

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika instituut

Mihkel Märtns

**PUNASE FOSFOORI $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$
LUMINESTSENTSOMADUSTE UURIMINE**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika eriala

Juhendajad:
prof. Marco Kirm
Marek Oja, PhD

Tartu 2019

Punase fosfoori $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ luminesentsomaduste uurimine

Perspektiivikaks punase fosfoori materjaliks valget valgust kiirgavates LED-ides on $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$. Käesolevas bakalaureusetöös uuritakse selle ühendi luminesentsomadusi ja nende sõltuvust temperatuurist. Uuritud fosfoor valmistati unikaalsel märgkeemia mikrolaine-hüdrotermaalsel sünteesimeetodil. Mõõdeti Mn^{4+} -iooni kiirgus- ja ergastusspektrid ning kustumiskineetika temperatuurivahemikus 78-700 K. Saadud tulemusi analüüsiti kirjanduses toodud mudelite ja lähenduste alusel. Selgitati välja kiirguse kustumisprotsessi iseloomustavad parameetrid, nagu aktivatsioonienergia ning termilise kustumise temperatuur ning võimalikud mittekiirguslike üleminekute mehhanismid. Saadud termilise kustumise parameetrid ületavad paljusid varasemalt publitseeritud $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ tulemusi, seepärast on kasutatud sünteesimeetodil potentsiaali fosfooride valmistamisel.

Märksõnad: punane fosfoor, valge LED, Mn^{4+} -iooni fotoluminesents, soojuslik kustumine.

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

Luminescence investigation of $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ red phosphor

$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ has high potential as a red phosphor in white LEDs. In this bachelor thesis, the luminescence properties of $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ and their temperature dependence were investigated. The phosphor was synthesized using a unique wet chemistry microwave-hydrothermal treatment method. Emission and excitation spectra and decays of Mn^{4+} were measured in the temperature range 78-700 K. Results were analysed using models and approaches published in the literature. The parameters of decays and thermal quenching, such as the activation energy and thermal quenching temperature, were determined and non-radiative quenching mechanisms discussed. The obtained parameters are superior to many results published before on $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$, therefore this synthesis method has potential in preparation of phosphors.

Keywords: red phosphor, white LED, Mn^{4+} photoluminescence, thermal quenching.

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

Sisukord

Sissejuhatus	5
Luminescents	7
Luminestsentsi iseloomustus	7
Luminestsentsi protsesside klassifikatsioon	7
Tahkiste uurimine luminestsentsi abil	7
Luminestsentsi detektorid	8
Kiirgusspektroskoopia	9
Ergastusspektroskoopia	9
Kiirgustsentrit iseloomustavad karakteristikud	9
Luminestsentskiirguse soojusliku kustumise protsessid	10
Fosfoor-konverteeritud LED-id	12
Fosfoorid ja lisandioonide kiirgus	12
Valgusallikaid iseloomustavad karakteristikud	12
Valget valgust kiirgavad LED-id	13
Mn^{4+} -fosfooride luminescents	14
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ struktuur ja omadused	14
Eksperimentaalne osa	17
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ süntees	17
Eksperimendi ülesehitus	18
Eksperimentaalsed tulemused	20
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ kiirgusspektrid	20
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ ergastusspektrid	23
Tulemuste analüüs ja arutelu	25
Mn^{4+} -iooni 630 nm kiirguse kustumiskineetika uurimine	25
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ kiirguse kustumisaegade temperatuurisõltuvus	28
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ kiirgusintensiivsuse temperatuurisõltuvus	32
Kokkuvõte	37

Tänuavaldused	38
Kasutatud kirjandus	39
Lisad	41
Lisa 1. SEM foto 5% proovist	41
Lisa 2. Pythoni kood ühe kustumise lähendamiseks	42
Lisa 3. 1% proovi kustumisajad	44
Lisa 4. 5% proovi kustumisajad	45
Lihtlitsents	46

Sissejuhatus

Päevavalguslambid on rohkelt kasutuses nii hoonete kui tänavaruumi valgustamisel. Valgustamiseks kasutatava lambi spekter peaks võimalikult hästi jäljendama Maale jõudva päikesevalguse spektrit, sest inimeste silmad on selle valgusega kohastunud. Liigne erinevus päikesevalguse spektrist tekitab mulje, et valgus pole loomulik ning on seega inimeste silmadele mittesõbralik. Mittesobiv elukeskkonna valgustamine võib mõjuda inimese hormoonalatlusele ning unerežiimile, omades seega tõsist psühholoogilist mõju [1].

Hõõglampide valgus tundub inimsilmale loomulik, kuid lambist kiirgub ka väljaspool nähtavat spektriosa kiirgust, sest tegemist on musta keha kiirgusega. See pole energeetiliselt efektiivne - energiat kulub soojuskiirguse emiteerimiseks, mitte ainult valgustuseks. Valgustamiseks kulub ligikaudu 19% maailma elektritarbimisest [2], seega on sobivate spektraalsete omadustega energiasäästlike valgusallikate väljatöötamise vastu suur huvi.

Järjest enam kasutatakse valgusdiod-lampe (LED - *light-emitting diode*), kuid praegused LED-lambid pole inimsilmale nii sõbralikud kui hõõglambid. LED-lampides on kasutusel üks või mitu erinevat luminofoori, et kindlal lainepikkusel sinises spektriosas kiirgavast diodist saaks valge spektriga valgusallika. Praegu kasutusel olevate luminofooridega LED-valgusallikate puuduseks on soovitud suuremad värvustemperatuuri ning soovitud väiksemad värviesitusindeksi väärtused [3].

LED-valgusallikate väljatöötamise olulisust ilmestab hästi tõsiasi, et just edusammude eest selles valdkonnas anti 2014. aastal välja Nobeli füüsikapreemia [4]. LED-valgusallikatega on võimalik tekitada energia kokkuhoidu andev valgusallikas, optimiseerides soojuskiirgusest tekkivaid energiakadusid.

Valget valgust kiirgavate LED-ide (edaspidi nimetatakse käesolevas töös selliseid LED-e valgeteks LED-ideks) puuduseks on vähene punase komponendi osakaal valgusallika spektris, mis tuleneb tõsiasiast, et sobivate omadustega odavaid, termiliselt stabiilseid ning spektraalselt sobivaid punaseid luminofoore on vähe. See avaldub liigse sinise spektriosa domineerimises LED-valgusallikates. Et spekter tunduks silmale loomulikum, on vaja valgusallikasse lisada punase valguse osakaalu suurendav fosfor, mille kasutus oleks majanduslikult otstarbekas.

Et punane fosfor oleks sobilik LED-rakendusteks, peab sellel olema kitsas kiirgusriba spektri punases osas. Kitsas kiirgusriba on vajalik, et kiirgus toimuks just soovitavas spektri piirkonnas ning ei kiirguks valgustamiseks ebavajalikku infrapunakiirgust [5]. Kitsas punane kiirgusriba

aitab ka tagada paremat värviesitusindeksit. Valgustites kasutatavate luminofooride kiirgus peab säilima ka temperatuuri tõustes, sest LED-lampide töötemperatuur on kõrge.

