

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
FÜÜSIKA INSTITUUT

Annika Pille

**JOODI LÕKSUSTAMISE UURIMINE NANOPOORSES  
12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KRISTALLSTRUKTUURIS**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Dr. Eduard Feldbach

Eliko Töldsepp, MSc

Tartu 2013

# Sisukord

Sissejuhatus .....	3
1 Kirjanduse ülevaade .....	4
1.1 C12A7 kristall- ja elektronstruktuur ning võimalikud rakendused .....	4
1.2 Jood C12A7s.....	8
1.3 Elektron- ja ioonkimpude vastastikmõju dielektrikutega.....	9
1.4 Ioonkiire tehnoloogiad.....	12
1.5 Termostimuleeritud luminescents.....	14
2 Eksperimentaalne osa.....	18
2.1 C12A7 joodiga implanteeritud objektide valmistamine .....	18
2.2 Objektidega teostatud mõõtmised .....	21
3 Objektide karakteriseerimine ja tulemuste analüüs.....	22
Kokkuvõte .....	27
Summary .....	28
Tänuavaldused.....	29
Kasutatud kirjandus.....	30

# Sissejuhatus

Kaltsiumaluminaadi  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) ehk lühendatult C12A7 uurimisega on põhjalikumalt tegeletud alates 2002. aastast, kui Jaapani materjaliteaduse professor Hideo Hosono avaldas kolleegidega ajakirjas Nature artikli [1], milles kirjeldati antud materjali muutumist isolaatorist elektrijuhiks UV-kiirguse toimetel. Varasemalt leidis aine kasutust tsemenditööstuses, kuid tänaseks on leitud rakendusperspektiivi elektroonikas, optikas, keemias jne. Laialdased rakendused on võimalikud tänu aine omapärasele nanopoorsele struktuurile ( $\sim 0,4$  nm läbimõõduga puurid ja lai keelutsoon), kuhu saab sisse viia mitmeid anioone ja ka elektrone. TÜ füüsika instituudi ionokristallide füüsika laboris on C12A7 uurimisega tegeletud alates 2006. aastast. Uuritud on karkassi omaergastusi, luminesentsitsentrite parameetreid mõnede puurisiseste ionidega ja karkassi sisseviidud  $\text{Ce}^{3+}$  -ga erimite korral ning efektiivseimat viisi C12A7 erimite sünteesiks. Samuti on määratud keelutsooni laius ( $\sim 7$  eV) [2–6].

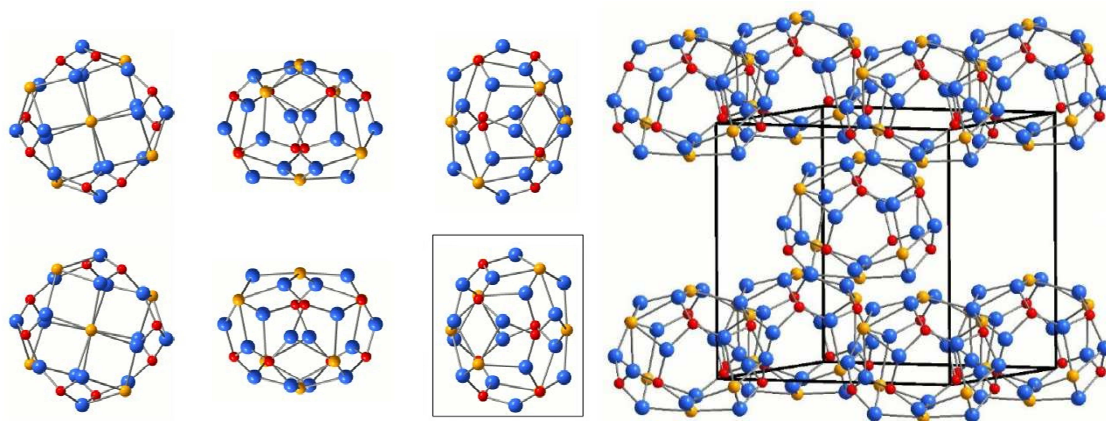
C12A7-t on viimastel aastatel palju uuritud ning selle nanopuuridesse viidud elektrone [1], [7] ja erinevaid anioone, näiteks  $\text{H}^-$  [1],  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  [8],  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{Au}^-$  [9], [10]. Täpsemalt on uurimata lõksustatud joodiga erim. Ainsad teadaolevad katsetused joodi difundeerimiseks C12A7 struktuuri on pärit E. Tõldsepa magistritööst [6], mille tulemused vajavad edasist uurimist. Üheks võimaluseks erinevate anioonide C12A7 puuridesse sisseviimiseks on ionimplanteerimise meetod. Sellist meetodit on kasutanud C12A7: $\text{Au}^-$  erimi valmistamiseks ka Tokyo Tehnoloogiainstituudi teadlased [9].

Antud töö eesmärgiks on joodiga implanteeritud C12A7 keraamikate valmistamine ja omaduste uurimine kasutades Rutherfordi tagasihajumise, Ramani hajumise, termostimuleeritud luminesentsi ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetodeid.

# 1 Kirjanduse ülevaade

## 1.1 C12A7 kristall- ja elektronstruktuur ning võimalikud rakendused

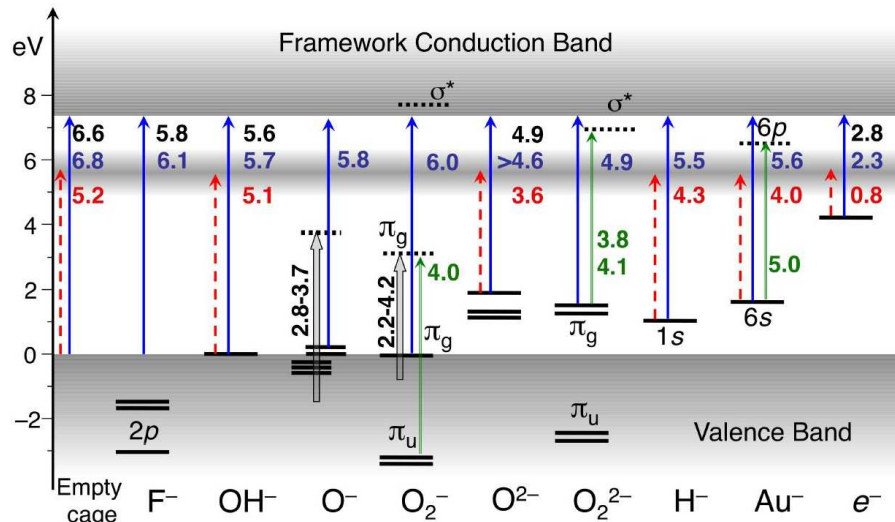
C12A7 kristallstruktuur (ruumirühm I-43d,  $a=11,989 \text{ \AA}$  [11]) (vt joonis 1) koosneb positiivselt laetud võrearkassist, mis omab  $+4e$  suurust laengut ühikraku kohta, ning seda laengut kompenseerivatest karkassiga nõrgalt seotud "vabadest" anioonidest. Stöhhiomeetrilise C12A7 ühikraku kuubilist kristallstruktuuri saab kirjeldada valemiga  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$  [1], kus nurksulgudes olev osa tähistab võrearkassi (kokku 116 iooni) ja  $2\text{O}^{2-}$  vabu anioone. C12A7 ühikrakk koosneb kaheteistkümnest umbes 0,4 nm diameetriga vaba ruumiga puurist, efektiivse laenguga  $+1/3e$ . Iga puur koosneb 6st  $\text{Ca}^{2+}$ , 8st  $\text{Al}^{3+}$  ja 16st  $\text{O}^{2-}$  C12A7 kristallvõres on puure kuut liiki, need erinevad üksteisest ainult ruumilise orientatsiooni ja kiraalsuse poolest ning moodustavad sama liiki puuridega ruumkeskendatud võre. Puurid on ühenduses 8 lähima naaberpuuriga  $3,7 \text{ \AA}$  ava kaudu, jagades kuueatomilist Ca-O-Al-O-Al-O ahelat [12]. Stöhhiomeetrilise C12A7 karkassi positiivset laengut kompenseeriva kahe vaba  $\text{O}^{2-}$  paiknemine puurides on juhuslik, sealjuures 5/6 ühikraku puuridest ( $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) jääb täitmata [8].



*Joonis 1: Erineva kiraalsusega puurid ja sama kiraalsusega puuride ruumkeskendatud võre.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ja  $\text{O}^{2-}$  ioonid on kujutatud vastavalt oranžide, punaste ning sinistena [13].*

Puuriseseid  $\text{O}^{2-}$  anioone on võimalik asendada teiste anioonide ja ka elektronidega ( $\text{H}^-$  [1],  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  [8],  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{Au}^-$  [9], [10],  $e^-$  [1], [7], vt ka tabel 1). Anioonide asendused muudavad C12A7 võrestruktuuri ning selle stabiilsust. Asendamine ühevalentsete anioonidega stabiliseerib võret, kuna negatiivne laeng on sel juhul jaotunud puurides ühtlasemalt [14]. C12A7 võrekonstant sõltub puuris olevatest vabadest anioonidest [15, 16]. Puurid

deformeeruvad sõltuvalt puurisisese aniooni suuruselt ning laengust. Negatiivse puurisisese aniooni tõttu nihkuvad kaks puuri poolustel neljandat järku sümmeetriateljel paiknevat  $\text{Ca}^{2+}$  iooni. Võrreldes tühja C12A7 puuri vastavates positsioonides paiknevate  $\text{Ca}^{2+}$  ionide vahelise kaugusega, on puurisisestest kahevalentsetest anioonidest tingitud puurideformatsioon suurem kui ühevalentsete anioonide korral [17].



**Joonis 2:** Üheelektronilise energianivood (horisontaalsed jooned) ja optiliste üleminekute ergastusenergiad (numbrilised väärtused elektronvoltides). Mustas horisontaalkirjas on esitatud eksperimentaalselt määratud, sinises kirjas üleminekule VB -> FCB vastavad, punases kirjas üleminekule VB -> CCB vastavad energiad, rohelises kirjas anioonide siseste nivoo vahelised üleminekud ning mustas vertikaalkirjas ergastusenergiad valentsitsoonist puurisiseste anioonide energiatasemetele [18].

Tulenevalt C12A7 omapärasest võrestruktuurist on ühendil ka ainulaadsed elektroonsed omadused. Ühendi tsoonistruktuur (vt joonis 2 [18]) on iseloomulik tavalistele isolaatorile, koosnedes valentsitsoonist (VB-valence band), mille lae moodustavad võre hapniku  $2p$  orbitaalid, võre juhtivustsoonist (FCB – Framework Conduction Band), mille põhja moodustavad tühjad  $\text{Ca}^{2+}$   $4s$  orbitaalid ning laiast keelutsoonist, mis jääb valents- ja juhtivustsooni vahele. Arvutuslikult on hinnatud C12A7 keelutsooni laiuks  $\sim 7,3$  eV [17], eksperimentaalselt  $\sim 7$  eV [3]. *University College Londoni* teadlaste arvutused [17] näitavad, et C12A7 vabad energianivood jagunevad kaheks – karkassi juhtivustsooniks ja puuride juhtivustsooniks. Suur osa positiivse osalaenguga puure on tühjad, kuna vastavalt aniooni laengule (-1 või -2) paiknevad need ainult 1/3-s või 1/6-s puuridest. Puuride juhtivustsoon (CCB – Cage Conduction Band) tekibki tihedalt paiknevate tühjade positiivselt laetud puuride  $s$ -tüüpi olekute tõttu. CCB on  $\sim 1$  eV laiune ja paikneb C12A7 keelutsoonis,  $\sim 5,9$  eV valentsitsoonist kõrgemal. Puuride juhtivustsoon muudab C12A7 ainulaadseks ühendiks, võimaldades isolaatori muutmist elektronjuhiks. Stõhhiomeetrilise C12A7 korral tühi CCB

muutub teoreetilisele maksimumile lähedase puurisiseste elektronide kontsentratsiooni korral ( $\sim 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) osaliselt elektronidega täidetud tsooniks ning C12A7 saavutab metallilise elektrijuhtivuse [8]. Elektroniga täidetud puuri võib vaadelda ka kui nn  $F^+$  tüüpi defektitsentrit [14].

