

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika Instituut

Kristiina Akulitš

TiO₂:Nd³⁺ õhukeste kilede fotoluminestsentsi hapnikutundlikkus

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Valter Kiisk, PhD

Laurits Puust, MSc

Raivo Jaaniso, PhD

Tartu 2018

Infoleht

TiO₂:Nd³⁺ õhukeste kilede fotoluminestsentsi hapnikutundlikkus

Erinevate gaaside tuvastamine ja kvantifitseerimine uudsete optiliste meetoditega on muutumas aina populaarsemaks. Lumineestsentsipõhised sensorid vajavad tööks sobivate optiliste ja sensoromadustega töökindlaid materjale. Lõputöö eesmärk oli uurida pulsslasersadestatud Nd³⁺ ioonidega aktiveeritud õhukese kristallilise TiO₂ kile lumineestsentsi käitumist erinevates gaasikeskkondades, võrrelduna samal meetodil saadud TiO₂:Sm³⁺ kilega. Sensormõõtmiste käigus leiti tugev TiO₂:Nd³⁺ lumineestsentsi sõltuvus hapniku kontsentratsioonist O₂/N₂ segus. Seejuures väikestel kontsentratsioonidel (< 1%) lumineestsentsi intensiivsus suurenes hapniku osarõhu kasvamisel (nagu ka TiO₂:Sm³⁺ korral), suurtel kontsentratsioonidel oli aga hapnikul lumineestsentsi kustutav efekt. On välja pakutud, et Nd³⁺ lumineestsentsi mõjutavad kaks konkureerivat protsessi, mis toimivad Nd³⁺ kiirgus- ja ergastuskanalis ja mille ulatuse määrab adsorbeerunud hapniku hulk TiO₂ pinnal. Selle hüpoteesi kontrollimine vajab täiendavaid uuringuid.

Märksõnad: fotoluminestsents, optiline gaasisensorika, oksiidid, haruldased muldmetallid

CERCS: P260 Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia

Oxygen sensitive photoluminescence of TiO₂:Nd³⁺ thin films.

Identification and quantification of different gases using novel optical methods has become increasingly popular during recent years. Luminescence-based sensors require reliable materials with suitable optical and sensor properties. We studied the behavior of the luminescence of pulsed laser deposited Nd³⁺ doped TiO₂ thin film in different gaseous environments, compared to similarly prepared TiO₂:Sm³⁺ film. A strong correlation was found between TiO₂:Nd³⁺ luminescence and oxygen concentration in the O₂/N₂ mixture. In the environment with a low O₂ concentration (< 1%) the luminescence tended to increase with increasing oxygen content (similarly to TiO₂:Sm³⁺) whereas larger quantities of oxygen started to quench the luminescence. It is proposed that the Nd³⁺ luminescence is affected by two concurrent processes, operating in the emission and excitation paths of Nd³⁺ and controlled by the amount of oxygen adsorbed on TiO₂ surface. Additional research is needed to test this hypothesis.

Keywords: photoluminescence, optical gas sensing, oxides, rare earth ions

CERCS: P260 Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy

Sisukord

1. Sissejuhatus ja töö eesmärgid	4
2. Kirjanduse ülevaade.....	5
2.1 Gaasisensorid	5
2.2 Luminestsentsil põhinevad gaasisensorid	6
2.3 Titaan(IV)oksiid.....	7
2.4 Haruldased muldmetallid	7
2.5 Samaariumiga dopeeritud titaan(IV)oksiid	9
3. Materjalid ja meetodid	10
3.1 Proovide valmistamine.....	10
3.2 Mõõtmismeetodid.....	10
4. Tulemused ja nende arutelu	12
4.1 Kilede paksus ja struktuur.....	12
4.2 Luminestsents.....	13
4.3 Sensoorika.....	15
4.4 Tulemuste arutelu	19
Kokkuvõte.....	21
Tänuavaldused	22
Kirjandus.....	23

1. Sissejuhatus ja töö eesmärgid

Gaasisensorid on tänapäeval laialdaselt kasutuses. Enim tuntud on näiteks alkomeetrid ja suitsuandurid. Kõige lihtsamad, odavamad ja miniatuursemad on metalloksiididest valmistatud pooljuht-gaasisensorid, mille signaaliks on gaasikeskkonna mõjul muutuv materjali elektrijuhtivus.

Suuremat tähelepanu on viimastel aastakümnetel kogumas ka optilised sensorid, mis mõõdavad mõne optilise parameetri muutust gaasikeskkonnas (neeldumist, hajumist, fotoluminestsentsi). Optilised sensorid lubavad mõõtmisi teostada kontaktivabalt ja suurelt distantisilt, mis võib olla vajalik spetsiifilistes rakendustes.

Antud töö eesmärk on ühe potentsiaalse sensormaterjalina välja pakkuda titaan(IV)oksiidil põhinev neodüümiga dopeeritud kilematerjal. Töös uuritakse neodüümi ioonidega dopeeritud titaandioksiidi kile luminescentsi käitumist sõltuvalt hapniku kontsentratsioonist keskkonnas. Eelnevalt on juba sarnast sensorefekti uuritud $\text{TiO}_2\text{:Sm}$ korral, kuid peaaegu eranditult pulbri kujul, seetõttu on võrdlusobjektiks võetud sarnasel viisil prepareeritud samaariumiga dopeeritud õhuke kile.

Võrreldes pulbriga on kilematerjal tehnoloogilistes rakendustes eelistatud: seda on mugavam käsitseda, see ei lendu ja seda saab läbi valgustada, mis teeb ta sobilikumaks pindade katmisel. Seetõttu peab kile olema heade neeldumisomadustega.

Titaandioksiid on ultravioletvalgust hästi neelav materjal, mis ergastub juba õhukese kilena. Samas haruldaste muldmetallide luminescentsi eluiga on pikk, kiirgus- ja neeldumisspektri jooned teravad ning luminescentsi kvantsaagis suur, kuid nad neelavad valgust võrdlemisi väikese efektiivsusega. On teada, et mõningate haruldaste muldmetallide lisamisel titaanoksiidi toimub energiaülekanne kristallvõrelt lisandioonile. Lisandiooni ergastuse energia vabaneb reeglina luminescentsina. Antud materjali sensorefekt seisneb lisandioonide luminescentsi intensiivsuse reageerimises hapniku kontsentratsiooni muutustele ümbritsevas gaasikeskkonnas.

Autori panus töö valmimisel oli spektroskoopiliste ja sensormõõtmiste läbiviimine ning saadud andmete töötlus.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Gaasisensordid

Gaaside tuvastamiseks on teada mitmeid erinevaid meetodeid. Levinuimad tööpõhimõtted on järgnevad: keemilised, elektrokeemilised, takistuslikud ja optilised meetodid. Igal meetodil on omad eelised ja nendele toetuvad rakendusala [1,2]

Keemilise meetodi näiteks on Winkleri meetod, millega saab määrata hapniku kontsentratsiooni vedelikes. See on täpne, usaldusväärne ja suhteliselt kiire, aga ei võimalda pidevat mõõtmist. Meetod seisneb mitmete reagentide lisamisel uuritavasse vedelikku saades happelise lahuse. Happelise lahuse tiitrimisel (neutraliseerimisel) muudab lahus keemilise reaktsiooni käigus värvi. Hapniku kontsentratsioon lahuses on vastavuses tiitrimisel kasutatava reagenti kogusega.

