiremaks. Järelikult ei ole toatemperatuur sensori tööks sugugi optimaalne. Üks võimalus sensori kiirust toatemperatuuril parandada on suurendada ergastava kiirguse intensiivsust.

Ergastuse intensiivsuse mõju uurimiseks mõõdeti kaks eelpoolkirjeldatud gaasiekspimendi seeriat erineva ergastuse intensiivsusega (joonised 17 ja 18).



Joonis 17

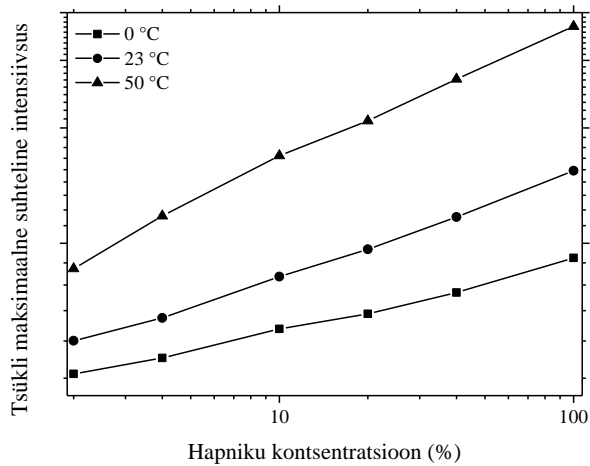


Joonis 18

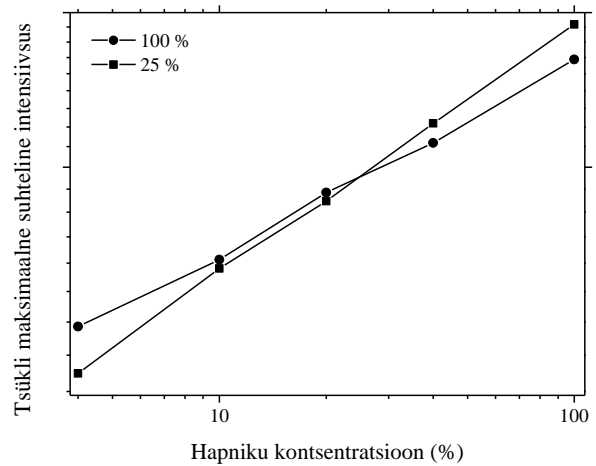
Joonised 17 - 18: Sensori koste ajakonstandid hapniku (joonis 17) ja lämmastiku (joonis 18) tsüklites kahe ergastustiheduse korral. Lämmastiku tsüklite puhul peetakse hapniku kontsentratsiooni all silmas hapniku kontsentratsiooni eelnevas hapniku tsüklis.

Ergastava kiirguse intensiivsuse kahanemine suurendab ajakonstante – sensor muutub aeglasemaks. Seda nii hapniku kui lämmastiku tsüklites. Järelikult on optilisel ergastusel sensori toatemperatuurises töös oluline roll. Üks juhtivusliku pooljuhtsensori kõrge töötemperatuuri põhjuseid on asjaolu, et madalamatel temperatuuridel muutub sensor liialt aeglaseks. Võib väita, et optiline ergastus võimaldab seda efekti kompenseerida.

Sensori koste sõltuvus hapniku kontsentratsioonist on toodud joonistel 19 ja 20. Graafikute ordinaattelje väärtused on leitud valemiga  $(I_{\max} - I_0)/I_0$ , kus  $I_{\max}$  on signaali maksimaalne väärtus valitud hapnikutsükli ajal ja  $I_0$  signaali baasnivoo (lämmastikutsüklite lõpus).



Joonis 19



Joonis 20

Joonised 19 – 20: Sensormaterjali koste sõltuvus hapniku kontsentratsioonist.