Üheks perspektiivikaks punaseks fosfooriks valgetes LED-lampides kasutuseks on $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$. Selle materjali luminesentsomadusi on varem uuritud paljude uurimisgruppide poolt [3] [6]. Kontserni General Electric poolt välja töötatud fosfoor TriGain™ (mis on samuti $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$) on juba ka kommertsiaalses kasutuses [7]. Tulemused on paljulubavad - Mn^{4+} -iooni kitsas kiirgusriba asub 630 nm juures ning seni saadud tulemused annavad alust arvata, et materjal sobib LED-lampides punase fosfoorina kasutamiseks.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk on uurida mikrolaine-hüdrotermaal meetodil sünteesitud $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ fosfoori luminesentsomadusi. Erinevus teiste autorite eelnevatest töödest tuleneb unikaalsest materjali sünteesimeetodist, mis toimub madalamal temperatuuril. Seetõttu võib eeldada väiksemat kogust defekte, mis tagaks materjalile paremad soovitud omadused, nagu fosfoori kiirguse termilise stabiilsuse paranemine.

Töö käigus uuritakse nii kiirgus- kui ergastusspektreid ning luminesentsi ajalist kustumist ja intensiivsust temperatuurivahemikus 78-700 K. Saadud tulemusi võrreldakse teiste teadlaste tulemustega ning tehakse järeldus selle sünteesimeetodi võimalike eeliste osas.

Luminescents

Luminesentsi iseloomustus

Kui aatomis on elektron ergastatud seisundis, kiiratakse üleminekul madalama energiaga seisundisse foton. Tahkistes nimetatakse taolist protsessi luminesentsiks. Luminesentsil on mitmeid tekkemehhanisme, üheks neist on suurema energiaga fotonite neelamine aines, pärast mida on ergastatud olekus tahkis võimeline kiirgama väiksema energiaga fotoneid. Kirjeldatud nähtust nimetatakse fotoluminesentsiks [8].

Teiste luminesentsi liikide alla kuuluvad näiteks bioluminescents (luminescents tekib organismides keemiliste reaktsioonide energia arvelt), katoodluminescents (luminescents tekib elektronide kineetilise energia arvelt), elektroluminescents (luminescents tekib elektriväljas), termoluminescents (luminescents tekib tahkises salvestatud energia arvelt) ning triboluminescents (luminescents tekib hõõrdumisel) [9].

Iga lumineseeruv aine kiirgab ka oma temperatuurile vastavalt soojuskiirgust. Luminesentsi eristab soojuskiirgusest mittesoojusliku energia neeldumine ainesse nii, et ainult kindlad energiatasemed aines ergastuvad. See energia vabaneb kiirgamisel [8].

Luminesentsi protsesside klassifikatsioon

Luminesentsile on omane järelhelendus, sest ergastatud aatomid ei relakseeru momentaanselt. Järelhelenduse kustumise ajalise sõltuvuse ehk kineetika järgi klassifitseeritakse luminesentsnähtuseid fluorestsentsiks ning fosforestsentsiks. Järelhelenduse kestus on määratud ergastatud seisundi elueaga [10].

Fosforestsentshelendus kestab kauem - selle pikem eluiga võib olla põhjustatud kahest mehhanismist. Fosforestsents võib tekkida ergastatud laengukandjate lõksustumisest, mistõttu rekombinatsioon luminesentsitsentriga ei toimu hetkeliselt [10]. Lisaks on fluorestsentsi puhul tegu lubatud üleminekutega, fosforestsentsi puhul aga keelatud üleminekutega, mis samuti põhjustab pikema järelhelenduse kestuse [9].

Tahkiste uurimine luminesentsi abil

Kiirguse interakteerumist ainega saab uurida erinevatel spektroskoopilistel meetoditel. Et iseloomustada aine ergastamise protsessi ning saada infot selle kiirgusspektri kohta, on peamisteks meetoditeks ergastus- ja kiirgusspektroskoopia. Mõlemal juhul on eksperimendiks

vaja laia spektriga valgusallikat, kiirgust monokromatiseerivaid seadmeid ning detektorit. Seetõttu mõõdetakse nii ergastus- kui kiirgusspektrid tihtipeale sama katsesüsteemiga. Mõlemad mõõtmised põhinevad aine ergastamisel lühilainelise kiirgusega ning peale relaksatsiooni kiirguva suurema lainepikkusega valguse mõõtmisel [11].

Spektrite mõõtmiseks kasutatakse spektraalseadmeid, mille ülesanne on monokromatiseerida valgusallika või objektilt eralduva kiirguse erinevad komponendid. Seejärel tuleb objektilt kiirgunud monokromatiseeritud kiirguse komponentide intensiivsused registreerida. Dispergeerivate elementidena kasutatakse prismat või difraktsioonivõre. Käesolevas töös kasutatakse erinevate difraktsioonijärkude puudumise tõttu [10] primaarmonokromaatoris prismaid ning neeldumise puudumise tõttu [10] sekundaarmonokromaatoris difraktsioonivõre.

Luminesentsi detektorid

Luminesentskiirguse registreerimiseks on vaja kasutada fotodetektorit, et registreerida dispergeeritud monokromaatsete komponentide intensiivsused. Detektoreid saab klassifitseerida ühe- ja mitmekanalilisteks detektoriteks. Ühekanalilise detektoriga tuleb kiirguse intensiivsuse mõõtmiseks skaneerida üle lainepikkuste vahemiku, mitmekanalilise detektoriga saab mõõta kiirguse intensiivsust suure ruumilise lahutusega [11]. Antud töös kasutatakse ühekanalilise detektorina fotoelektronkordistit (PMT - *photomultiplier tube*) ning mitmekanalilise detektorina CCD-detektorit (*charge-coupled device*).

Fotoelektronkordisti töötab fotoelektrilisel efektil. Kui detektori fotokatoosil neeldub foton, mille energia on suurem fotokatoosi materjali väljumistööst, emiteerub vaakumisse vaba elektron. Kordisti katoosil tekkinud laengut kordistatakse dünoodide abil, tänu sekundaar emissioonile on võimalik mitmekordistada vabade elektronide arvu. Sellisel moel võimendatakse registreeritava laengu suurust eksponentsiaalselt sõltuvalt dünoodide arvust. Tänu võimendamisele on võimalik registreerida ka väikse tugevusega signaali [11].

CCD-detektori iga piksel koosneb metall-oksiid-pooljuht kondensaatorist. Fotoraku pooljuhis tekivad fotonite neeldumisega elektron-auk paarid [11]. Potentsiaali rakendamisega elektron ja auk eraldatakse ning elektronid kogunevad pooljuhi pinnale. Kuni mõõtesüsteem pole jõudnud küllastuseni (teatud elektrilaengu suuruseni), on elektrilaengu kogus võrdeline neeldunud kiirgusdoosiga [10]. CCD-detektor võimaldab registreerida ka madala intensiivsusega signaali, kasutades pikka signaali kogumise aega [11].

Kiirgusspektroskoopia

Kiirgusspektroskoopias valitakse primaarmonokromaatori abil üks kindel lainepikkus, et uuritavat ainet ergastada ühe kindla energiaga valguskvantidega. Kiirguvat valgust analüüsitakse sekundaarmonokromaatori (ehk analüüsiva monokromaatori) skaneerimise abil. Detektoriga registreeritakse monokromaatsete kiirguskomponentide intensiivsused. Nii saadakse kiirgusspekter ühel kindlal ergastusenergial [11]. Näide kiirgusspektritest on joonisel 7.