Väga hea toatemperatuuril töötav elektrokeemiline hapniku sensor on Clark'i elektrood. Esimene Clark'i sensor oli loodud veres sisalduva hapniku kontsentratsiooni määramiseks aastal 1953. Hapnikku sisaldavasse elektrolüüti on asetatud hõbe- ja plaatinaelektrood. Platinast katood on keskkonnast eraldatud hapnikku läbilaskva poorse materjaliga. Elektroodide pingestamisel redutseerub hapnik katoodil, hõbe oksüdeerub anoodil ning tekib elektrivool, mis sõltub hapniku kontsentratsioonist. Clark'i elektrood teeb kindlaks juba väikese hapniku hulga olemasolu nii vedelikes kui ka gaasides, kuid tarbib ise hapnikku ja senseerimine võib olla häiritud teiste gaaside, näiteks kloori, osooni või lämmastikoksiidide tõttu [1,3].

Pooljuht-gaasisensordid võivad samuti olla väga tundlikud väikestele hapniku kogustele, kuid neil esineb nullpunkti triiv ning nad reageerivad niiskusele ja teiste gaaside olemasolule [4]. Elektrokeemilised gaasisensordid võivad olla väga spetsiifilised ja tundlikud teatud kindla gaasi suhtes, kuid nende eluiga on piiratud, nad võivad samuti reageerida teistele gaasidele ja niiskuse muutustele ning mõnikord vajavad töötamiseks kõrgeid temperatuure [2].

Pooljuht- ja optilised gaasisensordid on viimaste aastakümnete jooksul muutunud populaarsemaks, kuna nad on odavad ja neil on palju eeliseid teiste gaasisensorite ees. Nad ei kasuta mõõtmiste ajal hapnikku, on piisavalt täpsed ja usaldusväärsed ning neid saab viia väga väikeste mõõtmeteni (nanosensordid). Võrreldes pooljuhtsensoritega, võimaldavad optilised

sensorid teostada mõõtmisi distantsilt ja ilma otsest kontakti omamata. Lisaks on neis elektrilise müra mõju väiksem ning sensorelement ei pea olema elektrit juhtiv [1].

Laiemat huvi on pakkunud metallioksiididel põhinevad sensorid, mis on kergesti käsitsetavad ja väga tundlikud materjalid ja mida on võimalik prepareerida suhteliselt vähese vaevaga kasutades erinevaid füüsikalisi ja keemilisi valmistamistehnikaid. See omakorda tähendab, et tegu on võrdlemisi odava produktiga [2,4]. Metallioksiidid on vastupidavad kõrgetele temperatuuridele ning on keemiliselt mitteaktiivsed. Uuritud on ka võimalusi luminescentsipõhiste sensorite valmistamiseks metallioksiidide baasil [5-7], millest senini on parimaid tulemusi ilmutanud $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ [7].

2.2 Luminescentsil põhinevad gaasisensorid

Optilised sensorid kasutavad gaasi määramiseks sensori indikaatori mingisuguse optilise või spektroskoopilise suuruse (neeldumistegur, kiirguse intensiivsus vms) muutumist gaasikeskkonna mõjul [8]. Enamus välja töötatud hapnikusensoreid tugineb indikaatori luminescentsi intensiivsuse vähenemisele seda ümbritseva molekulaarse hapniku tõttu [2]. Luminescents on nähtus, kus aine poolt kiiratud valgus pole soojusliku päritoluga. Selleks, et aine luminesceeruks, on sellesse vaja juhtida mittesoojuslikku energiat ehk materjali ergastada.

Fotoluminescents tekib aine fotoergastumise tagajärjel, kus valguskiirguse abil ergastatakse aines olevad elektronid kõrgematele energiatasemetele. Elektronide relakseerumisel võib energia vabaneda footonitena. Fundamentaalne nähtus, mis kaasneb luminescentsiga on Stokes'i nihe – kuna pärast aine ergastamist toimub mõningane relakseerumine, siis välja kiiratakse väiksema energiaga footoneid kui seda on ergastavad footonid. Seega luminescents on pikema lainepikkusega võrreldes ergastava kiirgusega [9,10].

Luminesceeruvad materjalid on leidnud tänapäeval laialt rakendusi paljudes seadmetes: kõikvõimalikes ekraanides (televiisori, arvuti ja radari ekraanides, ostsiloskoopides ja elektronmikroskoopides), valgustitena ja röntgenkiirguse detektorites. Nende otstarvete tõttu on sünteesitud tuhandeid luminesceeruvaid materjale, millest ainult umbes 50 sobivad tehnoloogiliste rakenduste jaoks. Uute materjalide süntees nimetatud rakenduste jaoks hakkab jõudma lõpusirgele, kuid uuringud ja materjalide välja töötamine jätkuvad ning peamiselt

tegeletakse teisejärguliste efektidega. Uute luminescentsmaterjalide arendamise fookus on nihkunud uutele rakendustele (näiteks biomeditsiin ja sensorika) [9].

2.3 Titaan(IV)oksiid

Titaandioksiid on üks tuntumaid laia keelutsooniga n-tüüpi pooljuhtmaterjale, mis leiab palju igapäevast rakendust. Seda näiteks päikeseplatereides, isepuhastuvates materjalides ning värvipigmentina värvides ja toidus. Titaandioksiidi laia keelutsooni tõttu (3.0 – 3.2 eV, sõltuvalt kristallstruktuurist [11]) neelab oksiid vaid ultravioletset valgust [12,13]. Footoni neeldumise tulemusena ergastatakse elektron valentstsoonist juhtivustsooni ehk tekib elektron-auk-paar, mis relakseerub vabaks või lõksustunud eksitoniks. Eksitoni rekombineerumisel võib kiirguda footon [14].

Titaandioksiidil on 3 selgelt eristuvat kristallstruktuuri: brukiit, rutiil ja anataas. Rutiil on kolmest kõige stabiilsem, samas kui TiO₂ nanomaterjalid on valdavalt metastabiilse anataasi struktuuriga ja on leidnud laia kasutust oma fotoaktiivsuse tõttu nii teatud tüüpi päikeseplatereides kui ka fotolagundajates [15]. Titaanoksiidi optilised (eriti luminescents-) omadused sõltuvad põhiliselt selle puhtusest ja kristallstruktuurist, osakese kujust ja pindalast ning defektide olemasolust kristallvõres. Viimaste olemasolu mõjutab oluliselt fotoergastatud laengukandjate relakseerumist [16]. Üks viis defektide lisamiseks on titaanoksiidi dopeerimine haruldaste muldmetalli ionidega [17,18].

2.4 Haruldased muldmetallid

Haruldased muldmetallid on üldnimetus 16 keemilise elemendi, nimelt ütrium ja skandium ning lantanoidide rühma 14 elemendi kohta. Haruldased muldmetallid on olulisel kohal kõrgtehnoloogilises tööstuses. Nad leiavad kasutust püsिमagnetites, laserites, fiiberoptikas ning ülijuhtides ja elektroonikaseadmetes [19]. Samaarium kiirgab nähtavas piirkonnas, neodüüm aga lähedases infrapunases piirkonnas. Neodüümi kasutatakse näiteks infrapunastes laserites kiirgusallikana [10].

Haruldased muldmetallid on peremeesainesse harilikult lisatud kui kahevalentsed või kolmevalentsed katioonid. Kolmevalentsete ionide saamiseks eemaldatakse aatomist kolm

elektroni välimestest orbitaalidest, kahevalentsete korral kaks. Selliste ionide välimeste elektronkihtide elektronkonfiguratsioon on $5s^25p^64f^n$, kus n näitab 4f alamkihil paiknevate elektronide arvu [10].