Graafikutelt saab teha empiirilise järelduse: sensori koste ja hapniku kontsentratsiooni vahel kehtib astmeseos

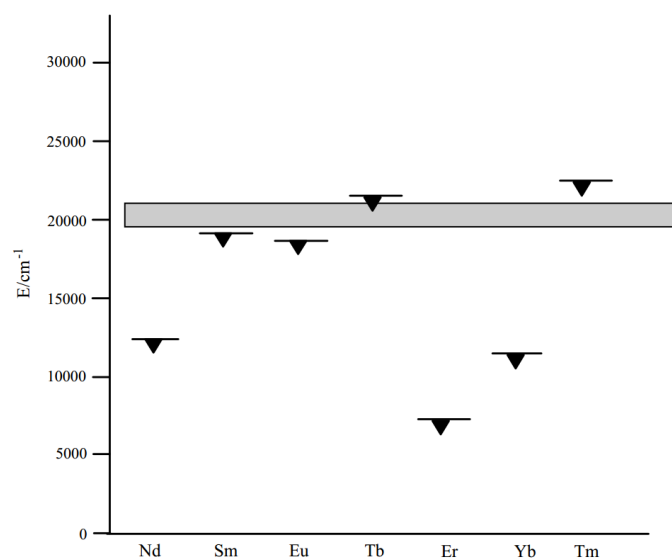
$$R = A * c^n,$$

kus R – sensori koste (luminesentsi intensiivsuse suhteline muutus), c – hapniku kontsentratsioon ümbritsevas gaasikeskkonnas, A ja n – konstandid. Graafikul, kus mõlemad teljed on logaritmilised, annab selline seos sirge. On tähelepanuväärne, et elektriliste pooljuhtsensorite kostefunktsioon allub samasugusele astmeseosele [5].

### 5.3 Võimalik sensori toimemehhanism

Järgnevalt on esitatud võimalik sensormaterjali toimimismehhanism.

Energiaülekanne titaanoksiidi võrelt RE ioonile toimub järgnevalt: ergastav kiirgus tekitab titaanoksiidis ergastuse, mis relakseerub  $\text{TiO}_2$  defektinivoodele. Defektinivood paiknevad energeetiliselt allpool juhtivustsooni piiri. Ergastuse mittekiirguslik ülekanne RE ioonidele toimub defektinivoodelt. Järelikult peab RE iooni ergastuse energia olema väiksem, kui  $\text{TiO}_2$  kõige alumise defektinivoo energia.  $\text{TiO}_2$  defektinivoode hinnangulised energiad ja erinevate RE ioonide ergastatud seisundi energiad on toodud joonisel 21.



Joonis 21: Mõningate RE ioonide luminesentsi ergastatud seisundid  $\text{TiO}_2$  materjalis. Halliga varjutatud ala on oletatav alumiste defektinivoode asukoht. [18]

Käesolevas töös kasutatud  $\text{Sm}^{3+}$  iooni ergastatud seisundi energia on lähedal  $\text{TiO}_2$  alumise defektinivoo energiale (joonis 21). Seetõttu võivad suhteliselt väikesed muutused defektinivoode energiatasemetes viia olukorrani, kus alumise defektinivoo energia on madalamal, kui samaariumi iooni ergastatud oleku energia ja energia ülekanne lisandioonile enam ei toimu.

Üheks defektinivoode allikaks võivad olla  $\text{Ti}^{3+}$  ioonid, mis tekivad juhtivuselektronide lõksustumisel  $\text{Ti}^{4+}$  võresõlmedel [24]. Negatiivselt laetud hapniku adsorbaadid kristalliidi pinnal võivad lõksustunud elektroni viia  $\text{Ti}^{3+}$  ioonilt materjali pinnale, mistõttu väheneb  $\text{Ti}^{3+}$  kontsentratsioon aines [25].

Arvestades, et euroopiumi ergastatud nivoo kaugus alumisest defektinivoost on suurem, kui samaariumi iooni puhul, võib eeldada väiksemat gaasilise hapniku sensorkoste modulatsiooni [27].