Lisaks puuride juhtivustsoonile võivad C12A7 puuridesse lõksustatud anioonide energianivood paikneda keelutsoonis (vt joonis 2), erandiks on  $F^-$ , mille 2p nivood asuvad valentsitsoonis. Kahe juhtivustsooni ja keelutsooni seisundite olemasolu viitab C12A7 neeldumisspektri keerukusele ja sõltuvusele puurisiseste ionide kontsentratsioonist. Arvutuste kohaselt [17] on võimalikud järgmised elektroonsed üleminekud:  $VB \rightarrow FCB$ ,  $VB \rightarrow CCB$ ,  $X^- \rightarrow FCB$ ,  $X^- \rightarrow CCB$ , kus  $X^-$  tähistab vaba aniooni. Lisaks on hapnikuradikaalide ( $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$ ) korral võimalikud  $VB \rightarrow X$  ja anioonide siseste nivood vahelised üleminekud. Üleminekuenergiad valentsitsoonist puuride juhtivustsooni (5,2 kuni 6,2 eV) ei sõltu oluliselt puurisisestest anioonidest, kuna puuride juhtivustsoon on seotud valdavalt tühjade puuridega. Üleminek valentsitsoonist karkassi juhtivustsooni aga määrab keelutsooni laiuse ning sõltub vabade anioonide poolt valentsitsooni laiusele tekitatud häiritustest. Seega toimuvad üleminekud valentsitsoonist karkassi juhtivustsooni erinevate anioonide korral erinevatel energiatel ning muutes C12A7 puuride sisu on võimalik muuta ühendi optilisi ja elektroonseid omadusi [8, 17].

C12A7 võimalikud rakendused (vt täpsemalt tabel 1) tulenevad ühendi eripärasest kristall- ja elektronstruktuurist. Fundamentaaluuringute seisukohast on oluline nanomõõtmeliste puuride olemasolu, mis võimaldab põhjalikumalt uurida erinevaid anioone neid puuridesse lõksustades, nii on näiteks uuritud eksootilist  $Au^-$  aniooni [9]. Kuna keelutsooni laius sõltub puurisisestest anioonidest, on ühendit võimalik kasutada optikas tüüritava neeldumissärega filtrina. Üheks perspektiivikamaks rakenduseks võib pidada C12A7:e<sup>-</sup> tahkiskilede ja polükristallide kasutamist läbipaistvate elektroodidena [19]. Praegu kasutusel olevad elektroodid baseeruvad ülemineku- või raskmetallide oksiididel, mis on oluliselt kõrgema hinnaga. Lisaks saab C12A7 elektriidi kasutada näiteks madalal temperatuuril elektrone kiirgava allikana ja OLED katoodi materjalina [20], kuna ühendile on omane elektroni väike (2,1 eV [21]) väljumistöö ja tugevalt redutseerivad omadused [21]. Analoogsel viisil saab C12A7 kiirgama panna ka anioone, näiteks on saadud C12A7 baasil intensiivne  $O^-$  ioonkiirgur, rakendades alalispinget kõrge  $O^-$  kontsentratsiooniga C12A7-le [22]. C12A7 elektriidi monokristallides ja tahkiskiledes on ka avastatud ülijuhtivus, mille kriitiline temperatuur jääb 0,14 K ja 0,4 K vahele, sõltudes elektronide kontsentratsioonist [7].

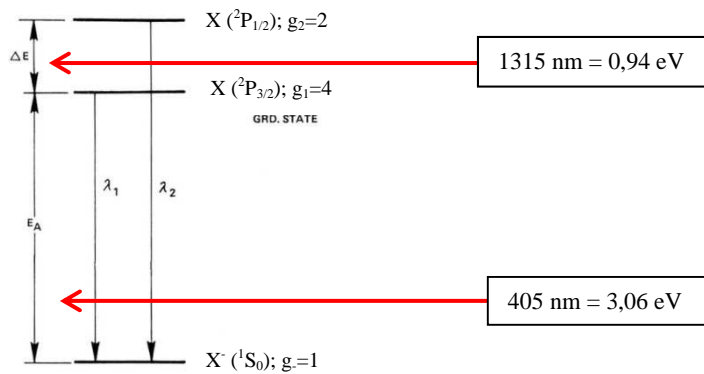
Puurisisene üksus	Meetod kristallstruktuuri viimiseks	Muutuste analüüs ja olulisus, võimalikud rakendused
F <sup>-</sup>	CaF <sub>2</sub> atmosfääris lõõmutamine [8]; CaF <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> ja γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tahkefaasireaktsioon [23]	Stabiilne F <sup>-</sup> anion C12A7 puurides; perspektiivne meetod pooljuhtide pindade töötlemiseks [23]
OH <sup>-</sup>	Järeltöötlus niiskes atmosfääris [8]	benseen -> fenool süntees, NO redutseerimisreaktsioon, mikroorganismide kiireks inaktiveerimiseks[24]; kõige stabiilsem O <sup>2-</sup> asendav anioon [25]
O <sup>-</sup>	CaCO <sub>3</sub> ja γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tahkefaasireaktsioon kuivas õhus [26]	O <sup>-</sup> lõksustamine ja kiirgamine [26]; stabiilne kuni ~200 °C [8]
H <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> implantatsioon C12A7 kilesse [27]	benseen -> fenool süntees, NO redutseerimisreaktsioon, mikroorganismide kiireks inaktiveerimiseks [24]; pärast kiiritamist UV-ga elektrijuht, juhtivust kustutatav ~300 °C => rakendus optiliselt ülekirjutatava seadmena [27]
Au <sup>-</sup>	Au <sup>+</sup> ioonimplantatsioon C12A7-sse [9]	Au <sup>-</sup> stabiliseerumine puurides doosidel < 10 <sup>16</sup> at/cm <sup>2</sup> [9]
Cl <sup>-</sup>	C12A7 ja CaCl <sub>2</sub> graanulite lõõmutamise teel [28]; CaCO <sub>3</sub> , γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ja CaCl <sub>2</sub> tahkefaasireaktsioon Cl <sub>2</sub> /Ar segu atmosfääris [29]	Puhta Cl <sup>-</sup> saamine, võimalik kasutada pooljuhtide plasmäsöövitusel efektiivsuse tõstmiseks; Cl <sup>-</sup> kiirgamine [29]; üks põhikoostisosi keskkonnasõbralikus tsemendis, Cl <sup>-</sup> kui korrosiooni inhibitor [30]
e <sup>-</sup>	C12A7 kiiritamine kõrge energiaga inertgaasi ionidega (Ar <sup>+</sup> , Xe <sup>+</sup> ) kõrgel temperatuuril [9];	Esimene toatemperatuuril stabiilne elektritsiid, võimaldab laialdasi optoelektronilisi rakendusi [1]

Tabel 1: C12A7 erimid, nende süntees ning saadud tulemuste olulisus.

Lisaks on leitud, et Ru/C12A7:e<sup>-</sup> on võimalik hakata kasutama elektrondoonorist katalüsaatorina ammoniaagi tootmises, võimaldades vähendada reaktsiooni aktivatsioonienergiat poole võrra. Samuti on Ru/C12A7:e<sup>-</sup> eeliseks H<sub>2</sub> pöörduv absorptsioonivõime, mis takistab katalüsaatori tööefektiivsuse langust ka kõrgetel gaasirõhkudel. Antud rakendus on äärmiselt oluline, kuna maailmas toodetakse aastas umbes 160 miljont tonni ammoniaaki, mis kulutab 1% inimkonna poolt tarvitavast energiast [31].

## 1.2 Jood C12A7s

Nanomõõtmeliste tühimikega materjale kasutatakse tühimikesse lõksutatud üksikute aatomite ning molekulide fundamentaalseteks uuringuteks ja selle kaudu uute võimalike rakenduste leidmiseks. C12A7-sse on sisse viidud mitmete elementide, sh ka halogeenide, kuid mitte suurima halogeeni, joodi, anioone. Joodi puhul pakub erilist huvi  $\Gamma$  iooni lõksustamise võimalus. Sellest elektroni eemaldamisel tekkiva neutraalse joodi baasil võiks realiseerida lähil-  
infrapuna kiirgusallika. Teatavasti on joodi aurudel ehitatud võimsamaid infrapunase spektripiirkonna (1,3  $\mu\text{m}$ ) lasereid (vt joodi energianivoode skeem joonisel 3 [32]) [33]. Seetõttu pakub edaspidi erilist huvi uurida C12A7-s lõksustatud  $\Gamma$  iooni elektronstruktuuri, kuid esialgu on vaja näidata, et selline lõksustamine on võimalik, sest  $\Gamma$  diameeter ( $\sim 0,412$  nm [34]) on väga lähedane vaba ruumi diameetrile C12A7 puuris. Joodi ioone on uuritud erinevates tahkiste ja vääriskaaside maatriksites, kuid mitte C12A7-s. Valdavalt on joodi poorsesse ühendisse viimiseks kasutatud difundeerimist, kuid eelnevad eksperimendid on näidanud, et difusiooni teel joodi sisseviimine C12A7-sse on raskesti kontrollitav ja tulemuste korratavus halb [6]. Ioonimplantatsioon on pooljuhtide valmistamise tehnoloogias materjalide dopeerimisel üheks täpsemaks lisandite doseerimise meetodiks, mistõttu antud töös selle meetodi kasutamine valitigi joodi viimiseks C12A7 võresse.



Joonis 3: Joodi aatomi energianivood [32].

### 1.3 Elektron- ja ionkimpude vastastikmõju dielektrikutega

Elektronkimpudega kiiritamise mõju materjalidele on väga sarnane kõrge energiaga footonite neeldumise või hajumisega, kuna footonitega mõjutamine tekitab kristallis fotoelektrone, mis kutsuvad materjalis esile praktiliselt samu efekte kui vastava energiaga elektronidega otsene mõjutamine. Erinevus seisneb selles, et ergastav foton hävib neeldumisprotsessis, aga ergastav elektron kaotab vaid osa oma energiast. Ka erinevad valikureeglid foto- ja elektronergastusel, kus viimasel on võimalik osaliselt keelatud üleminek, mis keelab spinni muutumise üleminekul ( $\Delta S \neq 0$ ). Selline üleminek on võimalik, kui elektroni pörkel ergastamata aatomiga asendatakse üks valentselektron ergastava elektroniga. Sellise elektronide vahetuse puhul on oluline, et elektronide energiad oleksid lähedased.

Materjali kiiritamine elektronide kimpuga energiaga  $\sim eV$  tekitab materjalis erinevate energiatega omaergastusi, milleks on eksitonid ja elektron-auk paarid. Eksitoniks nimetatakse seotud elektron-auk paari tahkises, kusjuures elektrilise neutraalsuse tõttu kannab vaba eksiton edasi energiat, aga mitte laengut [35].