Haruldaste muldmetallide ionide optilised omadused nähtavas ja lähi-infrapunases piirkonnas on määratud poolikult täidetud 4f elektronikihi poolt. Need elektronid on ümbritsetud välimeste 5s, 5p ja 6s orbitaalidega. Näiteks kolmevalentse neodüümi elektronkonfiguratsioon on $[\text{Kr}]4d^{10}4f^15s^25p^66s^2$ [10]. Väliste orbitaalide ekraaniva mõju tõttu sõltuvad 4f elektronseisundid ja nendevahelised siirded vähe neid ümbritsevast kristallstruktuurist ja luminesentsi spekter koosneb haruldase muldmetalli ionile iseloomulikest spektrijoontest [20].

Kolmevalentsete haruldaste muldmetallide ionidel on pikk luminesentsi eluiga, nad on hea kvantsaagisega ja omavad luminesentsispektris teravaid ning selgelt eristuvaid spektrijooni, kuid samas on 4f siirded vähese neeldumisega ja seetõttu on nende luminesentskiirgus otseergastusel võrdlemisi nõrk. Intensiivsema luminesentsi saamiseks ergastatakse neid ioone kaudselt põhiaine või täiendavate lisandite neeldumise kaudu [18,21]. Sel juhul kristallvõre neelab pealelangeva kiirguse ning toimub energia ülekande kristalli võrelt lisandi ionile, mille tagajärjel ioon ergastub [20].

Peremeesaineks sobivad hästi näiteks oksiid- või fluoriidmaatriksid. Nende keelutsoon peab olema piisavalt lai, et materjal oleks läbipaistev luminesentskiirgusele. Mitte väga suure keelutsooni laiuse korral, nagu näiteks titaandioksiidi korral, on ioone proovitud ergastada läbi põhiaine. Energia ülekande efektiivne toimimine sõltub ülekande mehhanismist ja lisandioonide energiatasemete paiknemisest põhiaine tsoonide suhtes. Läbi titaanoksiidi ergastuvad hästi Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ja Yb^{3+} , kuid Pr, Gd, Tb ja Dy kolmevalentsete ionidega dopeeritud titaanoksiidi korral iseloomulikku luminesentskiirgust märgatud ei ole [16,18].

Titaanoksiidi ergastumisel liigub elektron valentstsoonist juhtivustsooni ning tekib elektron-aukpaar [22]. On välja pakutud, et energia ülekande mesopoores titaanoksiidis leiab aset üle teatud pinnaseisundite [16]. Aga ei saa välistada võimalust, et energia ülekande toimub seotud eksitoni vahendusel [22].

Haruldaste muldmetallide ionide (Nd^{3+} ja Sm^{3+}) raadiused on oluliselt suuremad Ti^{4+} raadiusest ja muldmetallide ionide laengud erinevad titaanoksiidis esineva titaani laengust. Selline laenguline tasakaalutus ja kristalli deformatsioon võivad tingida täiendavate defektide teket kristallstruktuuris [17]. Defektid võivad mõjutada luminesentsi kvantsaagist, ergastuse efektiivsust ja oksiidi pinnale adsorbeerunud gaaside mõju edasikandumist kiirgustsentriale [16,22].

2.5 Samaariumiga dopeeritud titaan(IV)oksiid

$\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ on üks võrdlemisi uus ja üsna palju uuritud luminesentsmaterjal, mille puhul avastati ka tugev sensorefekt hapniku suhtes. Hapnik adsorbeerub oksiidi pinnal ning seob endaga elektrone. Nende elektronide doonoriks on tõenäoliselt teatud defektid kristallvõres, näiteks hapniku vakantsid. Samaariumi luminesentsi kustumiskineetika uuringud näitasid, et hapniku adsorptsioon mõjutab luminesentsi kvantsaagist, kuid mitte märgatavaltiooni ergastumise tõenäosust. Seega arvatakse, et toimub energia ülekannet samaariumi ionidelt nimetatud defektidele, juhul kui viimased on teatud kindlas laenguseisundis, mida mõjutab hapniku adsorptsioon. Hapniku osarõhu kasvamine ümbritsevas keskkonnas toob endaga kaasa luminesentsi pärssivate defektide vähenemise ja luminesentskiirguse intensiivsuse suurenemise [7].

3. Materjalid ja meetodid

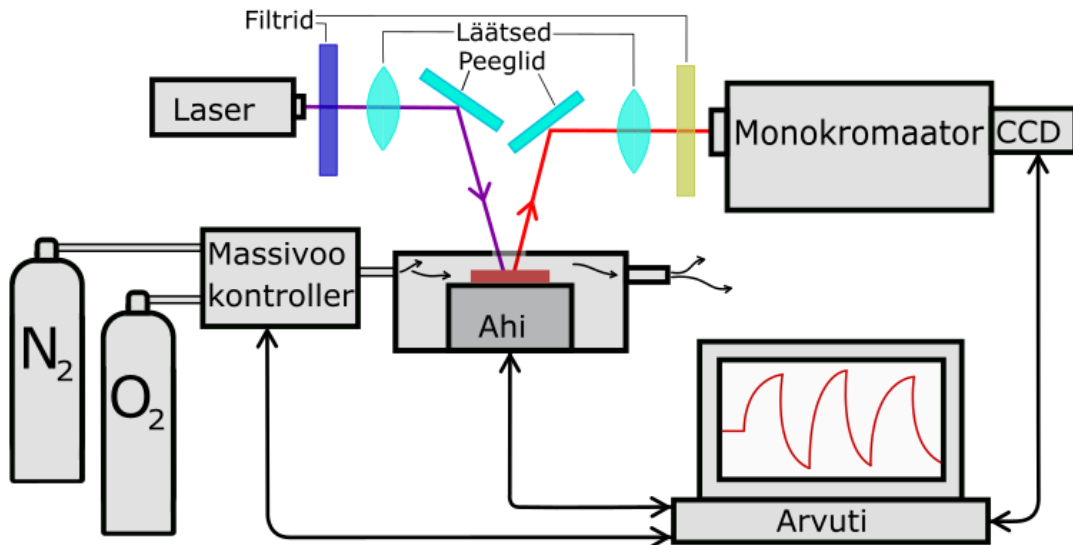
3.1 Proovide valmistamine

Titaan(IV)oksiidi pulbrile lisati 1 mool% NdF_3 . Tekkinud segust pressiti tabletid. Kile kasvatati pulsslasersadestusega 10 mm x 10 mm suurusele kvartsalusele. Kile sadestati toatemperatuuril hapniku keskkonnas $5 \cdot 10^{-2}$ mbar rõhu all KrF eksimeerlaseriga. Laseri energiatihedus oli 2 J/cm^2 ja impulsside koguarv oli 18 000. Eelnevalt oli sarnaselt valmistatud juba $\text{TiO}_2\text{:Sm}$ kile, kuid $\text{SiO}_2\text{/Si}$ alusele. Seevastu $\text{TiO}_2\text{:Nd}$ prepareerisime läbipaistvale kvartsklaasile, et oleks võimalik mõõta ka optilist neeldumist. Mõlemad kiled lõõmutati 2 tundi 800°C juures.

3.2 Mõõtmismeetodid

Raman spektrid aine faasikoostise ja struktuuri määramiseks mõõdeti Renishaw inVia mikro-Raman spektromeetriga. Mõõtmisel kasutati argoonlaserit lainepikkusega 514 nm. Läbilaskvusspekter mõõdeti Jasco V-570 spektrofotomeetriga (võrdlusproovi ei kasutatud). Kilede paksus määrati J.A. Woollam Co. M-2000-X ellipsomeetriga.