## 6 Kokkuvõte

### Madaltemperatuurne hapnikusensor TiO<sub>2</sub> baasil

Käesolevas töös uuriti Sm<sup>3+</sup> ioonidega dopeeritud titaanoksiidi kasutatavust gaasilise hapniku madaltemperatuurse (< 50 °C) fotoluminestsentsensorina. Rakendustes olulise sensori koste ajalise dünaamika iseloomustamiseks vaadeldi töös põhjalikumalt temperatuuri ja ergastustiheduse mõju sensormaterjali tundlikkusele ja kiirusele. Töö käigus jõuti järgnevatele järeldustele:

- TiO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> on sensormaterjalina kasutatav gaasikeskkonnas hapniku kontsentratsiooni hindamiseks vahemikus < 2 % kuni 100 %.
- Sensormaterjal omab arvestatavat tundlikkust madalal temperatuuril (0 °C – 50 °C).
- Sensormaterjali kiirus kasvab temperatuuri ja ergastustiheduse kasvades
- Sensormaterjali koste hapniku kontsentratsioonile allub sarnaselt juhtivuslikele pooljuhtsensoritele astmefunktsioonile.
- Välja pakutud hüpoteesi kohaselt põhjustavad fotoluminestsentsi modulatsiooni tsoonstruktuuri muutused, mille tulemusel muutub energia ülekande tõenäosus Sm<sup>3+</sup> ioonile.

## 7 Summary

### TiO<sub>2</sub> based low temperature oxygen sensor

In present work the applicability of titanium oxide doped with Sm<sup>3+</sup> ions was investigated as gaseous oxygen photoluminescence sensor operating at low temperatures (< 50 °C). In order to characterize the sensor response dynamics the effects of temperature and excitation density on the sensor material sensitivity and response time were studied in detail. The following conclusions were made:

- TiO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> can be used as sensor material to detect gaseous oxygen in concentrations between < 2 % and 100 %.
- The sensitivity of the material is considerable at low temperatures (0 °C – 50 °C).
- The response time of the sensor material decreases with increasing excitation density and increasing temperature.
- The response of the sensor material follows the power law in a similar way to conductance based semiconductor gas sensors.
- According to proposed hypothesis, photoluminescence modulation is caused by changes in TiO<sub>2</sub> band structure that affect the probability of energy transfer to the Sm<sup>3+</sup> ion.

## **8 Tänuavaldused**

Autor tänab kõiki, kes olid abiks selle töö valmimisel. Suurimad tänuavaldused lähevad juhendaja Sven Langele. Suured tänud ka Raivo Jaanisole, kelle teadmistest on olnud palju kasu ja kelle abiga viidi koos Aare Floreniga läbi gaasitundlikkuse eksperimendid. Suurt tuge eksperimentide läbi viimisel andsid Valter Kiisk ja LSL juhataja Ilmo Sildos. Katsematerjali valmistas Kathriin Utt, katseobjektide ettevalmistust aitasid läbi viia Tea Avarmaa ja Lauri Aarik. FIB/SEM kasutamine sai võimalikuks tänu Rando Saarele.

Käesoleva töö teostamine on osaliselt rahastatud projektist "Carbon Nanotube Reinforced Electrospun Nano-fibres and Yarns" (kood: 3.2.1101.12-0018).

## 9 Kasutatud kirjandus

1. Eliseeva, S.V., Bünzli, J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences (2010) *Chemical Society Reviews*, 39 (1), pp. 189-227.
2. Jüstel, T., Nikol, H. and Ronda, C. (1998), *New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37: 3084–3103.
3. Gupta, S. K., Desai, R., Jha, P. K., Sahoo, S. and Kirin, D. (2010), Titanium dioxide synthesized using titanium chloride: size effect study using Raman spectroscopy and photoluminescence. *J. Raman Spectrosc.*, 41: 350–355.
4. Zhang, W.F., He, Y.L., Zhang, M.S., Yin, Z., Chen, Q., 2000. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 912.
5. Yamazoe, N., Shimano, K. (2008), Theory of power laws for semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 128, Issue 2, Pages 566-573
6. Xu, Y., Zhou, X., Toft Sørensen, O. Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: An overview (2000) *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 65 (1), pp. 2-4.
7. Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? (2007) *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 139 (1), pp. 1-23.
8. Nomura, T., Fujimori, Y., Kitora, M., Matsuura, Y., Aso, I., 1998. Battery operated semiconductor CO sensor using pulse heating method. *Sensors and Actuators B: Chemical* 52, 90–95.
9. Siedl, N., Elser, M.J., Halwax, E., Bernardi, J., Diwald, O., 2009. When Fewer Photons Do More: A Comparative O<sub>2</sub> Photoadsorption Study on Vapor-Deposited TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanocrystal Ensembles. *J. Phys. Chem. C* 113, 9175–9181.
10. Thompson, T.L., Yates Jr, J.T., 2005. TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysis: Surface Defects, Oxygen and Charge Transfer. *Top Catal* 35, 197–210.
11. Lu, G., Linsebigler, A., Yates Jr, J.T., 1995. The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO<sub>2</sub>(110) surface. *The Journal of Chemical Physics* 102, 4657–4662.
12. Anpo, M., Aikawa, N., Kubokawa, Y., Che, M., Louis, C., Giamello, E., 1985. Photoformation and structure of oxygen anion radicals (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) and nitrogen-containing anion radicals adsorbed on highly dispersed titanium oxide anchored onto porous Vycor glass. *J. Phys. Chem.* 89, 5689–5694.