Ionide vastastikmõjul materjalidega eristatakse raskete ja kergete ionide ning kõrge ( $> 1$  MeV) ja madala energiaga ionide mõju ainele. Kõrge energiaga laetud osake ioniseerib materjali seda läbides ning kaotab seeläbi energiat. Sellist energiakaotust iseloomustab materjali pidurdusvõime  $S(E)$ . Lineaarne pidurdusvõime on materjali omadus, mis näitab, kui palju energiat osake keskmiselt kaotab, läbides ühikulise teepikkuse materjalis (ühik eV/nm) ning avaldub  $S(E) = -dE/dx$ , kus  $dE$  on energiakadu teepikkuse  $dx$  läbimisel. Pidurdusvõime sõltub nii ionkimbu osakestest, nende energiast kui ka läbitava materjali omadustest. Keskmise pidurdusala ehk teekonna pikkus, mille läbimisel osakese kineetiline energia on langenud nullini ja see avaldub [36]:

$$R = \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)} = - \int_0^{E_0} \frac{dx}{dE} dE,$$

kus  $E_0$  on osakese algne kineetiline energia. Pidurdusvõime jaguneb elektroonseks ja tuuma pidurdusvõimeks. Energiate korral üle 100 MeV kaotavad ioonid energiat ka tuumareaktsioonide, Cherenkovi kiirguse ja pidurduskiirguse esinemise tõttu [37].

Elektroonse pidurdumise all mõistetakse iooni aeglustumist materjali läbimisel interaktsiooni tõttu materjali elektronidega. Mitteelastsel pörkel kulutatakse energiat materjalis seotud elektronide ergastamiseks või ioniseerimiseks. Suure pörgete arvu ja iooni erinevate võimalike laengute tõttu materjali läbimisel ei kirjeldata üksikuid võimalikke interaktsioone eraldi, vaid antakse keskmine elektroonne pidurdusvõime  $S_e(E)$  energia funktsioonina. Elektroonse pidurduse kirjeldamiseks on loodud mitmeid lähendavaid mudeleid. Näiteks, paarisajast keV suuremate energiatega korral saab teoreetiliselt paari protsendi täpsusega elektroonset pidurdusvõimet arvutada, kasutades Bethe'i valemit [38]. Mainitud energiatega piirkonnas toob iooni kiiruse vähenemine kaasa materjali elektroonse pidurdusvõime tõusu. Madalamate energiatega korral kirjeldab mitteelastset energiakadu paremini Lindhardi, Scharffi ja Schiøtti (LSS) mudel [39], mis käsitleb materjali kui elektrongaasist ümbritsetud positiivselt laetud tuumade kogumikku. Madalatel energiatel on elektroonne pidurdusvõime sõltuv konkreetsest ioonist ning muutub lineaarselt iooni energiaga. Lisaks võimaldab LSS teooria välja arvutada materjali jaoks tuuma pidurdusvõime.

Tuuma pidurdusvõime  $S_n(E)$  all mõistetakse iooni energia vähenemist materjali aatomitega toimivate elastsete pörgete tõttu ning seda on võimalik arvutada, teades iooni ja materjali aatomi vahelist interaktsioonipotentsiaali  $V(r)$ . Tuuma pidurdusvõime on suurem madalamatel energiatel ning kasvab pommitava iooni massi kasvades, kergete ionide ja rasketest elementidest koosnevate materjalide korral on tuuma pidurdusvõime igal energial väiksem kui elektroonne pidurdusvõime [35]. Elektroonse ja tuuma pidurdusvõime summa annab mitterelativistliku summaarse pidurdusvõime. Tuuma pidurdusvõime teoreetiliseks arvutamiseks on koostatud mitmeid poolempiirilisi valemeid ja programme, neist kõige rohkem kasutatavateks võib pidada Ziegler, Biersack ja Littmarki *SRIM/TRIM* programmikoode [40].

Metallides ja pooljuhtides tekib suurem osa materjali kristallvõre ebakorrapärasusi ja defekte tuuma pidurdusvõime tõttu. Laia keelutsooniga isolaatormaterjalides sõltub defektitekke mehhanism olulisel määral sellest, milline on defekti tekkimiseks vajalik energia võrreldes kiiritamisel tekkivate elektronergastuste energiaga. Näiteks võib see energia olla väiksem aine keelutsooni laiusest, mistõttu elektron-auk paaride ja ka eksitonide rekombineerumisel võivad

tekkida struktuuridefektid. Pinnalähedases alas võib ionidega pommitamisel tekkida nii elektroonse kui tuuma pidurduse tagajärjel materjali aatomite pihustumine [37].

Kristallis esinevad ka tasakaaluolekus tavaliselt mitmesugused kristallstruktuuri ideaalse ruumvõre rikkumised ehk defektid ja lisanditsentrid, mis tekitavad muutuseid kristalli tsoonstruktuuris. Kristallvõre defekte jaotatakse võrreldes defekti poolt esilekutsutud võre moonutuse suurusst võrekonstandiga. Nullmõõtmeliseks ehk punktdefektiks nimetatakse defekte, mille korral moonutuse suurus kõigis kolmes suunas on võrreldav võrekonstandi suurusega. Analoogselt eristatakse veel ühe-, kahe- ja kolmemõõtmelisi defekte.

Punktdefektide korral on võre moonutus koondunud ühe võresõlme naabrusse. Lihtsaim aatomdefekt on vakants, mille korral kristallvõre sõlmes puudub aatom. Aatomi liikumine kristalli sisesest võresõlmest kristalli pinnale tekitab nn. Schottky tüüpi defekti. Schottky defektide tasakaaluline hulk on väike ning kasvab tahkise temperatuuri tõusuga. Binaarsete ioonkristallide korral võivad tekkida nii anioon- kui ka katioonvakantsid ning elektroneutraalsuse tõttu tekib neid kristallis võrdne hulk. Frenkeli tüüpi defektiks nimetatakse defekti, mis tekib, kui aatom lahkub võresõlmest ja jääb võresõlmede vahele.

Kiiritamise tagajärjel tekivad kristallis lisaks ka kiiritusdefektid juhul, kui mõned kristalli aatomid on neelanud aatomi võresõlmede vahele nihutamiseks vajalikust energiast suuremat energiat. Nähtavat valgust neelavaid defekte nimetatakse värvustsentriteks, millest lihtsaim on F-tsenter. Tihti „haarab“ tekkinud anioonvakants elektroni ning aniooninterstitsiaal augu ning tekib Frenkeli defektide paar. Sellist protsessi soodustab rohkete vabade laengukandjate olemasolu ning protsessi tagajärjel pikeneb defektide eluiga kristallis [41].

Oksiidide korral on ühed kõige levinumatest defektidest nn F ja  $F^+$  tsentrid. F-tsentriks nimetatakse hapnikuvakantsi, mis on haaranud kaks elektroni ning  $F^+$ -tsentriks ühe elektroni haaranud hapnikuvakantsi [42].

## 1.4 Ioonkiire tehnoloogiad

Ioonkiire mõju tahkisele sõltub ioonkiire energiast. Madala energiaga (~10 eV – 100 eV) ioon jääb materjali pinnale või pinna lähedale, 1 keV energiaga ioonkiiri kasutatakse pindade koorimiseks. Suur osa kiire energiast kandub üle tahkise aatomitele, mille tagajärjel pindmised aatomid vabanevad vaakumisse, jättes materjali pinnakihid korrastamata olekusse. Seega võimaldab 1 keV ioonkiir puhastada materjali pinda kihthaaval. Kõrgema energiaga (~100 keV – 300 keV) ioonkiiri kasutatakse ioonimplantatsioonis lisandioonide sisseviimiseks materjali, kusjuures implanteeritud ioon peatub pinnast umbes mõnesaja nanomeetri sügavusel materjali sisemuses, sõltuvalt iooni energiast ja märklaudainest. Samuti kasutatakse ioonkiiri materjalide analüüsiks.

Ioonimplantatsioon on materjalide füüsikaliste, keemiliste ja elektriliste omaduste muutmiseks mõeldud tehnika, mida kasutatakse dopeerimiseks pooljuhtmaterjalide tehnoloogias, kus doosid jäävad vahemikku  $10^{11}$  kuni  $10^{15}$  aatomit ruutsentimeetri kohta ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ) ja kontsentratsioonid ( $< 0,1 \text{ at } \%$ ) [43], erijuhtudel on saavutatud ka lisandite kontsentratsioone suurusjärgus 20 at % . Ioonimplantatsioon laialdaselt kasutuses materjaliteaduses, kuna tehnoloogia võimaldab ioonkiire energiat ja implantatsioonidoosi varieerides kõiki perioodilisustabeli elemente implanteerida mitmesugustesse erinevatest elementidest koosnevatesse märklauda materjalidesse [43].

Ioonimplantatsiooni põhilised karakteristikud on implantatsiooni sügavus ja implanteeritud ioonide sügavusprofiil. Implanteeritud ioonide sügavuse määrab kasutatav kiirendav pinge, tekkinud lisandi oleku (üksik ioon, klaster jms) määrab kasutatud doos. Ioonimplantatsiooni üheks olulisemaks omaduseks on protsessi mittetasakaalulisus, mis võimaldab saavutada normaalsest lahustuvusest suuremaid lisandikontsentratsioone, kuid saavutatavat maksimaalset kontsentratsiooni piirab dünaamiline tasakaal materjali pinna koorimise ja ioonimplantatsiooni protsessi vahel. Ioonimplantatsiooni oluliseks eeliseks on võimalus viia protsessi läbi toatemperatuuril, erinevalt difusioonist, mis on efektiivne kõrgetel temperatuuridel. Ioonimplantatsiooni ulatuse täpse kontrollitavuse tõttu kasutatakse seda ka etteantud muustrite järgi lisandite sisseviimiseks. Suureks eeliseks on ka asjaolu, et ühe ja sama implanteerimisseadmega saab läbi viia palju erinevaid lisandioonide implanteerimisi, tuleb vaid muuta ioonide allikat ning valida sobiv kiirendav pinge ning doos. Ioonimplantatsioon tekitab kiirituskahjustusi, millede vähendamiseks viiakse tihti protsess läbi kõrgemal

temperatuuril, mis reeglina siiski jääb alla difusioonitemperatuurile või järellõõmutuse temperatuurile [43].

Ioonimplantatsiooni ja sealhulgas kõrge energiaga ionidega kiiritamist on kasutatud varasemalt C12A7 modifitseerimisel. 2003. aastal leidsid Miyakawa jt Jaapani teadlased, et H<sub>2</sub> atmosfääris lõõmutamise tulemusena saadud C12A7:H<sup>-</sup> on sarnane C12A7 elektriidiga, muutudes UV-kiirguse toimel elektrijuhiks, kuid saavutatav H<sup>-</sup> kontsentratsioon on protsessi tasakaalulisuse tõttu piiratud. Seega võeti uue vesiniku C12A7 kristallstruktuuri viimise meetodina kasutusele H<sup>+</sup> ionide implantatsioon. Implantatsioon viidi läbi temperatuuridel 100 °C ja 600 °C ning kõrge vesiniku doosiga (10<sup>18</sup> at/cm<sup>2</sup>). 600 °C juures implanteeritud ja implanteerimata C12A7 objektide röntgendifraktogrammide ei näidanud olulisi erinevusi, mistõttu järeldati C12A7 head vastupidavust H<sup>+</sup> implantatsioonile. Võrreles madalal ja kõrgel temperatuuril implanteeritud proovide neeldumisspektreid leiti erinevalt 100 °C juures implanteeritud proovist 600 °C juures implanteeritud proovil täiendavaid neeldumisribasid energiatega 0,44 eV ja 2,8 eV juures, mis vastavad puurides lõksustunud elektronide üleminekutele (vt joonis 2). Samuti täheldati 600 °C juures implanteerimise tagajärjel olulist OH<sup>-</sup> ionide kontsentratsioonide langust C12A7 puurides. Sellest järeldati, et toimuv protsess on seotud dehüdreerumisega ning on temperatuurist sõltuv. Implanteerimisel reageerivad mõned H<sup>+</sup> ionid puurides paiknevate OH<sup>-</sup> ga ning moodustavad H<sub>2</sub>O, mis difundeerub proovist välja, kui temperatuur on piisavalt kõrge. Teised H<sup>+</sup> ionid hõivavad vabad puurid ning haaravad kaks elektroni, säilitamaks kristallvõre laenguneutraalsust. Maksimaalseks vesiniku kontsentratsiooniks saadi implanteerimise teel ~7,6·10<sup>20</sup> at/cm<sup>3</sup>, mis on suurusjärgu võrra suurem kui H<sub>2</sub> atmosfääris lõõmutamise tulemusena saadud vesiniku kontsentratsioon [27].