Ergastusspektroskoopia

Ergastusspektroskoopias valitakse analüüsiva monokromaatoriga üks kindel lainepikkus (mis vastab tugevale kiirgusjoonele) ning registreeritakse vastava lainepikkusega valguse intensiivsust. Primaarmonokromaatoriga muudetakse ainet ergastava valguse lainepikkust. Fikseeritud lainepikkusel kiirguva valguse intensiivsuse sõltuvust ergastava valguse kvandi energiast nimetatakse ergastusspektriiks [11].

Mõõdetud ergastusspekter on vaja korrigeerida, sest nii käesolevas töös kasutatava deuteriumlambi kiirgusspektril on oma intensiivsuste jaotus funktsioonina lainepikkusest kui ka primaarmonokromaatoril on oma läbilaskvusfunktsioon. Ergastusspektri korrigeerimiseks jagatakse uuritavalt ainelt mõõdetud spekter läbi referentsspektriga, mis on saadud konstantse kvantsaagisega kiirguri - lumogeeni - ergastusspektri mõõtmisel. Korrigeerimine viib sisse vajalikud parandused, mis tulenevad erinevatest mõõteaparatuuri tundlikkustest erinevatel lainepikkustel (lumogeeni ergastusspekter loetakse muutumatuks kõikide ergastusenergiate puhul). Näide ergastusspektrist on joonisel 11.

Kiirgustsentrit iseloomustavad karakteristikud

Kuna luminesentsentsentris aset leidva kiirgusliku ülemineku puhul on tegu juhusliku kvantmehaanilise sündmusega, pole võimalik konkreetse elektroni relakseerumist võimalik ennustada. Määrata saab aga elektronide ansambli statistilist käitumist ajas. Nii relakseerumata elektronide kui luminesentskiirguse intensiivsuse ajalist sõltuvust kirjeldavateks funktsioonideks on eksponentfunktsioonid. Et eksponentfunktsioon ei jõua matemaatiliselt kunagi nullini, iseloomustatakse luminesentskiirgust kustumisajaga τ . Kustumisaeg on defineeritud kui ajavahemik, mille korral kiirguse intensiivsus (detektori poolt registreeritud signaali tugevus) väheneb arv e korda [10]. Eksponentsiaalse kustumise

üldvalemi on kujul

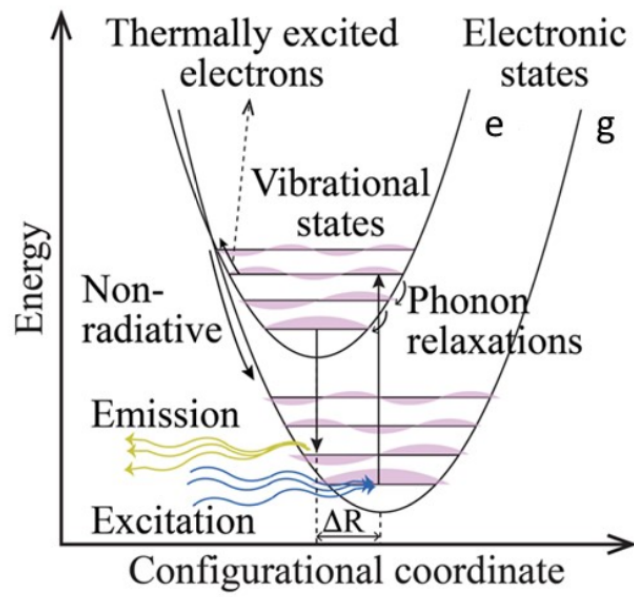
$$I(t) = I(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + c \quad (1)$$

kus $I(t)$ on kiirguse intensiivsus ajahetkel t , $I(0)$ on kiirguse intensiivsus alghetkel ning c on foon.

Kvantsaagis on füüsikaline suurus, mis kirjeldab iga neeldunud energiakvandi kohta kiirguvate footonite arvu. Rakenduslikult kasutatavates luminofoorides on kvantsaagise väärtus ühe lähedal [10].

Luminestsentskiirguse soojusliku kustumise protsessid

Fosfoorides nimetatakse luminestsentsi intensiivsuse vähenemist temperatuuri tõustes soojuslikuks kustumiseks. Temperatuuri kasvades asustatakse kõrgemad võnkenivood nii põhiseisundis kui ergastatud seisundis ning lõpuks on elektronide energiad ergastatud seisundis piisavalt suured [9]. Sel juhul on sellise energiaga elektronil ergastatud seisundist võimalik relakseeruda põhiseisundisse ilma footonit kiirgamata, nagu on näidatud joonisel 1. Temperatuuri kasvades asustatakse kõrgemad võnkenivood ning põhiseisundi (g) ja ergastatud seisundi (e) paraboolide lõikumisel muutuvad võimalikuks mittekiirguslikud üleminekud, mis põhjustavad luminestsentsi [2]. Seetõttu väheneb mittekiirguslike protsesside osakaalu kasvu tõttu ka luminestsentskiirguse intensiivsus [9].



Joonis 1: Skemaatiline lisanditsentri diagramm konfiguratsiooni koordinaatides, g tähistab põhiseisundit ja e ergastatud seisundit [2].

Fosfoor-konverteeritud LED-id

Fosfoorid ja lisandioonide kiirgus

Fosfoorideks nimetatakse aineid, mis luminesceeruvad. Seega, nii fosforescents kui ka fluorestants panustavad kiirgusprotsessi, kui vastavad üleminekud aset leiavad. Fosfoorid on kristallstruktuuriga ained, millesse on dopeeritud hästi kiirgavaid (nt lubatud elektronüleminekutega) haruldaste muldmetallide ioone (näiteks Eu^{2+} või Ce^{3+}) või üleminekumetallide ioone (näiteks Mn^{2+} või Mn^{4+}) [12].

Sama lisandiooni erinevatesse kristallstruktuuridesse dopeerides on võimalik varieerida tekkinud ühendi kiirgusspektrit. Näiteks Eu^{2+} -iooniga dopeerides saab olla ühendi kiirgus roheline ($SrGa_2S_4 : Eu^{2+}$) või punane ($SrSi_5N_8 : Eu^{2+}$). Et haruldased muldmetallid on kallid, on soov leida LED-rakendusteks sobivaid üleminekumetallide ioonidega dopeeritud kristalle [12].

Valgusallikaid iseloomustavad karakteristikud

Valget valgust kiirgava valgusti puhul soovitakse, et selle kiirgusspekter sarnaneks päikesevalguse spektriga, sest inimeste silmad ja kogu organism on sellega kohastunud. Kuna päikesekiirgust kirjeldatakse Plancki musta keha kiirgusega, saab seda iseloomustada musta keha värvustemperatuuriga. Kui valge LED-i kiirgusspektris on liiga intensiivne sinise valguse komponent, siis on must keha, millele valgusallika kiirgust lähendatakse, suurema värvustemperatuuriga. Päeval ajal on maapinnale langeva valguse värvustemperatuur ligikaudu 5500K. Suurema värvustemperatuuriga kiirguvat valgust nimetatakse külmaks valguseks [13].