Kiirgusspektrite ja nende gaasitundlikkuse mõõtmiseks asetati objekt hermeetiliselt suletud optilise aknaga kambrisse Linkam THMS350V, kus proov paiknes kuumutataval alusel (Joonis 1). Luminesentsi ergastamiseks kasutati Nd:YAG laserit lainepikkusega 355 nm, mis andis nanosekundilisi impulsse kordussagedusega 5 kHz. Laseri spektraalseks puhastamiseks kasutati UFS-5 filtrit.



Joonis 1. Spektroskoopiliste ja sensormõõtmiste katseskeem.

Sensorkoste mõõtmiseks kasutati kambri läbivoolavate lähtegaasidena lämmastikku, hapnikku ning 10%-list hapniku segu lämmastikuga (kõikide gaaside puhtused olid 99.999%). Massivoo kontrolleritega Brooks SLA5850 määrati kambriisse voolavate gaaside kontsentratsioonid, hoides voolu kiirust konstantselt 200 ml/min.

ŽS-10 filtriga puhastatud luminesentskiirgus suunati monokromaatorile LOMO MDR-23 ning spekter registreeriti Andor DU240-BU CCD-kaameraga.

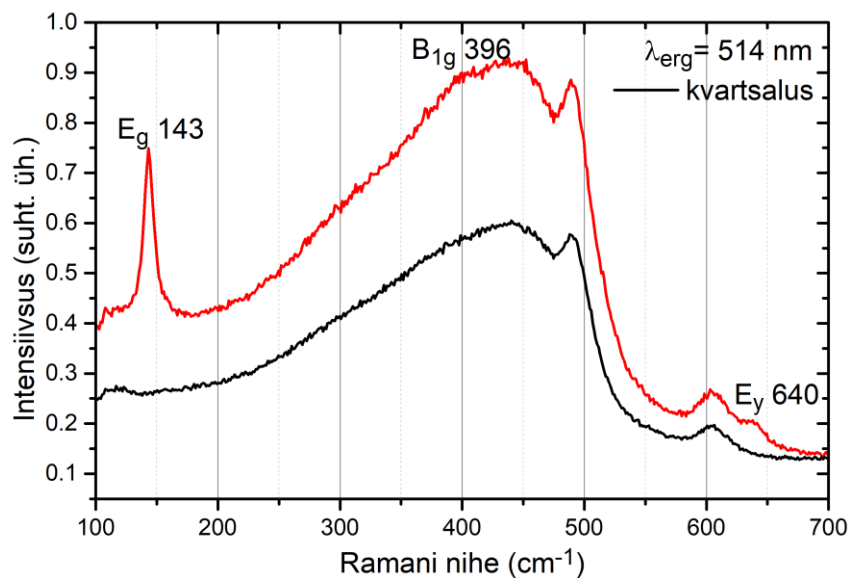
Enne igat mõõtmist kuumutati objekt lämmastiku keskkonnas temperatuurini 150°C , et vabaneda kile pinnale kogunenud veest. Enne sensorkoste mõõtmist hoiti objekti stabiliseerimiseks >10 min lämmastikus.

4. Tulemused ja nende arutelu

4.1 Kilede paksus ja struktuur

Lõõmutatud kilede paksus määrati ellipsomeetriga. $\text{TiO}_2\text{:Nd}$ paksuseks tuli 70(2) nm ja $\text{TiO}_2\text{:Sm}$ paksuseks mõõdeti 68(2) nm.

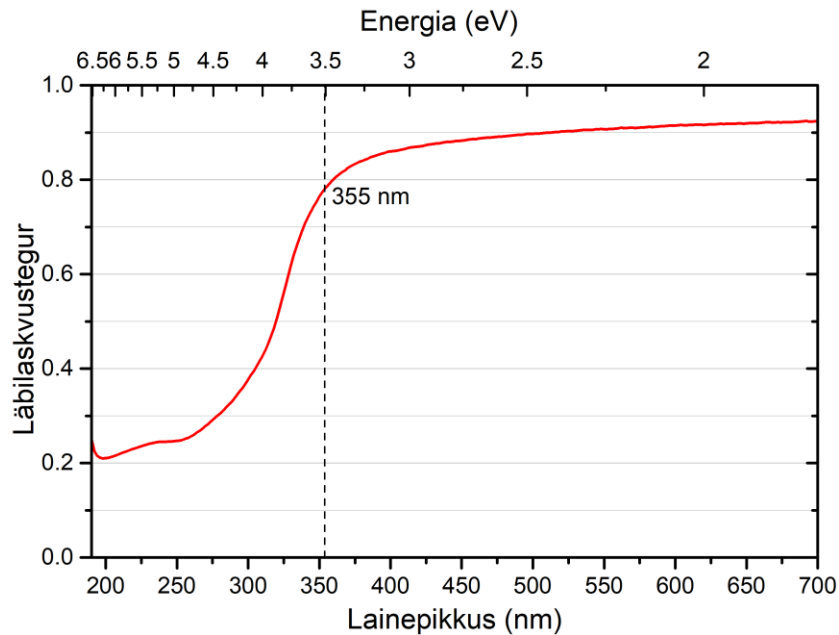
Enne lõõmutamist mõõdetud Raman-hajumine andis ainult kvartsaluse spektri (Joonis 2). Pärast lõõmutamist on Raman hajumise spektris ära tuntavad TiO_2 anataasi faasile iseloomulikud piigid [11]. Kuna kile on õhuke, on taustal ka kvartsaluse signaal [23], kuid siiski on selgelt näha kahe piigi (143 cm^{-1} ja 640 cm^{-1}) olemasolu. Kolmas piik nihkel 396 cm^{-1} on väga nõrk ning neljas piik (517 cm^{-1}) jääb kvartsaluse signaali varju.



Joonis 2. $\text{TiO}_2\text{:Nd}$ kile Raman-hajumise spekter.

Täiendava kinnituse saamiseks TiO_2 anataasi faasi tekkimise kohta mõõdeti aine läbilaskvustegur. Jooniselt 3 on näha, et neeldumine titaan(IV)oksiidi kiles luminescentsi ergastamiseks kasutatava laseri lainepikkusel 355 nm (3,5 eV) on vaid umbes 10%, kuigi on

teada, et anataasi keelutsooni laius on 3,2 eV (Joonis 3). Tõenäoliselt on nanokristallides keelutsooni laius suurenenud [24], nii et neeldumisspekter on nihkunud sinisesse.

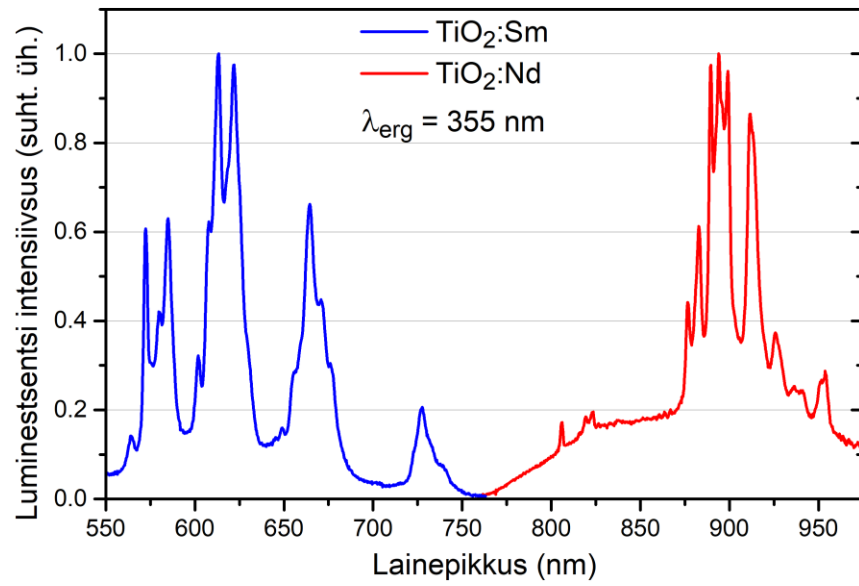


Joonis 3. TiO₂:Nd kile läbilaskvusspekter. 100%-st väiksem läbilaskvus punases piirkonnas on tingitud valguse peegelduskadudest pindadel.