13. Reedo, V., Lange, S., Kiisk, V., Lukner, A., Tätte, T., Sildos, I., 2005. Influence of ambient gas on the photoluminescence of sol-gel derived  $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$  films. Proc. SPIE 5946, Optical Materials and Applications, 59460F
14. Lange, S., Sildos, I., Kiisk, V., Aarik, J., 2004. Energy transfer in the photoexcitation of  $\text{Sm}^{3+}$ -implanted  $\text{TiO}_2$  thin films. Materials Science and Engineering: B 112, 87–90.
15. Palomino-Merino, R., Conde-Gallardo, A., Garcia-Rocha, M., Hernández-Calderón, I., Castaño, V., Rodriguez, R., 2001. Photoluminescence of  $\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$  thin films obtained by sol-gel on Si and Corning glass substrates. Thin Solid Films 401, 118–123.
16. Lange, S., Kiisk, V., Aarik, J., Kirm, M., Sildos, I., 2007. Luminescence of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  thin films implanted with Eu and Er ions. Phys. Status Solidi (c) 4, 938–941.
17. Lange, S., Sildos, I., Hartmanova, M., Aarik, J., Kiisk, V., 2008. Luminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped polycrystalline  $\text{ZrO}_2$ . Journal of Non-Crystalline Solids, Functional and Nanostructured Materials. Proceedings of the 4th Conference on Functional and Nanostructured Materials 354, 4380–4382.
18. Frindell, K.L., Bartl, M.H., Robinson, M.R., Bazan, G.C., Popitsch, A., Stucky, G.D., 2003. Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls. Journal of Solid State Chemistry 172, 81–88.
19. Lange, S., Sildos, I., Kiisk, V., Aarik, J., 2004. Energy transfer in the photoexcitation of  $\text{Sm}^{3+}$ -implanted  $\text{TiO}_2$  thin films. Materials Science and Engineering: B 112, 87–90.
20. Lukner, A. 2007. Lisandikiirguse hapnikutundlikkuse mehhanism titaanoksiidis. Magistritöö. Tartu Ülikool.
21. Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2002. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films. Chem. Mater. 14, 2812–2816.
22. Rao, B.B., 2000. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. Materials Chemistry and Physics 64, 62–65.
23. Chang, J.F., Kuo, H.H., Leu, I.C., Hon, M.H., 2002. The effects of thickness and operation temperature on  $\text{ZnO:Al}$  thin film CO gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical 84, 258–264.

24. Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., 2009. Reduced and n-Type Doped TiO<sub>2</sub>: Nature of Ti<sup>3+</sup> Species. *J. Phys. Chem. C* 113, 20543–20552.
25. Li, Y.-F., Aschauer, U., Chen, J., Selloni, A., 2014. Adsorption and Reactions of O<sub>2</sub> on Anatase TiO<sub>2</sub>. *Acc. Chem. Res.*
26. Min, Y., 2003. Properties and Sensor Performance of Zinc Oxide Thin Films. Doktoritöö. Massachusetts Institute of Technology.
27. Eltermann, M. 2012. Optiline gaasisensor pulbrilise TiO<sub>2</sub> baasil. Bakalaureusetöö. Taru Ülikool.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Marko Eltermann,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
„Madalatemperatuuriline hapnikusensor TiO<sub>2</sub> baasil“,  
mille juhendaja on Sven Lange,
  - 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, **30.05.2014**