2005. aastal uuriti inertgaaside (Ar<sup>+</sup> ja Xe<sup>+</sup>) ionide implanteerimist C12A7 kristallstruktuuri (kiirendav pingeline 300 keV, doosid 10<sup>16</sup> – 10<sup>17</sup> at/cm<sup>2</sup>), eesmärgiga leida mittekeemiline ja seega kiire, täpselt kontrollitavat elektronide kontsentratsiooni võimaldav meetod C12A7 elektridi (C12A7:e<sup>-</sup>) tootmiseks. Uurimuses leiti, et kõrgel temperatuuril implanteeritud ionid lõksustati C12A7sse tuumapõrgete teel ning taaskord märgati C12A7 suurt kiirituskindlust, hoolimata suurest doosist (kuni 10<sup>18</sup> at/cm<sup>2</sup>) ning raskest implanteeritavast ionist. Fotoaktiivsete H<sup>-</sup> ionide tekkimist märgati doosidel < 10<sup>17</sup> at/cm<sup>2</sup>, suurematel doosidel registreeriti elektronide teket. Kuna inertgaasi ionid võivad mõjutada objekti pinda kolmel erineval viisil (terminaalne lõõmutus vaakumis, elektroonne ergastus kõrgenergeetilistelt ionidelt energia hajumise tõttu või raskete ionide ja objekti aatomite tuumapõrgete tõttu), otsustati kahest viimasest antud juhtivuse juures tõenäolisema leidmiseks teostada ioonimplantatsioon He<sup>+</sup>ga (600 °C, 300 keV,

$10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>). Leiti, et tuumapõrke energia on ionisatsioonienergiaga võrreldes kaduvväike ning seega domineerib He<sup>+</sup> implantatsioonil elektrone ergastus. Sarnaselt eelmistele implantatsioonidele, leiti ka He<sup>+</sup> implantatsiooni tagajärgi analüüsid, et implantatsiooni käigus väljuvad C12A7 puuridest OH<sup>-</sup> ioonid, millest võib järeldada, et ioonimplantatsioon on efektiivne viis OH<sup>-</sup> puuridest eemaldamiseks [44].

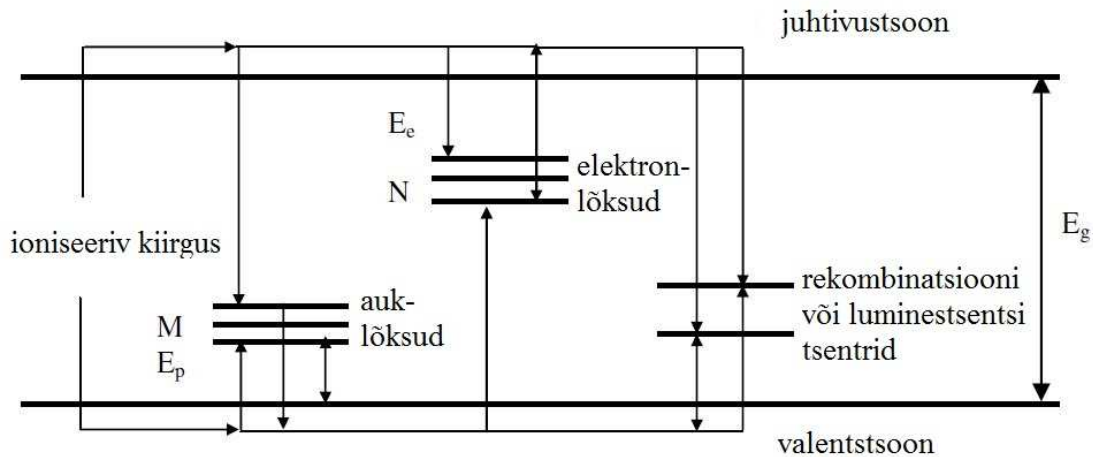
2006. aastal valiti järgmiseks C12A7sse implanteeritavaks iooniks eksootiline Au<sup>+</sup> (600 °C, 300 keV,  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> -  $3 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>), eesmärgiga viia esmakordselt C12A7 puuridesse raskemetalli ioon, mida pole difusiooni teel võimalik saavutada. Kulla kontsentratsiooni määramiseks objektides kasutati Rutherfordi tagasihajumise spektromeetrit. Doosiga  $3 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> implanteerimise tagajärjel ületas kulla kontsentratsioon C12A7 maksimaalse puuridesse jaotumisele vastava teoreetilise väärtuse, mõõdetud fotoluminestsentsi spektritesse tekkis pinnaplasmonit iseloomustav piik ning järeldati kulla nanokolloidide teket. Väiksemate doosidega implanteeritud objektidelt detekteeriti madalal temperatuuril (<150 K) Au<sup>-</sup> omistatud fotoluminestsentsi [9], [10].

Rutherfordi tagasihajumise spektromeetrit (RBS) kasutatakse implanteeritud kihtides lisandi sügavusprofiili määramiseks, kristallvõre korrastamatuse ja epitaksiaalsete kihtide uurimiseks 0,5 MeV – 5 MeV energiaga kergetest aatomitest (näiteks H<sup>+</sup> ja He<sup>+</sup>) moodustatud ionikiirtega, mis tungivad objektis mõne mikromeetri sügavusele. Uuritavat ainet pommitatakse kõrge energiaga ioonidega ning seejärel mõõdetakse tagasihajunud ioonide energia, mis võimaldab erinevate elementide pidurdusvõimet (vt ka ptk 1.3) arvesse võttes määrata kindlaks objekti elementkoostise ning sügavusprofiili (lahutus ~10 nm) [43].

## 1.5 Termostimuleeritud luminescents

Termostimuleeritud luminescents (TSL) ehk termoluminescents on pärast isolaatori või pooljuhi kiiritamist esinev termiliselt aktiveeritud luminescents, mida märgati esmakordselt juba 1663. aastal. TSLi mõõtmiseks tuleb uuritavat objekti kõigepealt kiiritada ning seejärel tõsta objekti temperatuuri ning registreerida eralduvat kiirgust. Oluline on asjaolu, et spektri teistkordseks mõõtmiseks tuleb objekti uuesti kiiritada. TSLi põhilised rakendusala on radiatsiooni dosimeetria, (geoloogilise) vanuse määramine ning tahkisedefektide analüüs [45].

TSLi põhimõtte kirjeldamisel lähtutakse tüüpilisest isolaatori/pooljuhi elektronstruktuurist. Ideaalses isolaatoris on täielikult täidetud valentstsoon ning tühi juhtivustsoon, mille vahel asub keelutsoon. Ent tegelikult on kristallstruktuuris alati mingisugused defektid ning neid tekib juurde ptk-s 1.3 mainitud protsessidel. Defektid võivad tekitada täiendavaid energianivoosid ka keelutsooni, mistõttu tekib Joonis 4 kujutatud energianivoode jaotus [45].



*Joonis 4: TSLi kirjeldus energianivoode kaudu. Elektron- ja auklõksude täitumise mehhanism.  $N$ - energiaga  $E_e$  elektronlõksude kontsentratsioon,  $M$ - energiaga  $E_p$  auklõksude kontsentratsioon,  $E_g$ - keelutsooni laius[41].*

Lõksu iseloomustatakse energiaga  $E$ , mida elektron (või auk) peab neelama kristallvõre võnkumistelt, et jõuda juhtivustsooni (valentstsooni). Juhtivustsoonis olevad elektronid ja lõksudest valentstsooni vabastatud augud saavad kristallis vabalt liikuda. Eksisteerib karakteristik temperatuur, mis on piisav, et kristallvõre soojusvõnkumiste energia arvelt vabaneks elektron. Mõned vabanenud elektronid jõuavad aukudega täidetud rekombinatsioonitsentriteni ning toimivas rekombinatsiooniprotsessis eraldub kiirgus. Elektronide ja aukude lõksudest vabanemise kiiruse määrab lõksus sügavusega  $E$  asuva laengu sagedusfaktor  $s$ . Elektroni lõksust vabanemise tõenäosus ajaühikus avaldub

$$p = \tau^{-1} = s \cdot \exp(-E/kT)[45],$$

kus  $\tau$ - elektroni keskmine eluiga lõksus,  $k$ - Boltzmanni konstant,  $T$ - absoluutne temperatuur. Seega algab TSLi signaali intensiivsus nullist, kasvab koos temperatuuri tõusuga ning langeb taas nulli, kui kõik lõksustatud laengukandjad on vabanenud. TSLi spektri kuju detailne analüüs annab infot lõksu sügavuse  $E$ , sagedusfaktori  $s$ , elektron- ja auklõksude arvu, elektronide liikuvuse ja tsentrite haarde ristlõike kohta.

Kui kiiritustemperatuuri  $T_0$  juures kehtib lõksu sügavusega  $E$  jaoks võrrand  $E \gg kT_0$ , siis jäävad elektronid lõksustatuks nii pikaks ajaks, et ka pärast kiiritamise lõppemist eksisteerib arvestatav hulk lõksustatud elektrone. Lisaks peab eksisteerima lõksustatud elektronide kontsentratsiooniga võrdne lõksustatud aukude kontsentratsioon, kuna elektronid ja augud tekivad ja annihileeruvad paarikaupa. See tähendab, et Joonis 4 kujutatud kontsentratsioonid  $N$  ja  $M$  on antud tingimusel võrdsed. Selline olukord on mittetasakaaluline ja metastabiilne ning selle kestvus on määratud lõksust vabanemise tõenäosusega ajaühikus. Kuna tavaliselt toimub materjali kiiritamine madalal temperatuuril, siis tuleb tasakaaluoleku saavutamise kiirendamiseks temperatuuri tõsta nii, et  $E \leq kT$ , mille tagajärjel vabanevad elektronid lõksudest ning rekombineeruvad lõksustatud aukudega. Tavaliselt tõstetakse TSLi mõõtmisel temperatuuri lineaarselt,  $T=T_0+\beta t$ , kus  $\beta=dT/dt$  on soojendamise kiirus. TSLi intensiivsus ajahetkel  $t$  avaldub  $I(t)=-dM/dt$ . Fikseeritud  $s$ -i väärtuse juures ilmneb TSLi spektris intensiivsuse maksimum seda kõrgemal temperatuuril  $T_m$ , mida sügavam on lõks. Rekombinatsioonitsentrite olemusest aimu saamiseks tuleb lisaks temperatuurile ja TSLi intensiivsusele registreerida ka kiirguse lainepikkus [45].

TSLi spektrite analüüsimiseks on välja töötatud kolm põhilist mudelit. Esimene neist, Randall-Wilkinsi mudel, kirjeldab esimest järku (monomolekulaarset) kineetikat. Selle mudeli puhul arvestatakse, et laengukandjate taaslõksustamise tõenäosus on kaduvväike rekombinatsiooni tõenäosusega võrreldes ning TSLi spektri intensiivsus temperatuuril  $T$  avaldub järgmiselt (eeldades lineaarset kuumutamist):

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] [46],$$

kus juures  $T=T_0$  ja  $n=n_0$  ajahetkel  $t=t_0$ .