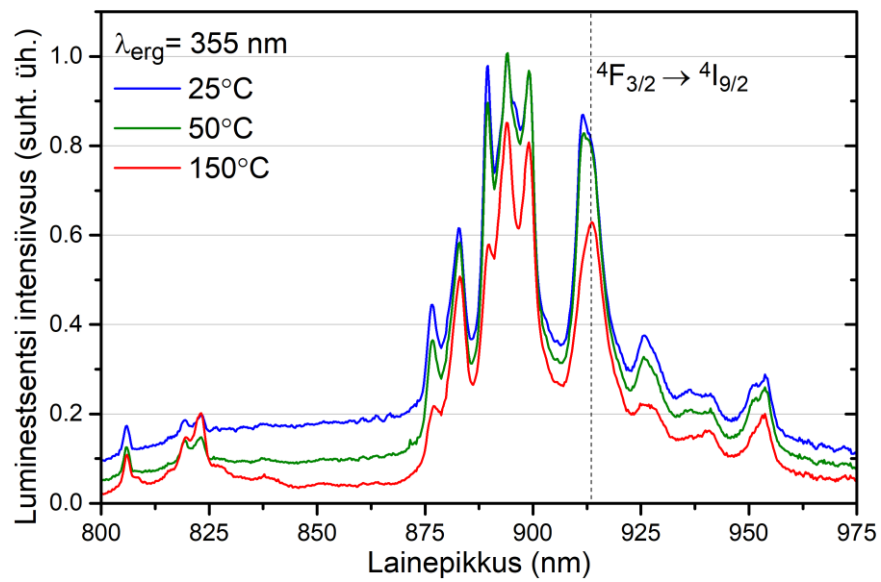
4.2 Luminestsents

TiO₂:Nd³⁺ ja võrdlusobjekti TiO₂:Sm³⁺ luminestsentsi spektrid on toodud Joonis 4. Samaariumi spekter jääb nähtavasse piirkonda, spektrivahemikku 550–750 nm. Neodüümi luminestsentsile iseloomulik spekter on, erinevalt samaariumist, spektri infrapunases osas, kõige intensiivsema osaga 900 nm ümber [18]. Mõlema kile spektri korral on täheldatavad kristallväljas lõhenenud peened spektrijooned, mis näitavad, et need ioonid on paigutunud kindlatesse positsioonidesse kristallvõres.

Lisaks mõõdeti TiO₂:Nd korral ka kiirgusspektrid erinevatel temperatuuridel vahemikus 25°C kuni 150°C (Joonis 5). Joonisel on toodud välja spektrid kolme temperatuuri jaoks ning on näha, et temperatuuri suurenedes taustkiirguse intensiivsus vähenes.



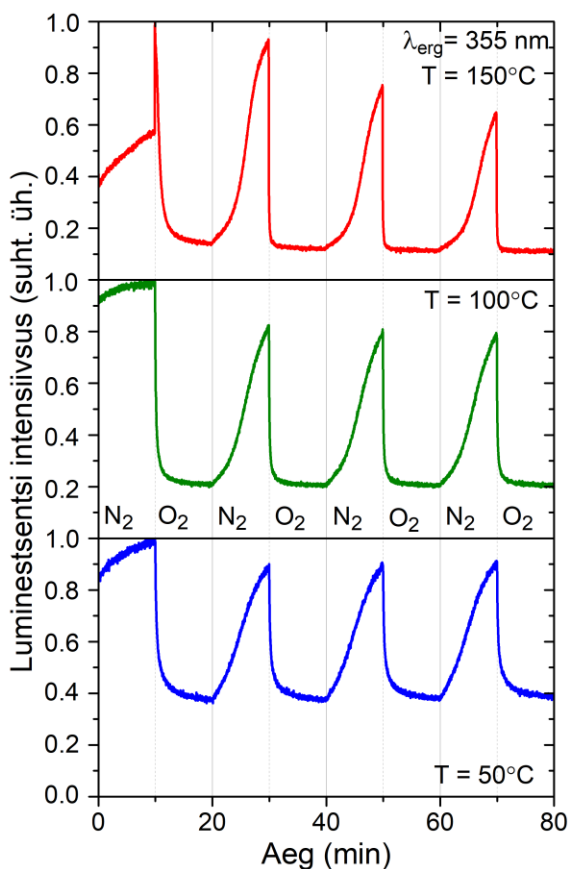
Joonis 4. $\text{TiO}_2\text{:Nd}^{3+}$ ja $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ kilede luminesentsi kiirgusspektrid toatemperatuuril.



Joonis 5. $\text{TiO}_2\text{:Nd}^{3+}$ kile luminesentsi spektri sõltuvus temperatuurist lämmastikukeskkonnas.

4.3 Sensorika

Sensorkoste mõõtmisi tehti temperatuuridel 50°C, 100°C ja 150°C ning sensorkoste saamiseks



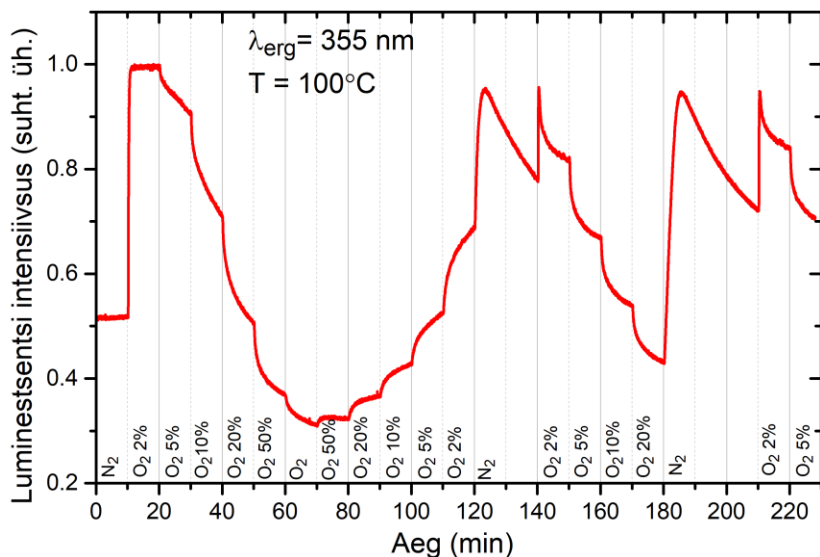
Joonis 6. TiO₂Nd kiirguse intensiivsuse muutumine ümbruskeskonna lülitamisel 100%-lise N₂ ja O₂ vahel. temperatuuriks 100°C.

Eelnevalt lämmastiku keskkonnas kuumutatud ja pikemat aega hoitud objektile kasvas esimesel gaasikeskkonna muutusel luminesents hüppeliselt (vt esimene gaasivahetus joonise 6 ülaosas), mille tekkimist alguses ei osatud seletada. Samuti oli ebatavaline nähtus see, et lämmastiku keskkonnas intensiivsus suurenes alguses kiirenevalt ja siis aeglustuvalt (mida näiteks TiO₂:Sm korral ei olnud).

integreeriti spektrit vahemikus 875 – 920 nm (Joonis 6).