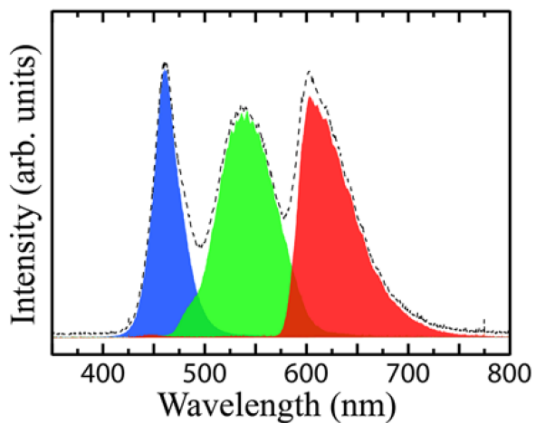
Valgusallikate kvaliteedi võrdlemiseks kasutatakse ka värviesitusindeksit, mis sõltub valgusallika kiirguse spektraalsest jaotusest. Värviesitusindeksi väärtuse saamiseks valgustatakse mitut erinevat etteantud testvärvi nii uuritava valgusallika kui ka etalonkiirguriga, mida vaatleme musta kehana. Värviesitusindeks on värvsuse erinevuste keskmine väärtus, mis saadakse kahe valgusallikaga testvärvide mõõtmisel. Värviesitusindeksi maksimaalne väärtus on 100, sellele vastab olukord, kus nii uuritava valgusallikaga kui referentskiirguriga mõõdetakse kõikidel testvärvidel sama värvsus [13].

Valget valgust kiirgavad LED-id

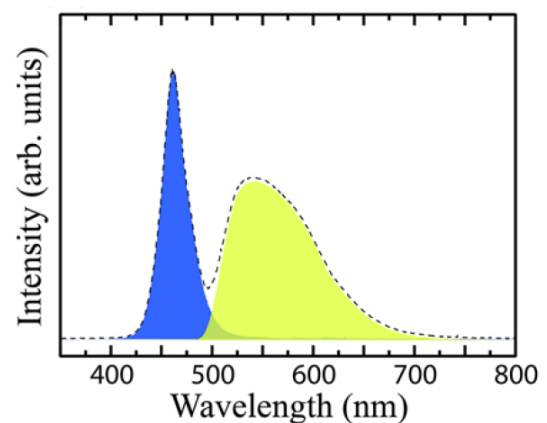
LED-lampidest valge valguse saamiseks on 3 võimalust: kombineerides punase, sinise ning rohelse LED-i kiirguse; ultravioletse LED-i kasutamine, et ergastada punaseid, siniseid ning rohelist fosfoore (sellise RGB LED-lambi spekter on kujutatud joonisel 2 või sinist valgust kiirgav LED, mis ergastab kollast fosfoori (sellise LED-lambi spekter on kujutatud joonisel 3)[14]. Viimase lähenemise puhul moodustub valge valgus kombinatsioonina LED-i sinisest ning fosforesentsist kiirguvast kollasest valgusest. Kollast valgust kiirgava fosfoorina on kasutatud näiteks $Y_3Al_5O_{12} : Ce(YAG : Ce)$ [5]. LED-valgustid, milles kasutatakse ühte või mitut erinevat fosfoori, nimetatakse fosfoor-konverteeritud LED-ideks [14].

Sellistel LED-valgustitel on aga halb värviesitusindeks ning kiirguv valgus on külm valgus. Näitena toodud ühendil põhinev ühefosfooriga LED-valgusti värvustemperatuur on suurem kui 6000K ning värviesitusindeks on väiksem kui 80 [3]. Kombineerides LED-valgustis mitut erinevat fosfoori, on võimalik saada kõrge värviesitusindeksiga valgusallikas [14]. Näide kahe fosfoor-konverteeritud LED-i spektritest on toodud joonistel 2 ning 3.

Et fosfoor oleks sobiv LED-valgustites kasutamiseks, peavad tal olema kitsaste kiirgusribadega kiirgusspekter ning ka temperatuuri kasvades kõrge kvantsaagis. Lisaks peab fosfoor olema ergastatav sinise või UV-valgusega [12].



Joonis 2: RGB LED-lambi spekter, milles lähi-ultraviolet LED ergastab kitsaribalist sinist, rohelist ja punast fosfoori [2].



Joonis 3: LED-lambi spekter, milles sinine LED ergastab laiaribalist kollast fosfoori [2].

Mn⁴⁺-fosfooride luminescents

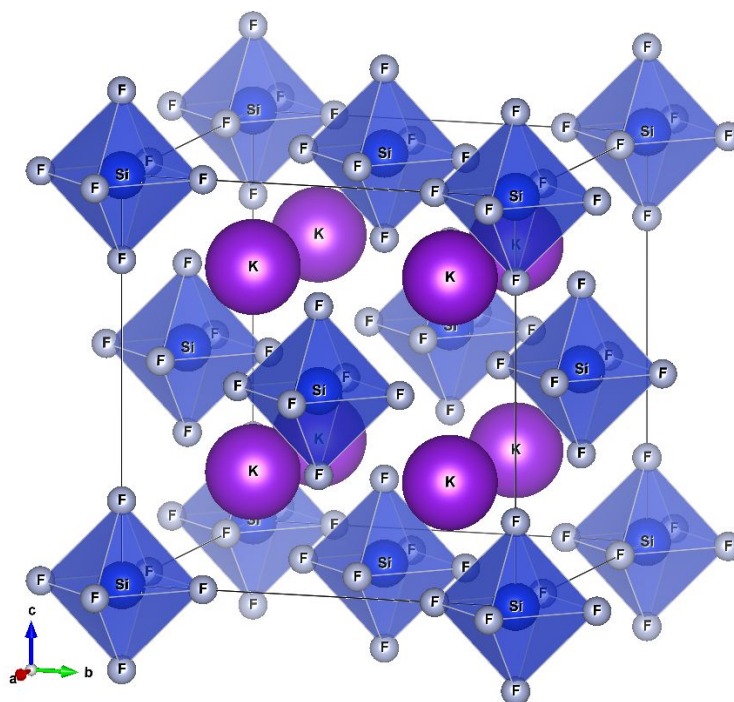
Kirjeldatud fosfooride kombineerimise meetodi puuduseks on punase kiirgusspektriga fosfooride termiline stabiilsus - kõrgematel temperatuuridel luminescents kustub. Punases spektraalpiirkonnas luminescentsi kiirgajatena on kasutatud Mn^{4+} ning Eu^{2+} ioone lisanditena erinevates ühendites. Luminescentsi tsestrina saab Mn^{4+} ioone kasutada fluoriidides, oksiidides ning oksüfluoriidides [15]. Mangaani aatomid võivad ühendites olla erinevate oksüdatsiooniastmetega (-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7).

Aktivaatori orbitaalide interaktsioonidest kristallimaatriksiga sõltuvad ergastus- ja kiirgusribade laiused ja energeetilised asukohad. Mõju on suurem väliste orbitaalide seotud elektronüleminekul ning väiksem sisemiste orbitaalide puhul. Mn^{4+} puhul on tegemist d-d üleminekuga, mistõttu mõjutab põhiaine maatriks oluliselt luminescentsomadusi [9].