Teine, Garlick-Gibsoni mudel, kirjeldab teist järku (bimolekulaarset) kineetikat, arvestades, et rekombinatsiooni ja taaslõksustamise tõenäosused on võrdsed ning avaldub järgmiselt:

$$I(T) = n_0^2 s \frac{\exp(-E/kT)}{N} \left[1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^2 [45],$$

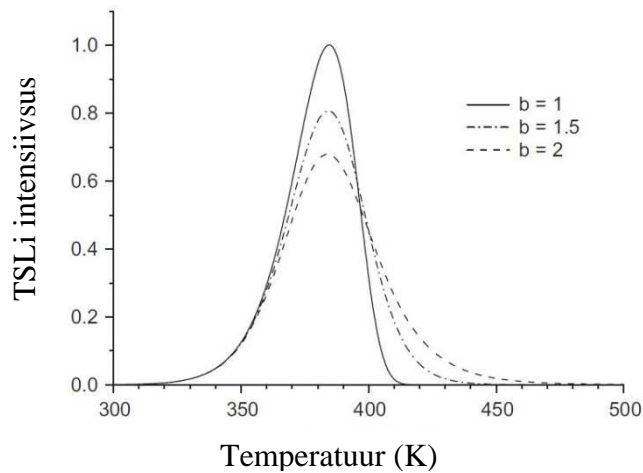
kus  $N$  on vabade elektronlõksude arv.

Üldist järku kineetika võrrandi, mis võimaldab paremini hinnata reaalseid elektronstruktuure, tuletasid May ja Partridge ning see avaldub järgmiselt:

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E_a}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \cdot \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E_a}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m\right]^{\frac{b}{b+1}}, [47]$$

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

Esimest järku kineetikat iseloomustab TSLi intensiivsusjaotuse tugevalt negatiivne asümmeetria, teist järku kineetikat iseloomustav intensiivsusjaotus on peaaegu sümmeetriline, üldist järku kineetikat iseloomustav kõver on vahepealse kujuga (vt joonis 5) [48].



Joonis 5: TSLi intensiivsuse maksimumi kuju sõltuvus kineetika järgust [48].

TSLi spektri analüüsimiseks valitakse tavaliselt üldist järku kineetika võrrand ning püütakse nelja parameetri (intensiivsuse maksimaalne väärtus, temperatuur intensiivsuse maksimumis, kineetika järk ja aktivatsioonienergia) kaudu lähendada eksperimendist saadud andmeid piikhaaval teoreetiliste kõveratega. Üldist järku kineetika võrrandit kasutatakse seetõttu, et enamasti ei ole teada, kumba tüüpi protsessid uuritavas materjalis domineerivad.

Hiljuti on pakutud välja alternatiivne meetod TSLi spektri analüüsimiseks, mis võimaldab arvestada üksikute lõksude asemel pidevat lõksude sügavusjaotust ning võimaldab seega paremini lähendada spektris esinevaid laiemaid piike. Analüüsi läbiviimiseks tuleb üksikute mõõtmiste asemel teha seeria järgmisi TSLi mõõtmiseid: termilise kustumise mõõtmine, TSLi kõverate kuju sõltuvus kiiritusdoosist, erinevatel temperatuuridel kiiritatud objekti TSLi mõõtmine [49].

## 2 Eksperimentaalne osa

Töö eksperimentaalses osas valmistati baasaine C12A7 pulber põletusmeetodil, teostati keraamika saamiseks sulatustsükkel ja järellöömus ning viidi ionimplanteerimise teel sellesse sisse joodiioon. Saadud objekte karakteriseeriti erinevate spektroskoopiliste meetodite abil. Rutherfordi tagasihajumise spektromeetria ja röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) kasutati joodi sügavusprofiili eksperimentaalseks määramiseks, lisaks simuleeriti tulemusi programmide *SIMNRA*[50], *SIMTarget*[51] ja *SRIM* abil. Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM, TÜ FI, SEM-FIB, Helios NanoLab 600) pilte kasutati analüüsima ionimplantatsiooni tõttu tekkinud pinnamorfoloogia muutuseid, Ramani spektritelt (TÜ FI, Renishaw inVia mikro-Raman spektromeeter, Ar<sup>+</sup> laser, 514 nm) saadud info abil analüüsiti kristallstruktuuri põhivõngete võimalikke muutusi implanteeritud objektides. Kuna termoluminesents on väga tundlik kristallstruktuuri defektide suhtes, teostati ka selle võrdlev uurimine enne ja pärast ionimplantatsiooni. Kusjuures oluline on, et termoluminesentsi ergastamiseks (laengukandjate lõksude täitmiseks) kasutati elektronkiirt, mille energia valikuga sai elektronide poolt ergastatav sügavus teha sarnaseks implanteeritud ioonide sügavusprofiiliga.

### 2.1 C12A7 joodiga implanteeritud objektide valmistamine

C12A7 sünteesil on faasipuhtust raske saavutada. Põhjalik erinevate sünteesimeetodite analüüs on meie laboris läbi viidud [6] ning parima faasipuhtuse andis põletusmeetod. Põletusreaktsioon on kiire ja energiasäästlik ning soodustab puhta faasi tekkimist nitraatide homogeense jaotuse tõttu lähtesegus enne reaktsiooni. Stõhhiomeetrisel koguses lähteained ja kütused (vt tabel 2) lahustati deioniseeritud vees, sealjuures urea kogus oli 1,3 korda suurem stõhhiomeetrisest kogusest, et vähendada urea kadusid lähtelahuse kuumutamisel.

Aine	Puhtus (%)	Tootja	Moolsuhe lahuses
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	99,98%	Alfa Aesar	12
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	99,999%	Alfa Aesar	14
β-alaniin (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )	98%	Alfa Aesar	8
Urea (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O)	99,3%	Alfa Aesar	3,5·1,3

Tabel 2: C12A7 sünteesil kasutatud lähteühendid.

Lähtelahust kuumutati (300- 500 °C), selle tagajärjel vesi aurustus ning moodustus geel, mille süttimine algatas kiire põletusprotsessi. Põletusprotsessi tulemusena tekkis peeneteraline kohev metallioksiidi pulber (vt joonis 6), mis jahvatati ning pressiti tabletkiks. Tabletiga teostati sulatus-

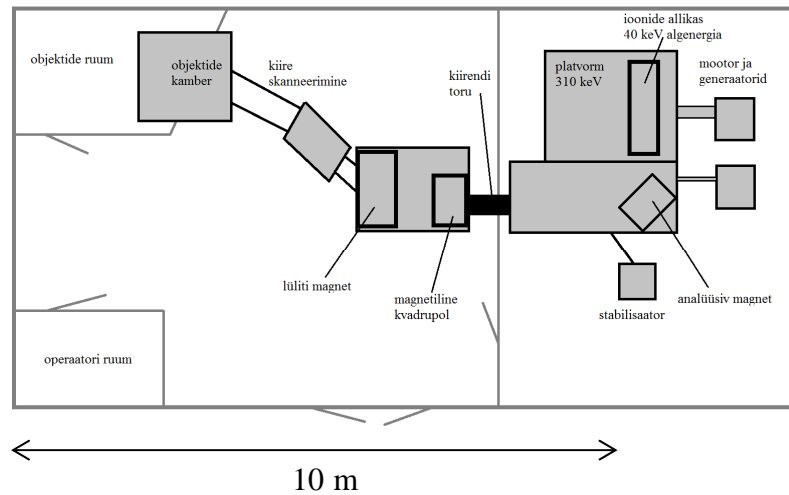
rekristalliseerimistsükkel suletud grafiittiiglis keraamilise objekti saamiseks [52]. Grafiittiiglis sulatamisel tekib taandava atmosfääri tõttu osaliselt elektronidega täidetud C12A7 [25]. Ligilähedaselt stöhhiomeetrilise C12A7 saamiseks, kus puurides on valdavalt O<sup>2-</sup>, viidi läbi saadud keraamika järelkuumutamine õhus (900 °C, 2 h). Järellõõmutatud objektid lõhestati ning neid kasutati implanteerimiseks.



*Joonis 6: Põletusreaktsioonil saadud kohev peeneteraline C12A7 pulber.*

Joodi ioonid viidi C12A7 kristallstruktuuri ioonimplantatsiooni teel ning implanteeritud objekte karakteriseeriti Rutherfordi tagasihajumise spektromeetriat (RBS) kasutades. Nii implanteerimine kui ka RBS viidi läbi Uppsala ülikooli ja Rootsi Kuningliku Tehnoloogiainstituudi ühises keskus *Ion Technology Centre* (ITC) Uppsalas.

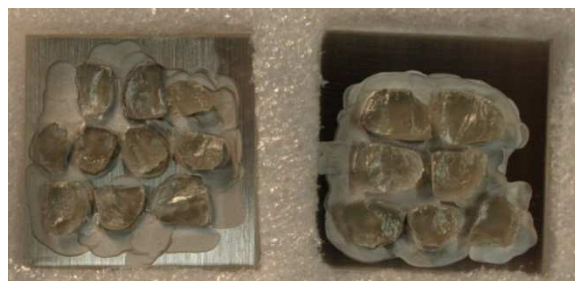
Tüüpiline implanteerimisseade koosneb ionide allikast, analüüsivast magnetist, kiirendist, magnetilisest kvadrupolist, lüliti magnetist, kiire skanneerimisseadmest ja märklauakambri. ITC-s on kasutusel firma Danfysik poolt 2003. – 2004. aastal komplekteeritud implanteerimisseade (vt joonis 7), mis võimaldab implanteeritavate ionide energiasid kuni 350 keV. Seade võimaldab implanteerida märklaudu kõikide perioodilisustabeli elementidega, kuid siiani on kasutatud umbes 30% neist. Võimalikud doosid ulatuvad  $10^{11}$  at/cm<sup>2</sup> kuni  $5 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>, võimalikud märklaua temperatuurid toatemperatuurist kuni 650 °C. Väiksemate dooside juures on vajalik eelnev põhjalik dosimeetria, suuremate dooside korral tuleb arvestada pika implanteerimise ajaga.



*Joonis 7: ITC ioonimplantatsiooni seadme paigutus Uppsala laboris.*

Implanteerimiseks asetati kahele roostevabast terasest plaadile hõbedalakiga kinnitatud objektid (vt joonis 8) märklauakambrisse, kuhu tekitati vaakum  $6 \cdot 10^{-7}$  mbar. Töös [53] avaldatud infole tuginedes valiti joodiga implanteerimisel C12A7 objektide temperatuuriks  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vältimaks võimalikke vigastusi kristallstruktuurile. Joodi iooni allikana kasutati NaI. Ioonide tekitamiseks kuumutati NaI keraamilises ahjus koos argooniga temperatuurini  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Magnetvälja ja elektrilahenduse pinge ( $75\text{ V}$ ) koosmõjul tekkis plasma, millest eraldati  $20\text{ keV}$  energiaga ionkimp. Seejärel läbis eraldatud kimp analüüsiva magneti, mis valis välja joodi ioonid ( $\text{I}^+$ ) ning järgnevas kiirenditorus kiirendati  $\text{I}^+$  ioone energiani  $300\text{ keV}$ . Proovi implanteerimiseks skaneeriti  $5\text{ mm}$  läbimõõduga ionkiirega proovi pinda, sagedusega  $64\text{ Hz}$  horisontaalsuunas ja  $517\text{ Hz}$  vertikaalsuunas. Tuginedes allikale [9] eeldatakse  $\text{I}^+$  muutumist  $\text{I}$  seks kristallvõres järgmiselt:  $2\text{I}^+ + \text{O}^{2-}$  (puur) +  $2\text{e}^-$  (elektriline maandus)  $\rightarrow 2\text{I} + 1/2\text{ O}_2$  (gaas), kusjuures kaks  $\text{I}$  aniooni hõivavad kaks erinevat puuri.

Valmistati kahe erineva doosiga C12A7 proovid,  $10^{15}\text{ at/cm}^2$  ja  $10^{16}\text{ at/cm}^2$ . Suurema doosiga objekti implanteerimine antud tingimustel voolu  $1,5\text{ }\mu\text{A}$  juures võttis aega  $150$  minutit.