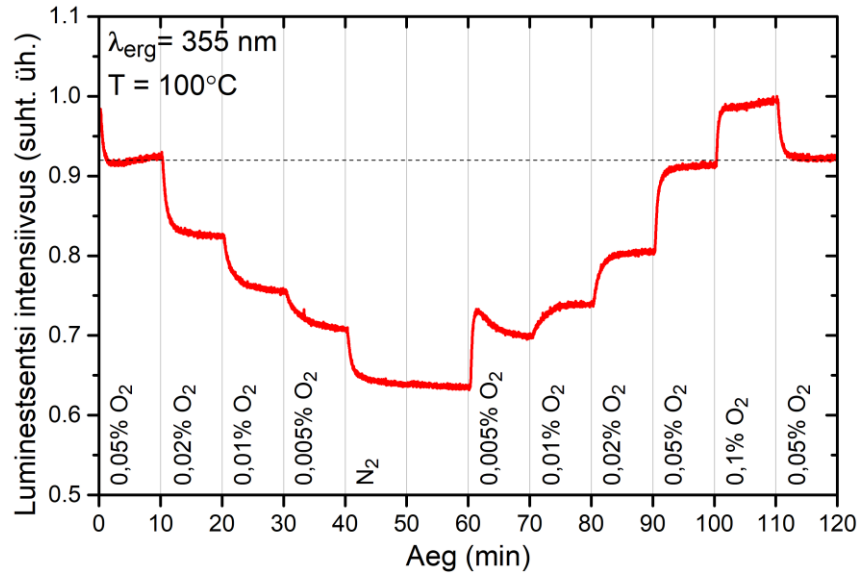
Gaasikeskkondadena kasutati vaheldumisi lämmastikku ja hapnikku 10-minutiliste intervallidena. On näha, et tegemist on pööratava protsessiga, kuid vastupidiselt eelnevalt uuritud TiO₂:Sm³⁺-ga, neodüümiga dopeeritud titaanoksiidi luminesentsi intensiivsus hapniku keskkonnas kahaneb. Lämmastiku keskkonnas on protsess esialgselt kiirenev ning hiljem aeglustuv. Temperatuuri suurenedes vähemalt hapniku adsorptsioonile vastav protsess selgelt kiireneb. 100°C-st suurematel temperatuuridel lämmastiku keskkonnas luminesentsi kasvamine kiirus kahaneb iga järgneva tsükliga, kuid sellest madalamatel temperatuuridel eksisteerib jällegi tugevam taustkiirgus. Seepärast valiti järgnevate eksperimentide läbiviimisel optimaalseks

Järgmise katsena vaadati $\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ luminesentsi käitumist erineva hapnikukontsentratsiooniga gaasikeskkonnas. Kõigepealt varieeriti hapniku kontsentratsiooni järk-järgult 0-st 100%-ni ja siis tagasi (Joonis 7). Kuna 2%-lise hapnikukontsentratsiooni korral signaal järsku suurenes, korralditi osaliselt katseseeria veendumaks, kas 2%-lise hapnikukontsentratsiooni korral hüpe kordub. Jooniselt on näha, et ka kordusmõõtmistel 2%-se kontsentratsiooni korral signaal alguses järsult suureneb ning sellest suurtematel kontsentratsioonidel langeb.



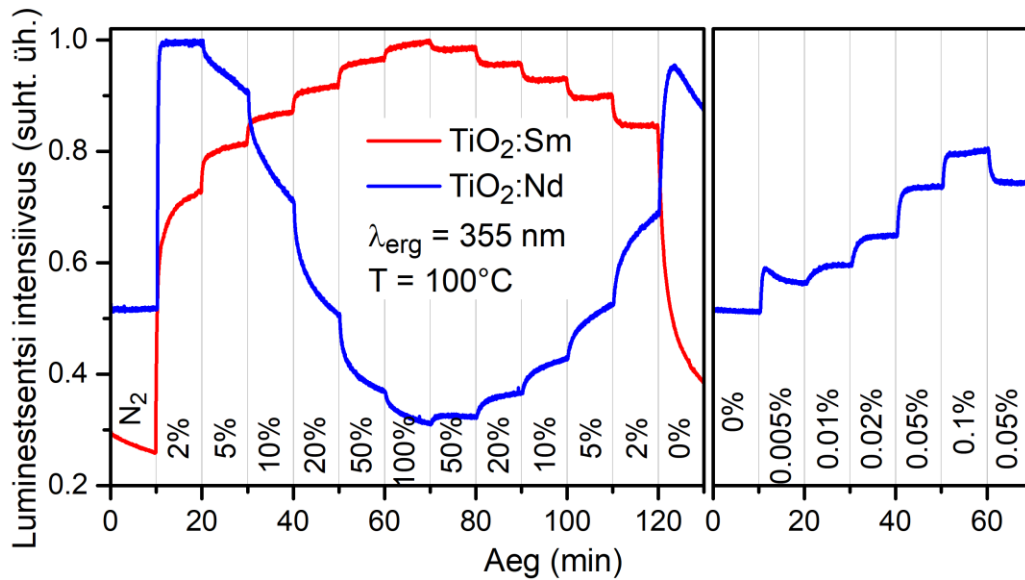
Joonis 7. $\text{TiO}_2:\text{Nd}$ kile luminesentsi intensiivsuse käitumine hapnikukontsentratsiooni süstemaatilisel muutmisel.

Selgitamaks järsku hüpet madalal hapniku kontsentratsioonil, teostati analoogne eksperiment väiksematel hapniku kontsentratsioonidel vahemikus 0,005% kuni 0,1% (Joonis 8). Jooniselt on näha, et luminesentsi intensiivsus muutub üsna süstemaatiliselt, kasvades hapniku kontsentratsiooni suurenemisega.



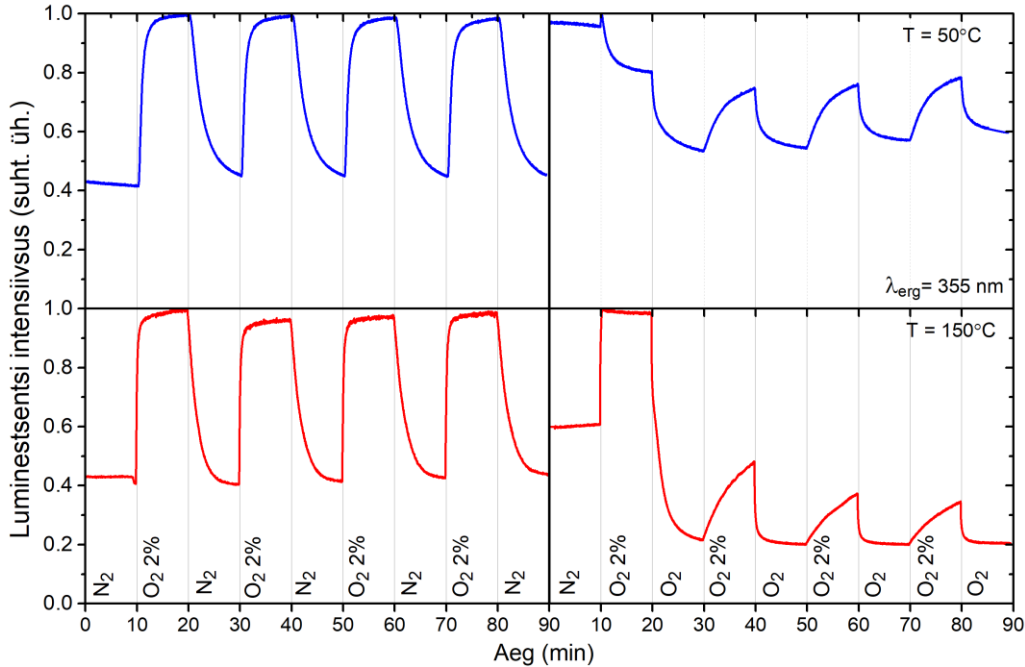
Joonis 8. $\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ luminesentsi intensiivsuse muutumine väikestel (kuni 0,1%) hapniku osarõhkudel N_2 ja O_2 segus.