K₂SiF₆ : Mn⁴⁺ struktuur ja omadused

Sijbom *et al* on uurinud Mn^{4+} -ioonidega dopeeritud kaaliumheksafluorosilikaadi (K_2SiF_6 : Mn^{4+}) luminescentsi. Mn^{4+} -iooni kiirguse maksimum selles ühendis on 630 nm juures ning kiirgusriba on kitsas. Kõige madalama energiaga ergastusriba tsestr asub lainepikkusel 455 nm. Et suuremal lainepikkusel kui 500 nm ühend ei ergastu, on tegu sobiva ainega LED-rakendusteks. See tagab, et kollases ja rohelises spektriosas kiirgavate fosfooride kiirgus punast fosfoori LED-valgusallikas ei ergasta ning seega soovimatut lühilainelistema kiirguste kadu ei teki, mis nihutaks LED-i spektri värvustasakaalu [5].

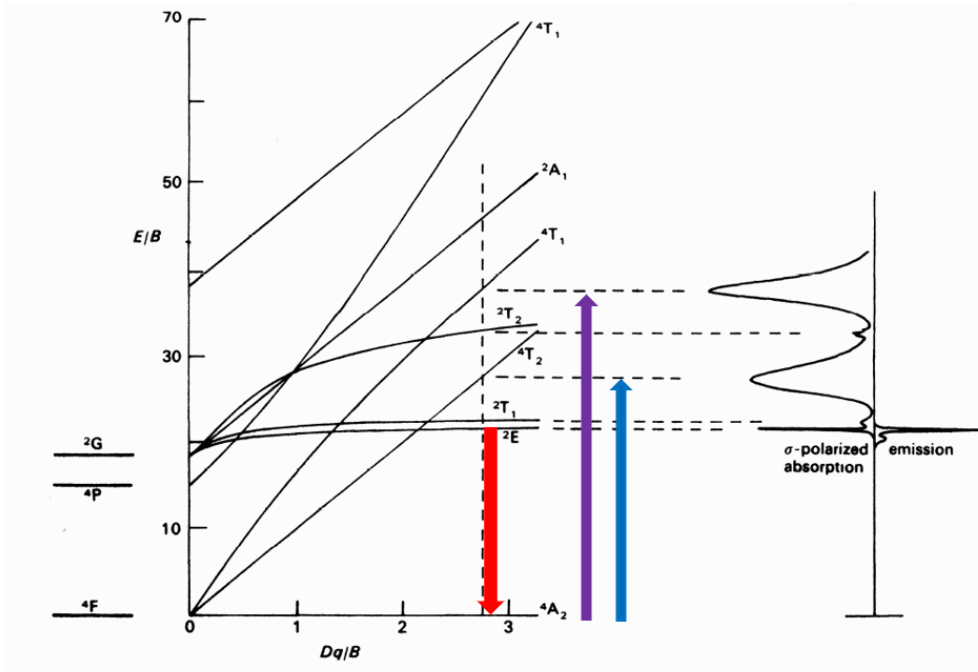
Joonisel 4 on kujutatud K_2SiF_6 kuubiline kristallstruktuur. K^+ -ioonid on 12-koordineeritud F^- -ioonide poolt ning Si^{4+} -ioonid on ümbritsetud 6 F^- -iooniga. Dopeerides fluoriidist põhiainesse üldvalemiga A_2MF_6 kristalli Mn^{4+} ioone, asendavad viimased tekkinud ühendis Si -ioone A_2MF_6 M -positsioonis. Seega Mn^{4+} -ioonid selles põhiaines laengukompensatsiooni ei vaja. Üldvalemis $A = K, Na, Sc, NH_4, Cs$ ning $M = Si, Ge, Ti, Sn, Zr, Hf$. Käesolevas töös uuritava kristalli puhul võtab Mn^{4+} seega Si -positsiooni [3].



Joonis 4: K_2SiF_6 ühendi kristallstruktuur. Violetsete sfääridega on kujutatud kaaliumi aatomid, sinistega räni aatomid ning hallidega fluori aatomid. Mn^{4+} -ioonid asendavad Si^{4+} -ioone oktaeedrites.

K_2SiF_6 keelutsooni laiust on hinnatud tihedusfunktsionaali teooria (DFT - *density functional theory*) meetodil ligikaudu 8 eV suuruseks [16]. Tegelik keelutsooni laius peaks olema veelgi suurem, sest DFT meetod annab üldjuhul tegelikust väärtusest väiksema keelutsooni laiuse.

Vastavalt Tanabe-Sugano diagrammile d^3 -elektronide jaoks oktaeedrilises kristalliväljas (vt joonis 5), esineb kaks laia ergastusriba (2.7 eV ning 3.5 eV juures), mis vastavad Mn^{4+} -iooni spinn-lubatud üleminekutele ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ning ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ [5]. $F^- \rightarrow Mn^{4+}$ laenguülekanedega seotud ergastusriba (CTB - *charge transfer band*) asub 5.3 eV juures [6]. Kiirgusspektris on nähtav Mn^{4+} -iooni ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ üleminek, mille tõttu on kiirgusspektris intensiivne piik 630 nm juures [6]. Samuti on joonisel 5 ära toodud töös leitud ergastus- ja kiirgusribad Mn^{4+} -iooni jaoks.



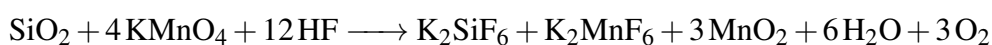
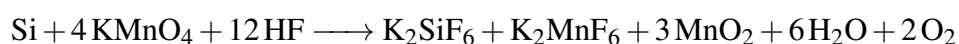
Joonis 5: Tanabe-Sugano diagramm Mn^{4+} -iooni d^3 -elektronidele oktaeedrilises kristalliväljas. Punane nool tähistab $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ kiirguslikku üleminekut ning sinised nooled tähistavad neeldumisega seotud $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}, ^4T_{1g}$ üleminekuid [V. Makhov, isiklik kontakt].

Eksperimentaalne osa

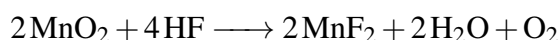
K_2SiF_6 : Mn^{4+} süntees

Töö raames mõõdetud punase fosfoori K_2SiF_6 : Mn^{4+} proovid sünteesiti märgkeemia (*wet chemistry*) meetodil, mis hõlmab endas madalatemperatuurset sünteesi, mis toimub termodünaamilise tasakaaluoleku lähedal. Tegemist on unikaalse sünteesimeetodiga, mida varem ei ole kirjanduse põhjal selle ühendi sünteesiks rakendatud. Proovid sünteesiti mikrolaine-hüdrotërmaalsel meetodil Dr. Alexander Vanetsevi ja keemia üliõpilase Peep Põdderi poolt. Proovi protsent näitab, kui palju Mn^{4+} lisati nominaalselt lahusesse (*mol.%*), et saada vastavalt reaktsioonivõrrandile 1% Mn-sisaldusega proov (sünteesitud 5. oktoobril 2017) ning 5% Mn-sisaldusega proov (sünteesitud 25. septembril 2017). Mõõtmised sooritati mõlema mangaanisisaldusega prooviga, et uurida mangaanisisalduse mõju materjali omadustele (sh defektsus) ning jälgida Mn^{4+} -iooni luminesentsi käitumist.