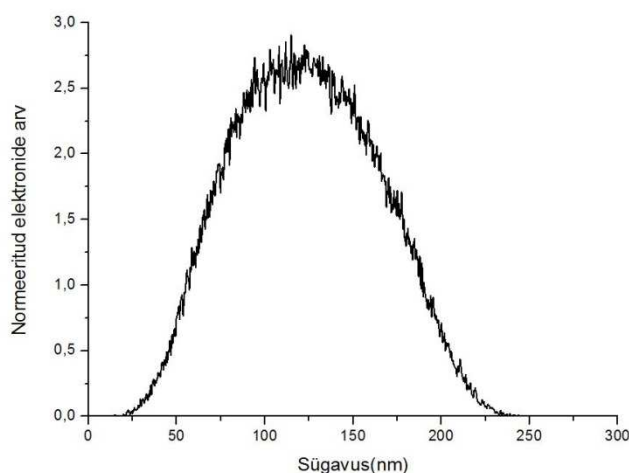


*Joonis 8: C12A7 joodiga implanteerimiseks valmistatud proovid. Vasakpoolset proovi implanteeriti joodi doosiga  $10^{15}\text{ at/cm}^2$  ja parempoolset doosiga  $10^{16}\text{ at/cm}^2$ .*

## 2.2 Objektidega teostatud mõõtmised

Pärast joodiga implanteerimist mõõdeti saadud objektide RBS spektrid, et iseloomustada joodi sügavusjaotust. Eksperiment teostati ITC-s asuvat tandemkiirendil 2MeV energiaga  $\text{He}^+$  ioone kasutades. Eksperimendi ülesehituse geometriat (ioonkiire langemisnurk  $0^\circ$ , väljumisnurk  $15^\circ$ , hajumisnurk  $165^\circ$ ) ja detektori parameetreid (nullinihe 75,482 keV, energia kanali kohta 1,931 keV, lahutus 20 keV) arvestati hiljem tehtud *SIMNRA* arvutustes.

Madalatemperatuurse (5 K – 400 K) termostimuleeritud luminesentsi mõõtmised teostati TÜ FIs ning selleks liimiti uuritav objekt spetsiaalse hõbedapastaga krüostaadi vaakumis asuva vaskõrme külge, mis tagas objekti efektiivse termilise kontakti. Objekti ergastamiseks (objektis olevate lõksude täitmiseks laengukandjatega) sai seadmel kasutada muudetava energia (1-30 keV) ja vooluga (10 nA – 10  $\mu\text{A}$ ) elektronide kimpu. Antud TSL eksperimendiks valiti elektronide energiaks 4 keV (kimbu vool oli  $\sim 1 \mu\text{A}$  ja diameeter objekti pinnal  $\sim 2\text{-}3 \text{ mm}$ ), et implanteeritud proovide korral kiiritataks võimalikult vähe implanteeritud kihile järgnevat tunduvalt paksemat põhiaine kihti. Joonisel 9 on kujutatud 4 keV energiaga elektronide sügavusprofiili C12A7-s, mille simulatsioon on tehtud CASINO tarkvara kasutades [54]. Termostimuleeritud luminesentsi mõõtmisel kasutati lineaarset soojendust kiirusega 10 K/min. Luminesentsisignaali registreeriti kahes footonloendussüsteemiga varustatud kanalis. Spektraalse lahutusega kanalis sattusid objektist tulevad footonid läbi kvartsakna ja koondava kvartsläätse Spectra Pro 2300i tüüpi monokromaatori sisendpilule ja registreeriti monokromaatori väljundis integreeritud footonloendussüsteemi Hamamatsu H6240 abil. Teises (spektraalselt integreerivas) kanalis registreeris läbi kvartsakna objektist tulevaid footoneid

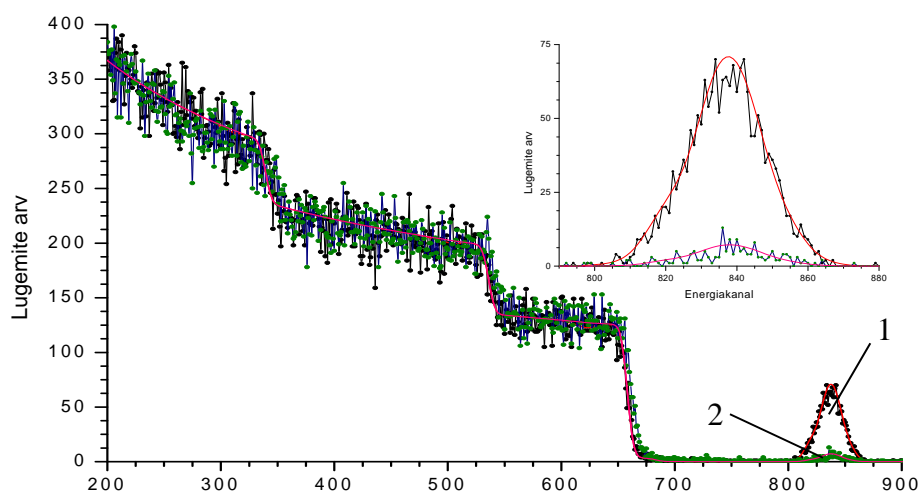


Joonis 9: 4 keV energiaga elektronide sügavusprofiil C12A7-s.

fotoelektronkordisti Hamamatsu H5783-03, mille tundlikkuse piirkond kattis spektraalvahemiku 185-650 nm. Mõlemast kanalist tulevad normeeritud impulsid loendati arvutis oleva loendaja poolt. Lineaarset temperatuuri muutmist teostas LabView tarkvaral baseeruv andmekogumissüsteem läbi LakeShore 331 tüüpi temperatuuri kontrolleri, mis oli ühendatud nii krüostaadi vasksõrmele kinnitatud temperatuuri anduriga kui ka küttekehaga. Sama tarkvaraga juhiti ka impulsside loendamist ja monokromaatorit.

### 3 Objektide karakteriseerimine ja tulemuste analüüs

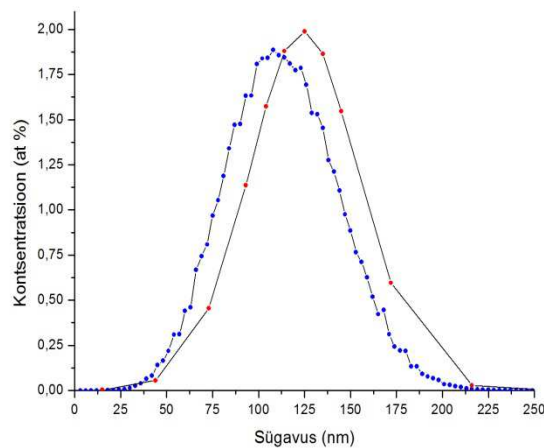
Joodi kontsentratsiooni sügavusprofili leidmiseks implanteeritud C12A7 objektides kasutati programme *SIMTarget*, *SIMNRA* ja *SRIM*. Sügavusprofili leidmiseks otsustati kasutada  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> doosiga implanteeritud objekti, kuna  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> doosiga objekti RBS spektri joodile vastavata signaali intensiivsus oli madal.



Joonis 10: Joodiga implanteeritud proovide RBS spektrid, üleval paremas nurgas on suurendatult välja toodud joodile vastav signaal. 1 – doos  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>, 2- doos  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>

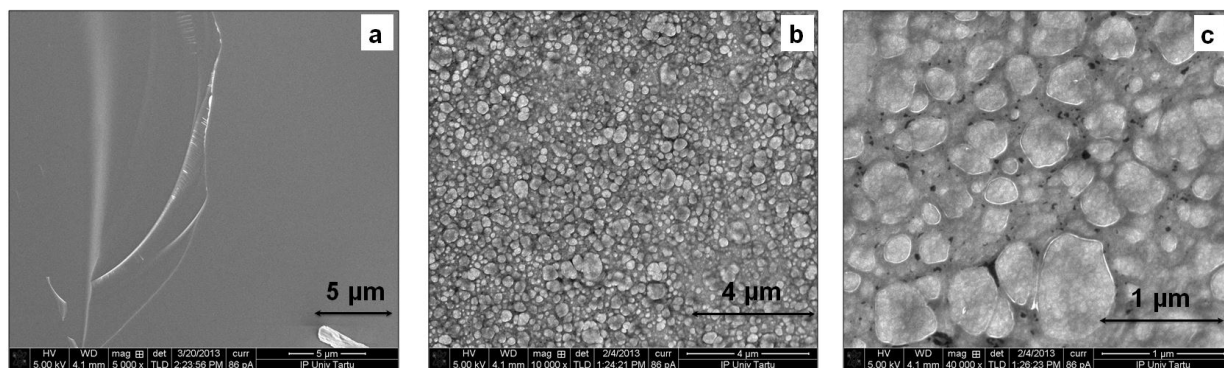
*SIMTarget*is koostati objekti mudel, mille alusel arvutati *SIMNRA*s teoreetiline RBS spekter (vt joonis 10). Teoreetilise ja mõõdetud spektrite lähendamise tulemusel leiti parim objekti mudel. Parima sobivuse andis mudel, kus Gaussi jaotusele lähendatava kontsentratsiooni sügavusprofili maksimaalseks väärtuseks oli 2 at %, keskpunktiks  $855 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (~ 125 nm) ja poolmaksimumi laiuseks  $470 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (~ 68 nm) ning implanteeritud kogudoosiks

(kontsentratsioonijaotuse integraal) saadi  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Võrdluseks arvutati joodi kontsentratsiooni sügavusprofiil ka programmi SRIM abil, kus simuleeriti 50 000 joodi aatomi põrget C12A7ga. SRIMist saadud sügavusprofiil põhineb erinevate elementide pidurdusvõime arvutamisel nende Fermi kiiruste kaudu, arvestades objekti elementkoostist (Ca, Al, O; suhtega 12:14:33) ja tihedust ( $2,68 \text{ g/cm}^3 = 6,87 \cdot 10^{21} \text{ at/cm}^3$ ), kuid mitte C12A7 kristallstruktuuri. SRIMi väljundist leiti, et jaotus on üsna lähedane Gaussi jaotusele (standardhälve 30,3 nm, asümmeetria 0,1873, ekstsess 2,8703). Jooniselt 11 on näha, et arvutatud sügavusprofiilid on ~12 nm nihkes. Samuti on SRIMi abil arvutatud maksimaalne kontsentratsioon veidi väiksem (~ 1,9 at %).



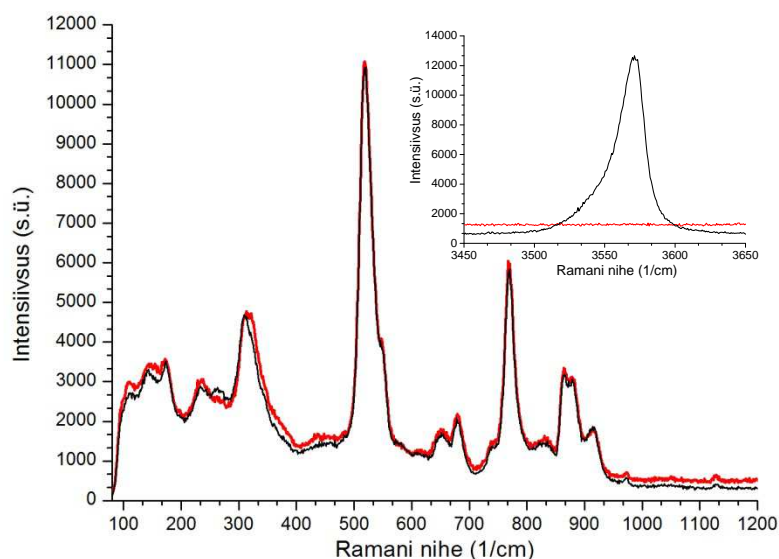
**Joonis 11:** SIMTargetis (punaste punktidega joon) ja SRIMis (siniste punktidega joon) arvutatud joodi kontsentratsiooni sügavusprofiilid.