Võrdluseks mõõtsime analoogse sensorikostega $\text{TiO}_2:\text{Sm}$ kile (Joonis 9) . Selle objekti käitumine on kooskõlas varasemalt pulbrite peal mõõdetud tulemusega [7]. Võrreldes samaariumiga dopeeritud titaanoksiidi sensorikostega, käitub $\text{TiO}_2:\text{Nd}$ luminesentsi intensiivsus gaasikeskkondade vahetusel erinevalt. Väikeste hapnikukontsentratsioonide korral suureneb $\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ luminesentsi intensiivsus samamoodi nagu $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ luminesents. Teatud kontsentratsioonist alates muutub protsess vastupidiseks – neodüümiga dopeeritud kile kiirguse intensiivsus kahaneb.



Joonis 9. TiO₂:Nd ja TiO₂:Sm kilede sensorkostete võrdlus. TiO₂:Nd andmed on samad nagu joonistel 7 ja 8.

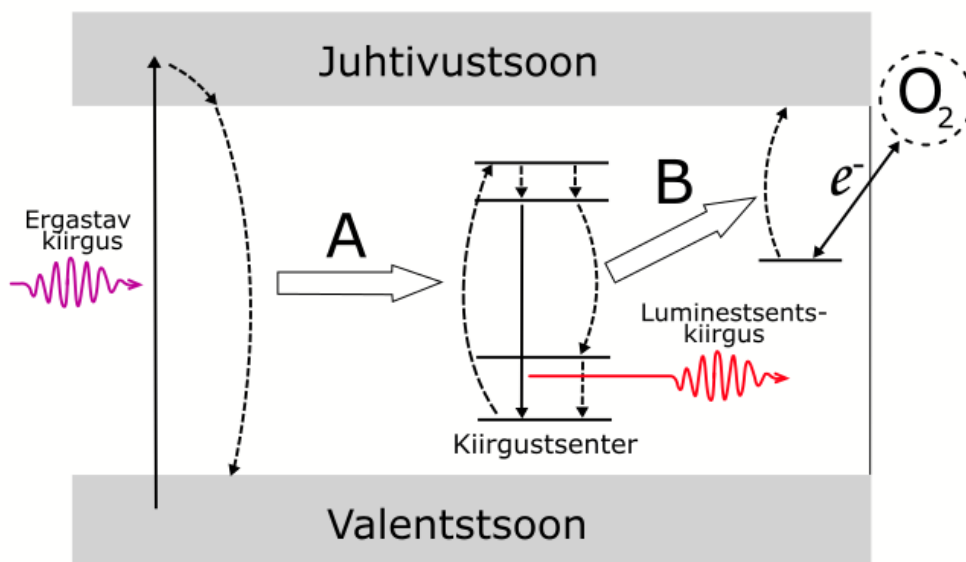
Kahe erineva protsessi paremaks mõistmiseks mõõdeti TiO₂:Nd³⁺ sensorkostet eraldi kummaski kontsentratsioonivahemikus kahel erineval temperatuuril. Ühel juhul vahetati keskkonda puhta lämmastiku ja 2%-lise hapniku vahel ning teisel juhul 2%-lise hapniku ja puhta hapniku vahel (Joonis 10). Kooskõlas eelnevate katsetega on näha, et madala hapniku kontsentratsiooni ja lämmastiku keskkonna vahetumisel signaali intensiivsus hapniku juuresolekul süstemaatiliselt kasvab (sarnaselt võrdlusobjektiga) ning ei esine suurt erinevust 50°C ja 150°C vahel. Seevastu vahetades gaasikeskkonda puhtast hapnikust 2%-lise hapnikukontsentratsiooni, luminesentsi tugevus kahaneb. 50°C juures signaali suhteline tõus jääb iga tsükli korral samaks, kuid eksisteerib väike triiv. 150°C korral triiv puudub, kuid signaali tugevus iga järgneva tsükliga kahaneb. Seega mõlema protsessi korral oli märgata süstematilist korduvust, kuid puhta hapniku ja 2%-lise hapniku kontsentratsiooni korral oli efekt märksa nõrgem.



Joonis 10. $\text{TiO}_2\text{Nd}^{3+}$ luminesentsi muutus hapnikus temperatuuridel 50 ja 150 kraadi.. Vasakul: Luminesentsi käitumine puhtas lämmastikus ja 2%-se hapniku-lämmastiku segus. Paremalt: Luminesentsi muutus 2%-lise hapnikukontsentratsiooni ja puhta hapniku keskkondade vahel.

4.4 Tulemuste arutelu

Nii $\text{TiO}_2\text{Nd}^{3+}$ kui ka $\text{TiO}_2\text{Sm}^{3+}$ korral kile poolt kiiratud luminesents sõltub süstemaatiliselt hapniku kontsentratsioonist ümbruskonnas. Võrdlusobjekti TiO_2Sm ergastuse ja kiirguse protsesse on eelnevalt uuritud ning nende põhimõtteline skeem on toodud Joonis 11. Sm^{3+} luminesentsi intensiivsus hapniku kontsentratsiooni suurenedes kasvab monotoonselt, mille toimemehhanismi seletuseks on pakutud järgnevat: footonite neeldumisel titaanoksiidis ergastatakse elektronid valentstsoonist juhtivustsooni ning kristallvõresse tekivad elektron-aukpaarid. Selle tagajärjel tekkinud eksitonid on võimelised ergastama kristallvõres paiknevaid samaariumi ioone. Ergastatud Sm^{3+} ioonid kas a) kiirgavad footoni või b) toimub energia ülekande samaariumi ionilt teatavale kristallvõre või pinnadefektile, mistõttu luminesents kustub. Hapniku adsorbeerumine kristalli pinnale võib vähendada nimetatud defektide arvu (tõenäoliselt defekti laenguseisund muutub laenguülekande tõttu), mille tulemusena Sm^{3+} iooni kiirgus suureneb [7].



Joonis 11. Lihtsustatud skeem haruldaste muldmetallide luminesentsi mehhanismist titaandioksiidi kiles. Energiaülekande A teel toimub kiirgustsenteri ergastamine ja energiaülekande B teel luminesentsi kustutamine. Pinnale adsorbeerunud hapniku molekuli ja luminesentsi kustutava defekti vahel toimub elektroni ülekanne.

Nd^{3+} ionide kiirgus käitus samaariumi ionidega sarnaselt vaid väga väikestel hapniku osarõhkudel. Kontsentratsioonide suurenedes muutus neodüümi kiirguse käitumine vastupidiseks. Arvestades, et igas muus aspektis on proovid ja lisandi luminesentsi käitumine identsed, on usutav, et madalatel kontsentratsioonidel on toimemehhanism sarnane samaariumiga, kus luminesentsi kustutavad defektid blokeeritakse adsorbeerunud hapniku poolt (protsessi B ei toimu). Suurematel kontsentratsioonidel peab tekkima täiendav konkureeriv protsess, mis vähendab luminesentsi tugevust. On mõeldav, et energia ülekanne kristallvõrelt ionile (protsess A) võib olla häiritud hapniku molekulide tõttu, mille tagajärjel ergastatud ionide arv väheneb. See võib olla seotud erinevustega 4f energiatasemete paiknemises, sest Nd^{3+} ja Sm^{3+} ionid on nii suuruse kui ka laengu poolest sarnased. Nende asjaolude väljaselgitamine vajab täiendavaid uuringuid. Vastuse küsimusele, kas hapniku poolt on mõjutatud protsess A või B, annaks Nd^{3+} kustumiskineetika uurimine. Õhukese kile kujul vajab see aga ülitundlikku fotodetektorit, mis toimiks ka lähi-infrapunases piirkonnas.