Sünteesiks vajalike ühendite K_2SiF_6 ning K_2MnF_6 sünteesimine käib kahe reaktsiooni kaudu:



K_2SiF_6 ja K_2MnF_6 koos sadestumisel tekivad ka K_2SiF_6 : Mn^{4+} kristalliidid. Lisaks peab arvestama järgnevate kõrvalreaktsioonidega:



Nendes kõrvalreaktsioonides tekib saadusena MnF_2 , milles on mangaan olekus Mn^{2+} , mis on happelistes tingimustes (nagu ka antud sünteesimeetodil esinevad) stabiilsem kui soovitatav Mn^{4+} , mistõttu on raske hinnata Mn^{4+} sisaldust lõplikus proovis.

Täpsem Mn^{4+} -sisalduse hinnang saadi EPR (elektroni paramagnetresonantspektroskoopia) mõõtmistega. Nominaalse 5% Mn^{4+} sisaldusega proovis on hinnanguliselt mangaanisisaldus 1% (massiprotsent), nominaalse 1% proovi puhul on hinnanguliselt mangaanisisaldus 0.01% (massiprotsent), mis on mõlema proovi puhul oluliselt väiksem kogus, kui reaktsioonivõrrandite alusel arvatud kogus. Edaspidises diskussioonis tähistame uuritavaid proove nende nominaalse Mn kontsentratsiooni järgi. Proovi morfoloogiat uuriti, kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM). 5% proovi SEM foto on välja toodud töö lisades (vt Lisa 1).

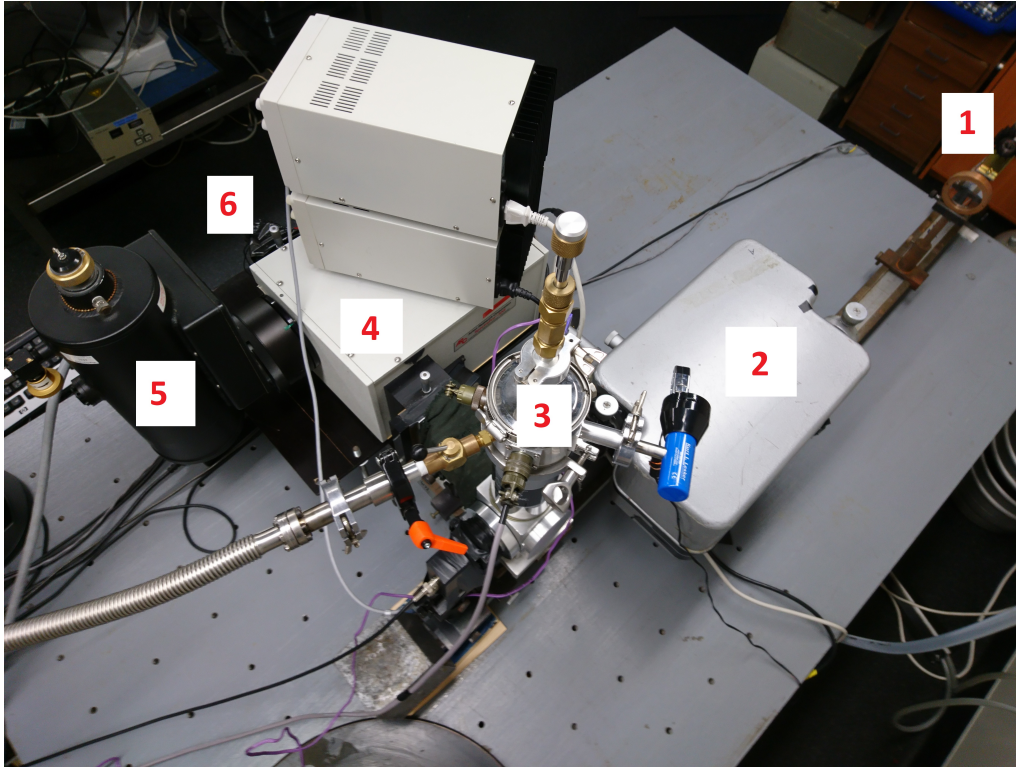
Eksperimendi ülesehitus

Krüostaadis asuvale proovihoidjale kinnitati metallist küvett, millesse puistati $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ pulber ning lisati etanooli. Pulber lahustus ning selle kuivamisel kinnitus see ühtlase kihina küvetti. Töös kasutati Janis VPF-800 vedela lämmastiku krüostaati (võimalik töötemperatuuride vahemik 78-800 K), mis vakumeeriti turbopumpa kasutades mõõtmisteks rõhule 16 mTorr. Küvett kinnitati proovihoidjale juhtiva hõbeliimiga, et oleks tagatud hea termiline kontakt uuritava objektiga.

Käesolevas töös on eksperimendi ülesehitus järgnev: kiirgus- ja ergastusspektri mõõtmisteks kasutati valgusallikana 400W vesijahutusega deuteeriumlampi DDS-400, millelt lähtuv kiirgus monokromatiseeriti topeltprismamonokromaatori DMR-4 abil. Monokromaatne kiirgus fokuseeriti krüostaadis asuvale proovile läätse abil [17].

Proovilt kiirgunud luminesentsi analüüsiti 0.3m võrespektromeetriga Arc SpectraPro308i, mille ühes väljundis oli fotoelektronkordisti Hamamatsu H6240-01 ning teises väljundis Princeton Instruments CCD-detektor. Proovi temperatuuri kontrolliti temperatuuriregulaatori Lakeshore 331 abil [17], mida antud eksperimendis rakendati temperatuurivahemikus 295-700 K. Suure lahutusega kiirgusspektrite mõõtmiseks jahutati CCD-detektor temperatuurini 171 K, et parandada signaal-müra suhet.

Kustumiskineetikate mõõtmiseks kasutati pideva kiirgusega deuteeriumlampi asemel 150W ksenoon-impulsslampi Perkin-Elmer, mille impulsi pikkus on 300 ns [17].



Joonis 6: Eksperimendi seadme foto

Eksperimendi mõõtesüsteem on kujutatud joonisel 6 ning see koosneb järgmistest seadmetest:

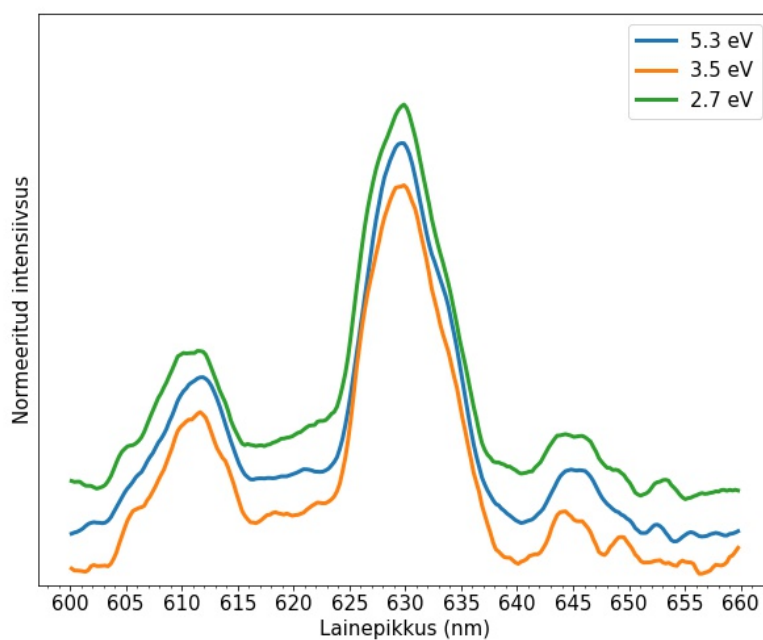
- 1 - valgusallikas (deuteeriumlamp DDS-400 või ksenoon-impulsslamp Perkin-Elmer)
- 2 - primaarmonokromaator DMR-4
- 3 - krüostaat Janis VPF-800
- 4 - sekundaarmonokromaator Arc SpectraPro308i
- 5 - CCD-detektor Princeton Instruments
- 6 - fotoelektronkordisti Hamamatsu H6240-01.