Lisaks arvutustele teostati ka eksperimentaalne joodi kontsentratsiooni leidmine XPSi abil FI pinnalabori seadmel. Objekti pinnal polnud joodile vastav signaal registreeritav ning seetõttu teostati Ar+-kimbuga objekti pinna koorimine (3,5 h, 5 keV, 30  $\mu$ A). Koorimise järel oli võimalik registreerida joodi signaal, mille kaudu arvutati (programmi Casa XPS abil, vt täpsemalt [6]) joodi sisalduseks kihis, milleni jõuti objekti pinna koorimise tulemusel, ~0,28 at %. Vastavalt arvutatud sügavusprofiilidele (vt joonis 11) on selleks kiht ~54 nm sügavusel. XPSi abil leitud kontsentratsioonile vastab üks joodi ioon kolme C12A7 ühikraku ja seega 36 puuri kohta. Joodi sügavusprofiili maksimumile vastab hinnanguliselt 2,36 iooni ühikraku kohta, jäädes alla maksimaalsele -1 laenguga vabade anioonide hulga ühikrakus ning viidates sellele, et võre laenguneutraalsuse tagamisel osalevad jätkuvalt ka O<sup>2-</sup> anioonid.



**Joonis 12:** Implanteerimata objekti (a) ja joodi doosiga  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> implanteeritud objekti (b,c) SEMi pildid erinevatel suurendustel.

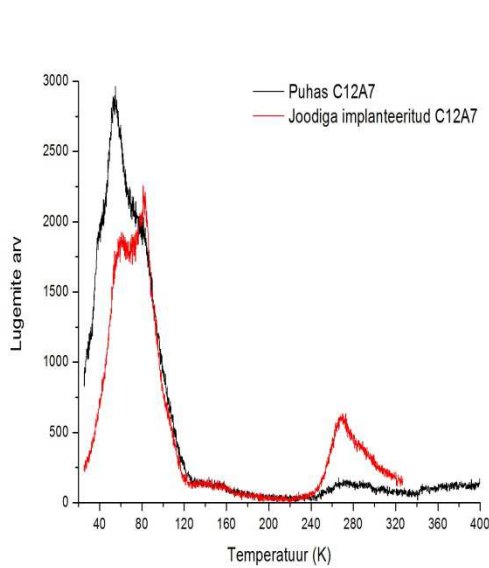
C12A7 objektide pinda karakteriseeriti SEMi ning faasilist koostis Ramani hajumise abil. Erinevalt implanteerimata objektist (vt joonis 12 a) on joodiga implanteeritud objekti (vt joonis 12 b,c) pind kaetud mõnesaja nanomeetri suuruste teradega. Selline pinna söövitus on



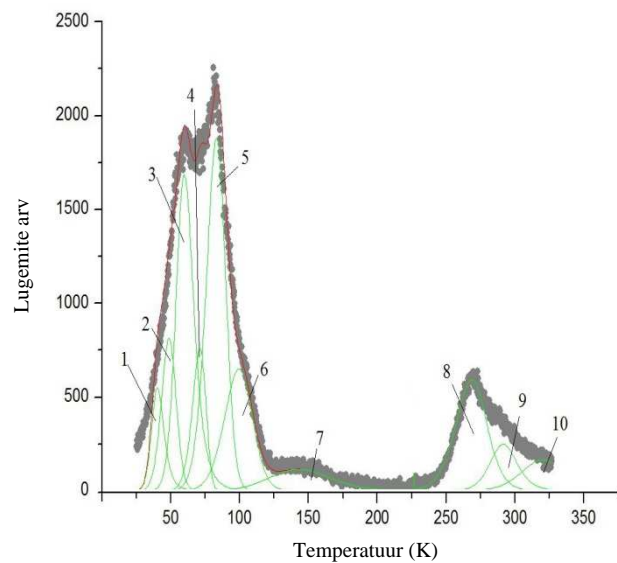
**Joonis 13:** Implanteerimata objekti ja joodiga doosiga  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> implanteeritud objekti võre Ramani põhivõnkumised ja OH<sup>-</sup>võnkumistele vastav riba (üleval paremas nurgas).

ioonimplantatsiooni puhul tavaline tagajärg [43] ning jooniselt 13 on näha, et kuigi on toimunud muutused pinna morfoloogias, ei ole kristallvõre Ramani põhivõnkumised ioonimplantatsiooni tagajärjel muutunud, mis viitab kristallvõre säilimisele. Küll aga on ioonimplantatsiooni tagajärjel kadunud  $\sim 3560$  cm<sup>-1</sup> juures olev OH<sup>-</sup>võnkumistele vastav piik (vt joonis 13 üleval paremal). OH<sup>-</sup> võnkumiste olemasolu implanteerimata C12A7 Ramani spektris viitab hüdroksiidioonidele esinemisele C12A7 nanomõõtmelistes puurides O<sup>2-</sup> asemel objektide järellõõmutamise tõttu veeauru sisaldavas õhu keskkonnas. Ramani spektri muutusest võib järeldada, et implantatsiooni käigus 600 °C juures on OH<sup>-</sup> puuridest väljunud.

Saadud objekti ja implanteerimata objekti energetiliste lõksude paiknemise võrdlemiseks teostati termostimuleeritud luminesentsi spektrite mõõtmised. Jooniselt 14 on näha, et nii implanteeritud kui ka implanteerimata C12A7-It mõõdetud spektrid koosnevad mitmest piigist, seejuures esineb kaks intensiivsuse maksimumi. Objekti spektrite võrdlemisel on märgata, et pärast implanteerimist on rohkem laengukandjaid sügavamates lõksudes, seda saab järeldada temperatuuril ~270 K mõõdetud intensiivsusest. Toimunud on intensiivsuse ümberjaotus ka madalama aktivatsioonienergiaga lõksude juures (30 K – 120 K), maksimaalne intensiivsus on nihkunud temperatuurilt ~50 K temperatuurile ~90 K, kusjuures on märgata madalaimale aktivatsioonienergiale vastavate piikide (~ 30 K ja 40 K) kadumist.



**Joonis 13:** Implanteerimata C12A7 ja joodi doosiga  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> implanteeritud C12A7 termostimuleeritud luminesentsi integreeritud spektrid.



**Joonis 15:** Joodi doosiga  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> implanteeritud C12A7 TSLi spektri lähendus üldise kineetika järguga võrrandile.

Piik	$I_m$ (s.ü.)	$T_m$ (K)	b	$E_a$ (eV)
1	549,75	40	1,8971	0,03984
2	812,10	48,38	1,23632	0,03915
3	1685,10	59,51	1,83541	0,06026
4	760	71	1,10304	0,08908
5	1880	83	1,20834	0,0881
6	650	99	1,25085	0,08769
7	115	140	1,33295	0,08164
8	592,44	268,57	1,5732	0,68648
9	249,41	291,36	1,99595	1,07192
10	165,12	319,77	1,99595	0,77268

**Tabel 3:** Joodi doosiga  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> implanteeritud C12A7 TSLi spektri lähenduse parameetrid.

TSLi piikide parameetrite (intensiivsuse maksimum, temperatuur intensiivsuse maksimumis, lõksu aktivatsioonienergia, kineetika järk) leidmiseks ja täpsemaks analüüsiks kasutati üldist järku kineetika võrrandi mittelineaarse kõveraga lähendamist.

Lähendamisel saadud tulemused (vt joonis 15 ja tabel 3) näitavad, et mõõdetud spektrid iseloomustavad väga keerulist laengukandjate lõksude jaotust, mille sügavamaks füüsiliseks analüüsiks tuleks ilmselt teostada täiendavaid eksperimente, nagu on soovitatud allikas [49].

# Kokkuvõte

Antud töös valmistati nanopoorse  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  keraamilised katseobjektid ja viidi läbi nende implanteerimine joodi doosidega  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> ja  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Implanteeritud objektidelt mõõdeti Rutherfordi tagasihajumise spektrid, et määrata joodi kontsentratsiooni sügavusprofiil. Saadud objekte karakteriseeriti ja võrreldi implanteerimata objektiga, kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi, Ramani spektroskoopiat ning termostimuleeritud luminesentsi.

Programmide *SIMTarget*, *SIMNRA* ja *SRIM* abil leiti, et  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> doosiga implanteeritud objekti maksimaalne joodi kontsentratsioon on ~2 at % ning see asub ~113 – 125 nm sügavusel. Programmi *SIMTarget* abil hinnati saadud kontsentratsiooni sügavusjaotuseks Gaussi jaotus poolmaksimumi laiusega ~68 nm. XPSi abil määratud joodi kontsentratsiooni hinnang (0,28 at % ehk 1 joodi anioon 3 ühikraku kohta) vastab leitud sügavusprofiilil kihile ~54 nm sügavusel. Joodi sügavusprofiili maksimumile vastab ~2,36 iooni ühikraku kohta, jäädes alla maksimaalsele -1 laenguga vabade anioonide hulgale ühikrakus ning mis viitab sellele, et võre laenguneutraalsuse tagamisel osalevad jätkuvalt ka  $\text{O}^{2-}$  anioonid.

Skaneeriva elektronmikroskoobi piltide ning mõõdetud Ramani spektrite alusel leiti, et hoolimata toimunud muutustest objekti pinna morfoloogias pole kristallvõre amorfiseerunud. Samuti võib Ramani spektrite põhjal teha järelduse, et ioonimplantatsiooni tagajärjel on C12A7 puuridest väljunud  $\text{OH}^-$  anioonid. Neid tulemusi toetab ka mõõdetud termoluminesentsi analüüs, millest samuti järeldub, et uusi laengukandjate lõkse joodiga implanteerimine ei tekitanud.

Saadud tulemused kinnitavad, et meil on õnnestunud jood esmakordselt C12A7-sse lõksustada.

# INVESTIGATION OF IODINE IMPLANTED 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERAMICS

Annika Pille

## Summary

The aim of this work was to use ion implantation method to incorporate iodine anions into 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7) nano-sized ( $\varnothing \sim 0,4$  nm) cages and to characterize and compare the obtained samples with unimplanted samples by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), Raman spectrometry, scanning electron microscope and thermoluminescence. The experiments for ion implantation and RBS were carried out in Ion Technology Centre in Uppsala. Iodine fluences of  $10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> and  $10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> were chosen for the implantation.

Programs *SIMNRA*, *SIMTarget* and *SRIM* were used to obtain the depth profile of samples implanted with iodine at a fluence  $10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>, giving the maximum concentration of iodine  $\sim 2$  at % being situated at  $\sim 113$  nm – 125 nm from the surface. According to the calculations made by *SIMTarget* the depth profile follows a Gaussian distribution with full width of half maximum of  $\sim 68$  nm. Approximate iodine concentration obtained by XPS measurements (0,28 at %, 1 I per unit cell) corresponds to a layer  $\sim 54$  nm from the surface. For the maximum concentration 2 at % there are 2,36 iodine anions per unit cell which is less than the theoretical maximum concentration of monovalent anions in C12A7 and therefore some cages are still filled with stoichiometric O<sup>2-</sup> anions.

Despite the changes in the surface morphology according to SEM pictures, the Raman spectra show no damage to the host lattice. The Raman spectra also show that there are no OH<sup>-</sup> anions in the cages of C12A7 after the ion implantation. These results are supported by the analysis of measured thermoluminescence spectra, which show no new charge traps in the sample after the ion implantation.

These results lead us to believe that we have successfully encaged iodine anions into C12A7.