Kokkuvõte

Antud töös uuriti neodüümiga dopeeritud titaanoksiidi kile sobivust hapniku sensormaterjalina, mille töö põhineks luminesentsi koste jälgimisel. 70 nm paksune $\text{TiO}_2\text{:Nd}$ kile prepareeriti kvartsalusele pulsslasersadestuse meetodil. Võrdlusobjektina kasutati samadel tingimustel valmistatud $\text{TiO}_2\text{:Sm}$ kile. Pärast lõõmutamist olid mõlemad kiled valdavalt anataasi faasis ja 355 nm laseriga ergastamisel detekteeriti Nd^{3+} ja Sm^{3+} ionide intensiivne luminesents.

Sensormõõtmised näitasid, et $\text{TiO}_2\text{:Nd}^{3+}$ luminesentsi intensiivsust on võimalik mõjutada hapniku kontsentratsiooni muutmisega ümbruskonnas. Seejuures esines kaks vastandlikku sensorefekti – väikestel hapniku kontsentratsioonidel lisandioonide luminesents kasvas hapniku osarõhu kasvades (sarnaselt Sm^{3+} -ga), küllalt suurtel kontsentratsioonidel hakkas hoopis kahanema. Töö käigus jõuti järgnevatele järeldustele:

- Nd^{3+} lisandioonide luminesentsi intensiivsus sõltub süstemaatiliselt hapniku kontsentratsioonist ümbruskonnas.
- Väikestel hapniku osarõhkudel mõjutab Nd^{3+} luminesentsi intensiivsuse muutumist luminesentsi kustutavate võre defektide hulga vähenemine hapniku adsorbeerumisel oksiidi pinnale.
- Hapniku kontsentratsiooni edasisel suurendamisel tekib tõenäoliselt konkureeriv protsess, mis vähendab Nd^{3+} ergastamise efektiivsust. $\text{TiO}_2\text{:Sm}$ korral seda ei esinenud.
- Kile võiks olla rakendatav madalate hapnikukontsentratsioonide tuvastamiseks.

Tänuavaldused

Autor soovib avaldada siirast tänu inimestele, kes aitasid selle töö valmimisel. Eelkõige tänab autor töö juhendamise ja toe eest Valter Kiisk'i, Laurits Puusti ja Raivo Jaanisod. Katseobjektide valmistamise eest soovib autor tänada Margus Kodu ja Tea Avarmaad.

Kirjandus

1. Xu-dong Wang, Otto S. Wolfbeis, Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications (2014) Chemical Society Reviews, 43, 3666-3761
2. Ghenadii Korotsenkov, Handbook of Gas Sensor Materials, Volume 2,
3. Joseph R. Stetter, Amperometric Gas Sensors – A Review (2008) Chemical Reviews, 108-2, 352-366
4. R. Jaaniso, O. K. Tan (Eds.), Semiconductor Gas Sensors, Woodhead, Cambridge, 2013
5. V.M. Zhytovetsky, D. I. Popovych, S. S. Savka, A. S. Serednytski. Nanopowder Metal Oxide for Photoluminescent Gas Sensing (2017) Nanoscale Research Letters, 1-5
6. L. Puust, V. Kiisk, M. Eltermann, H. Mändar, R. Saar, S. Lange, I. Sildos, L. Dolgov, L. Matisen, R. Jaaniso, Effect of ambient oxygen on the photoluminescence of sol-gel-derived nanocrystalline ZrO₂:Eu,Nb (2017) Journal of Physics D: Applied Physics, 50
7. M. Eltermann, V. Kiisk, A. Berholts, L. Dolgov, S. Lange, K. Utt, R. Jaaniso, Modeling of Luminescence-based Oxygen Sensing by Redox-switched Energy Transfer in Nanocrystalline TiO₂:Sm³⁺ (2018) Sensors and Actuators B: Chemical, 265, 556-564
8. Jane Hodgkinson, Ralph P. Tatam, Optical gas sensing: a review (2013) Measurement Science and Technology, 24, 1-60.
9. Claus Feldmann, Thomas Jüstel, Cees R. Ronda, Peter J. Schmidt, Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application (2003) Advanced Functional Materials, 13-7, 511-516
10. J. Garcia Sole, L. E. Bausa, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids (2005) John Wiley & Sons Ltd, 199-234
11. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films (1994) Journal of Applied Physics, 75-4, 2042-2047
12. H. Tang, H. Berger, P. R. Schmid, F. Levy, G. Burri, Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals (1993) Solid State Commun, 87, 847-850.
13. D. Pallotti, E. Orabona, S. Amoruso, P. Maddalena, S. Lettieri. Modulation of mixed-phase titania photoluminescence by oxygen adsorption (2014) Applied Physics Letters, 105, 1-5.

14. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran. Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders (2014) *Journal of Luminescence*, 146, 199-204.
15. Ping Wang, Tengfeng Xie, Liang Peng, Haiyan Li, Tongshun Wu, Shan Pang, Dejun Wang. Water-Assisted Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals: Mechanism and Sensing Properties to Oxygen at Room Temperature (2008) *Journal of Physical Chemistry*, 112, 6648-6652.
16. Karen L. Frindell, Michael H. Bartl, Matthew R. Robinson, Guillermo C. Bazan, Alois Popitsch, Galen D. Stucky, Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls (2003) *Journal of Solid State Chemistry*, 172, 81-88
17. Wenqin Luo, Renfu Li, Xueyuan Chen. Host-Sensitized Luminescence of Nd³⁺ and Sm³⁺ Ions Incorporated in Anatase Titania Nanocrystals (2009) *Journal of Physical Chemistry*, 113, 8772-8777
18. Arijita Chakraborty, Gouranga H. Debnath, Nayan Ranjan Saha, Dipankar Chattopadhyay, David H. Waldeck, Prasun Mukherjee, Identifying the Correct Host-Guest Combination To Sensitize Trivalent Lanthanide (Guest) Luminescence: Titanium Dioxide Nanoparticles as a Model Host System (2016) *The Journal of Physical Chemistry*, 120, 23870-23882
19. Georgios Charalampides, Konstantinos I. Vatalis, Baklavariadis Apostoplos, Benetis Ploutarch-Nikolas, Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe (2015) Elsevier B. V. *Procedia Economics and Finance*, 24, 125-135
20. Thomas Jüstel, Hans Nikol, Cees Ronda, New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays (1998) *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 3084-3103
21. Jean-Claude G. Bünzli, Calude Piguet, Taking Advantage of Luminescent Lanthanide Ions (2005) *Chemical Society Reviews*, 34, 1048-1077
22. H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals (1993) *Solid State Communications*, 87-9, 847-850

23. Marvin C. Tobin, Tryggve Baak. Raman Spectra of Some Low-Expansion Glasses (1968)
Journal of the Optical Society of America, 58(11), 1459-1461.
24. Catherine B. Almquist, Pratim Biswas, Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity (2002) Journal of Catalysis, 212, 145-156

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristiina Akulitš

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „TiO₂:Nd³⁺ õhukeste kilede fotoluminestsentsi hapnikutundlikkus” (bakalaureusetöö),

mille juhendajad on Valter Kiisk, Laurits Puust ja Raivo Jaaniso

- 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 alates **31.12.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **01.06.2018**