Eksperimentaalsed tulemused

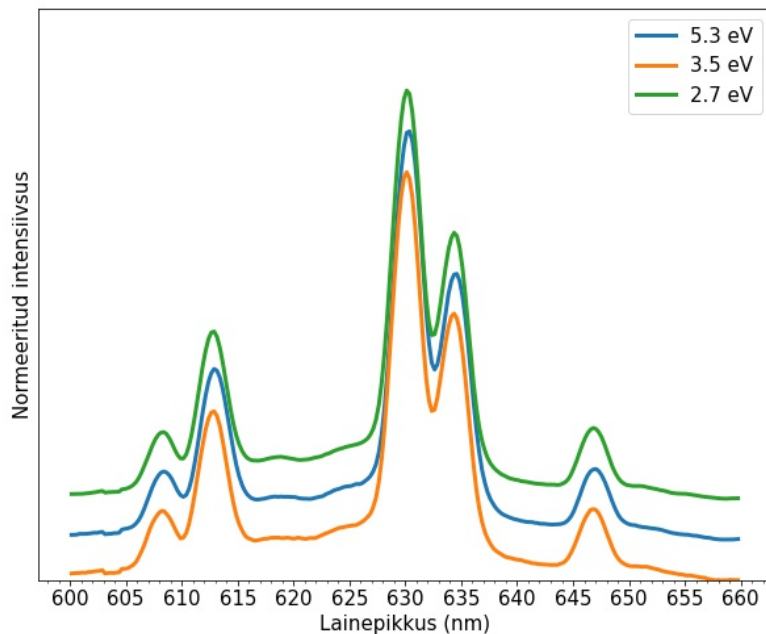
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ kiirgusspektrid

Kiirgusspektrid mõõdeti kolmel ergastusenergial, erinevatel temperatuuridel vahemikus 78-625

K. Maksimumide järgi normeeritud kiirgusspektrid 1% ja 5% proovidele on joonistel 7 ning 8.



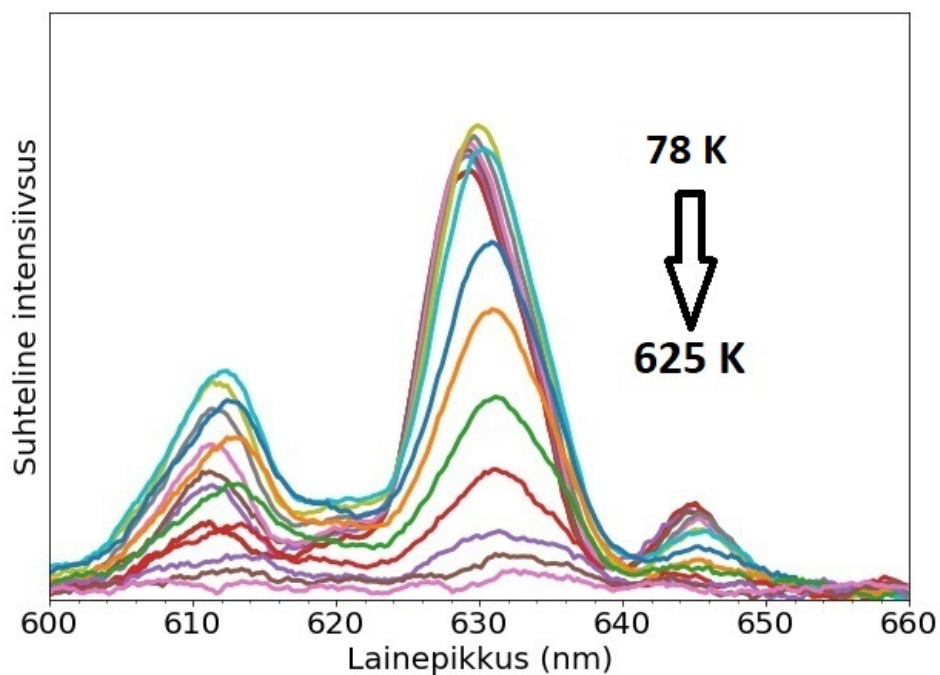
Joonis 7: Normeeritud kiirgusspektrid 1% $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ proovi jaoks temperatuuril 295 K kolmel erineval ergastusenergial. Spektraalne lahutus oli 5 nm.



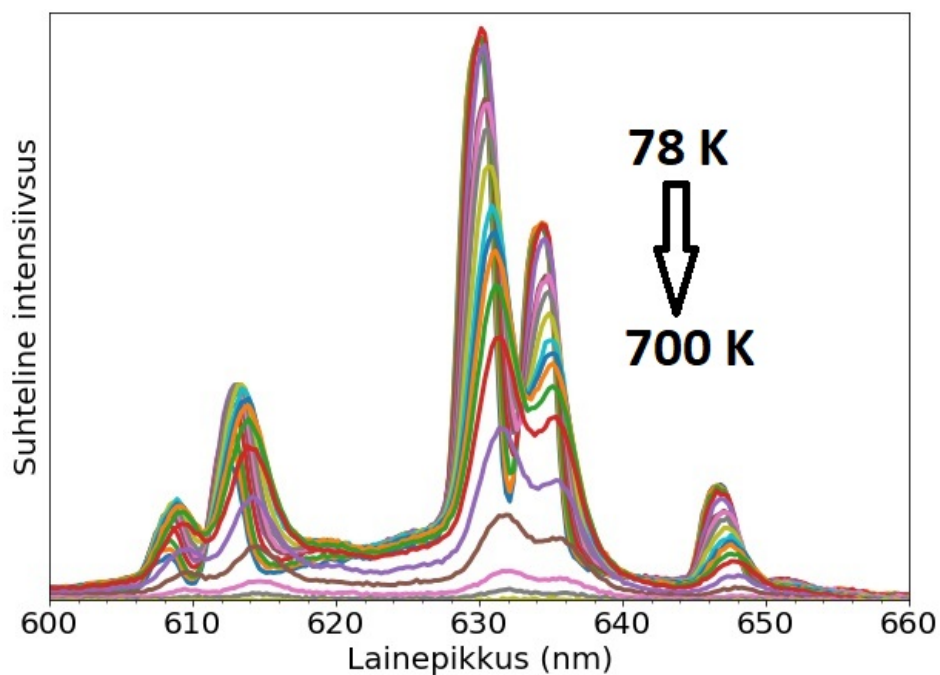
Joonis 8: Normeeritud kiirgusspektrid 5% $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ proovi jaoks temperatuuril 295 K kolmel erineval ergastusenergial. Spektraalne lahutus oli 1 nm.