# Tänuavaldused

Täna oma juhendajaid Eliko Töldseppa ja Eduard Feldbachi igakülgse abi eest. Samuti soovin tänada A. Halléni ja G. Widmani (ITC) ionimplantatsiooni ja Rutherfordi tagasihajumise spektromeetria eksperimentide läbiviimise eest, J. Kozlovat ja A. Tõnisood skaneeriva elektronmikroskoobi piltide tegemise eest, L. Matiseni röntgenfotoelektronspektroskoopia läbiviimise eest, I. Rometit ja T. Kärnerit termostimuleeritud luminesentsi spektrite analüüsimeetodite tutvustamise eest ning V. Sammelselga, M. Kirmi, V. Denksi nõu ja ideede eest.

# Kasutatud kirjandus

- [1] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor.," *Nature*, vol. 419, no. 6906, pp. 462–5, Oct. 2002.
- [2] E. Feldbach, M. Kirm, P. Liblik, a. Maaros, T. Avarmaa, and H. Mändar, "Luminescence of nanoporous C12A7 compound," *Physica Status Solidi (C)*, vol. 4, no. 3, pp. 930–933, Mar. 2007.
- [3] E. Feldbach, V. P. Denks, M. Kirm, P. Liblik, A. Maaros, H. Mändar, T. Avarmaa, and K. Kunnus, "VUV and cathodoluminescence spectroscopy of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 20, no. S1, pp. 260–263, Jan. 2008.
- [4] E. Feldbach, V. P. Denks, M. Kirm, K. Kunnus, and a. Maaros, "Intrinsic excitons in  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Radiation Measurements*, vol. 45, no. 3–6, pp. 281–283, Mar. 2010.
- [5] E. Töldsepp, T. Avarmaa, V. Denks, E. Feldbach, M. Kirm, a. Maaros, H. Mändar, and S. Vielhauer, "Synthesis and luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$  doped nanoporous  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  powders and ceramics," *Optical Materials*, vol. 32, no. 8, pp. 784–788, Jun. 2010.
- [6] E. Töldsepp, "Nanopoorse  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  erimite süntees, karakteriseerimine ja optilised omadused," *magistritöö*, Tartu Ülikool, 2011.
- [7] M. Miyakawa, S. W. Kim, M. Hirano, Y. Kohama, H. Kawaji, T. Atake, H. Ikegami, K. Kono, and H. Hosono, "Superconductivity in an inorganic electride  $12\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3:e^-$ ," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 23, pp. 7270–1, Jun. 2007.
- [8] K. Hayashi, P. V. Sushko, D. M. Ramo, A. L. Shluger, S. Watauchi, I. Tanaka, S. Matsuishi, M. Hirano, and H. Hosono, "Nanoporous crystal  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ : a playground for studies of ultraviolet optical absorption of negative ions.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 111, no. 8, pp. 1946–56, Mar. 2007.
- [9] M. Miyakawa, H. Kamioka, M. Hirano, T. Kamiya, P. Sushko, A. Shluger, N. Matsunami, and H. Hosono, "Photoluminescence from Au ion-implanted nanoporous single-crystal  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 73, no. 20, p. 205108, May 2006.
- [10] M. Miyakawa, H. Kamioka, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, "Photoluminescence of Au<sup>-</sup> formed in  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  single crystal by Au<sup>+</sup>-implantation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 250, no. 1–2, pp. 368–371, Sep. 2006.
- [11] H. S. T. Bartl, "Zur Struktur des  $12(\text{CaO})7(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ," *Neues Jahrb. Fuer Min. Monatshefte*, no. 35, pp. 547–552, 1970.
- [12] H. Hosono, K. Hayashi, K. Kajihara, P. V. Sushko, and A. L. Shluger, "Oxygen ion conduction in  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{O}_2^-$  conduction mechanism and possibility of  $\text{O}^-$  fast conduction," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 6–8, pp. 550–555, May 2009.
- [13] K. Kunnus, "Nanopoorse materjali  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  luminestsentsi uurimine," *magistritöö*, Tartu Ülikool 2009.
- [14] H. Hosono, "Functioning of traditional ceramics  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizing built-in nano-porous structure," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 409–416, Jul. 2004.
- [15] J. Sun, C. Song, S. Ning, S. Lin, and Q. Li, "Preparation and Characterization of Storage and Emission Functional Material of Chlorine Anion:  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{Cl}^-)_3.80(\text{O}^{2-})_{0.10}$ ," *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 4, pp. 417–422, Aug. 2009.

- [16] H. Sango, "Ion-exchange characteristics of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  for halide and hydroxyl ions," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 4–5, pp. 803–807, Jan. 2006.
- [17] P. V. Sushko, D. Muñoz Ramo, and a. L. Shluger, "Electronic structure and spectroscopic properties of interstitial anions in the nanoporous complex oxide  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, no. 3, pp. 663–669, Mar. 2007.
- [18] P. V. Sushko, "Tuning optical properties of complex oxides: examples of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  mayenite and  $\text{LaCrO}_3$  perovskite," vol. 8263, pp. 826310–826310–11, Feb. 2012.
- [19] J. Li, B. Yin, T. Fuchigami, S. Inagi, H. Hosono, and S. Ito, "Application of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electrified as a new electrode for superoxide ion generation and hydroxylation of an arylboronic acid," *Electrochemistry Communications*, vol. 17, pp. 52–55, Apr. 2012.
- [20] C. Jung and D. H. Yoon, "Characterisation of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  insulator and electrified doped indium tin oxide thin films for OLED applications," *Surface Engineering*, vol. 27, no. 5, pp. 389–393, 2011.
- [21] Y. Toda, S. W. Kim, K. Hayashi, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, T. Haraguchi, and H. Yasuda, "Intense thermal field electron emission from room-temperature stable electrified," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 25, p. 254103, 2005.
- [22] M. Yamamoto, A. Shima, M. Nishioka, and M. Sadakata, "Generation of negative ions in the gas phase from a  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane-coated ceramic heater under atmospheric pressure," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 24, p. 244101, 2008.
- [23] C. Song, J. Sun, S. Qiu, L. Yuan, J. Tu, Y. Torimoto, M. Sadakata, and Q. Li, "Atomic Fluorine Anion Storage Emission Material  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{F}$  - and Etching of Si and  $\text{SiO}_2$  by Atomic Fluorine Anions," no. 7, pp. 3473–3479, 2008.
- [24] T. Dong, J. Li, F. Huang, L. Wang, J. Tu, Y. Torimoto, M. Sadakata, and Q. Li, "One-step synthesis of phenol by O<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> emission material.," *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 1, no. 21, pp. 2724–6, Jun. 2005.
- [25] S. W. Kim and H. Hosono, "Synthesis and properties of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electrified: review of single crystal and thin film growth," *Philosophical Magazine*, vol. 92, no. 19–21, pp. 2596–2628, Jul. 2012.
- [26] Q. X. Li, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, M. Hirano, Y. Torimoto, H. Hosono, and M. Sadakata, "Absolute emission current density of O<sup>-</sup> from  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 22, p. 4259, 2002.
- [27] M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano, Y. Toda, T. Kamiya, and H. Hosono, "Fabrication of Highly Conductive  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  Thin Films Encaging Hydride Ions by Proton Implantation," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 13, pp. 1100–1103, Jul. 2003.
- [28] L. S. D. G. J. JEEVARATNAM, F. P. GLASSER, "Anion Substitution and Structure of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 47, no. 2, pp. 105–106, 1964.
- [29] J. Sun, C. Song, S. Ning, S. Lin, and Q. Li, "Preparation and Characterization of Storage and Emission Functional Material of Chlorine Anion:  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{Cl}^-)_{3.80}(\text{O}^{2-})_{0.10}$ ," *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 4, pp. 417–422, Aug. 2009.
- [30] K. Soeda and T. Ichimura, "Present state of corrosion inhibitors in Japan," *Cement & Concrete Composites*, vol. 25, no. July 2001, pp. 117–122, 2003.
- [31] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, and H. Hosono, "Ammonia synthesis using a stable electrified as an electron donor and reversible hydrogen store.," *Nature chemistry*, vol. 4, no. 11, pp. 934–40, Nov. 2012.

- [32] D. E. Rothe, "Radiative capture of electrons by chlorine, bromine and iodine atoms," *Physical Review*, vol. 177, no. 1, pp. 93–99, 1969.
- [33] "Airbourne laser," <http://www.airborne-laser.com/>.
- [34] "Webelements. Iodine," [http://www.webelements.com/iodine/atom\\_sizes.html](http://www.webelements.com/iodine/atom_sizes.html).
- [35] E. B. Podgorsak, Ed., *Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students*, vol. 33, no. 6. 2005, p. 696.
- [36] "Linear energy transfer," *ICRU report 16*, 1970.
- [37] A. Luštšik, "Dosimeetrilised ja stsintillatsioonmaterjalid 2," *loengukonspekt*, Tartu Ülikool, 2013.
- [38] Y. Qu, J. Wang, X. Tong, J. Li "Electron Impact Excitation Cross Section and Rate: A Revised Bethe Formula," *Chin.Phys.Lett*, vol. 12 no. 10 1995 .
- [39] H. E. S. J. Lindhard, M.Scharff, "Range concepts and heavy ion ranges," *Matematisk-fysiske Meddelelser Det Kongelige Danske Videnskaberens Selskab*, vol. 33, no. 14, pp. 1–42, 1963.
- [40] J. F. Ziegler, "Srim-2003," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219–220, pp. 1027–1036, Jun. 2004.
- [41] A. Luštšik, "Dosimeetrilised ja stsintillatsioonmaterjalid 1," *loengukonspekt*, Tartu Ülikool, 2013.
- [42] P. Jonnard, C. Bonnelle, G. Blaise, G. Rémond, and C. Roques-Carmes, "F<sup>+</sup> and F<sub>3</sub> centers in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by electron-induced x-ray emission spectroscopy and cathodoluminescence," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 11, p. 6413, 2000.
- [43] H. D. Brewster, *Solid state physics*. 2009.
- [44] M. Miyakawa, Y. Toda, K. Hayashi, M. Hirano, T. Kamiya, N. Matsunami, and H. Hosono, "Formation of inorganic electride thin films via site-selective extrusion by energetic inert gas ions," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 2, p. 023510, 2005.
- [45] S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*. 1988, p. 321.
- [46] E. Sunta, C.M, Kulkarni, R.N, Yoshimura, E.M, Okuno, "Randall-Wilkins model and its validity," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 65, pp. 21–24, 1996.
- [47] G. Kitis and V. Pagonis, "Peak shape methods for general order thermoluminescence glow-peaks: A reappraisal," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 262, no. 2, pp. 313–322, Sep. 2007.
- [48] a. J. J. Bos, "Theory of thermoluminescence," *Radiation Measurements*, vol. 41, pp. S45–S56, Dec. 2006.
- [49] K. Van den Eeckhout, A. J. J. Bos, D. Poelman, and P. F. Smet, "Revealing trap depth distributions in persistent phosphors," *Physical Review B*, vol. 87, no. 4, p. 045126, Jan. 2013.
- [50] M. Mayer, "SIMNRA User's Guide," 1997.
- [51] L. Demelenne and I. Derycke, "SIMTarget website," <http://www.fundp.ac.be/simtarget>.
- [52] S.-W. Kim, S. Matsuishi, M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano, and H. Hosono, "Fabrication of room temperature-stable 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electride: a review," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, no. S1, pp. 5–14, Mar. 2007.
- [53] M. Miyakawa, "Fabrication of high-density electron-doped 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by physical and chemical processes," pp. 395–401, 2009.
- [54] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, "CASINO V2.42: a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users.," *Scanning*, vol. 29, no. 3, pp. 92–101, 2007.

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

Mina, **Annika Pille** (sünnikuupäev: 15.10.1990), annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

### **„Joodi lõksustamise uurimine nanoporses $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ kristallstruktuuris“**,

mille juhendajad on E.Feldbach ja E.Töldsepp,

- 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, **30.05.2013**