1% proovi mõõtmisel oli spektraalne lahutus 5 nm, 5% proovi mõõtmisel oli spektraalne lahutus 1 nm. Erinevus tuleneb pilude laiusest sekundaarmonokromaatoris, mis oli 1% proovi mõõtmiseks 5 korda suurem, madalama signaali intensiivsuse tõttu.

Joonistel 9 ja 10 on kujutatud ergastusenergial 2.7 eV mõõdetud kiirgusspektrid nii 1% kui 5% proovi jaoks vastavalt temperatuurivahemikes 78-625 K ning 78-700 K. Temperatuuri kasvades on toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel näha kiirguse intensiivsuse vähenemist.



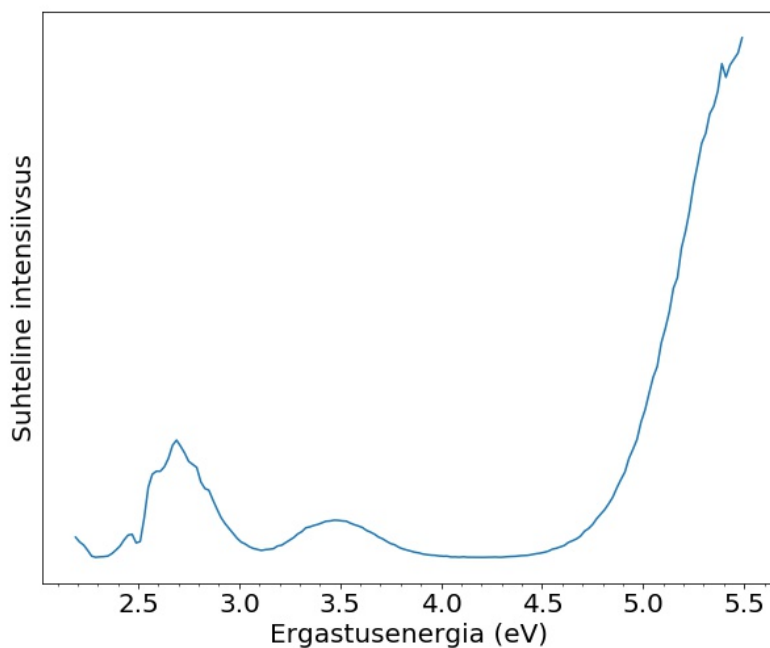
Joonis 9: 1% $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ proovi kiirgusspektrite temperatuurisõltuvus vahemikus 78-625 K 2.7 eV ergastusenergiaal. Spektraalne lahutus oli 5 nm.



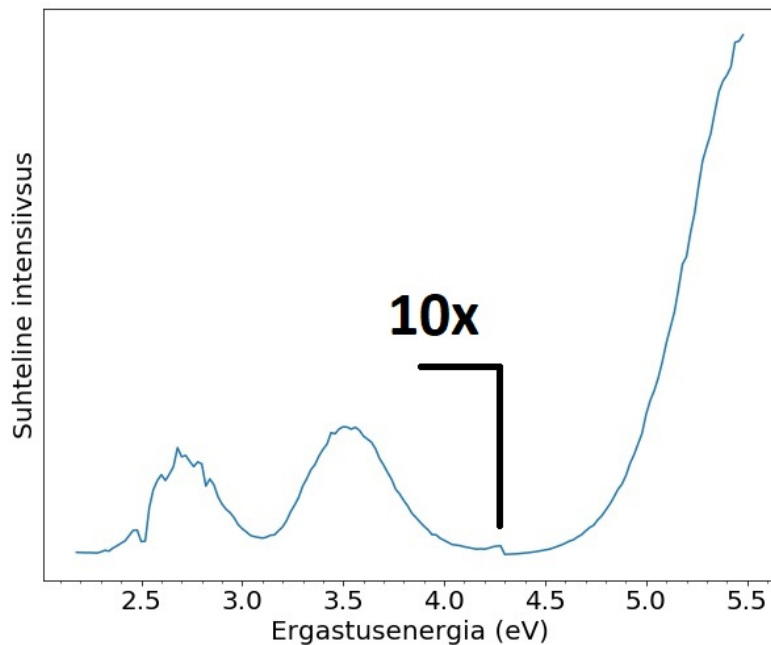
Joonis 10: 5% $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ proovi kiirgusspektrite temperatuurisõltuvus vahemikus 78-700 K 2.7 eV ergastusenergiaal. Spektraalne lahutus oli 1 nm.

$\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ ergastusspektrid

Ergastusspektrite mõõtmiseks kasutati monokromaatori skaneerivat režiimi. Sekundaarmonokromaatori lainepikkuseks seati 630 nm (kiirgusspektri maksimum), primaarmonokromaatoriga skaneeriti üle ergastusenergiate 2.2-6 eV ning registreeriti luminesentsi intensiivsus. Ergastusspektrid, mis mõõdeti 1% ja 5% proovidele, on kujutatud joonistel 11 ja 12.



Joonis 11: 630 nm kiirguse ergastusspekter 1% proovi jaoks temperatuuril 295 K.



Joonis 12: 630 nm kiirguse ergastusspekter 5% proovi jaoks temperatuuril 295 K. Väiksematel ergastusenergiatel kui 4.3 eV on kiirguse intensiivsus korrutatud 10ga.

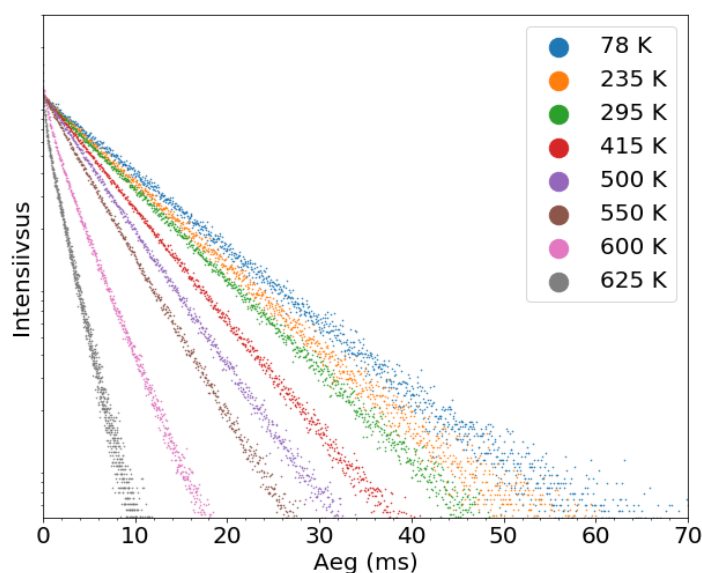
Nagu joonistelt 11 ja 12 näha, on aine kahel proovil ergastusspektri lokaalsed maksimumid, mis asuvad ergastusenergiatel 2.7 eV, 3.5 eV ja 5.3 eV. Seetõttu mõõdame kiirgusspektrid just nendel ergastusenergiatel, mis vastavad üleminekutele ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ning ${}^4A_{2g} \rightarrow$ CTB.

Tulemuste analüüs ja arutelu

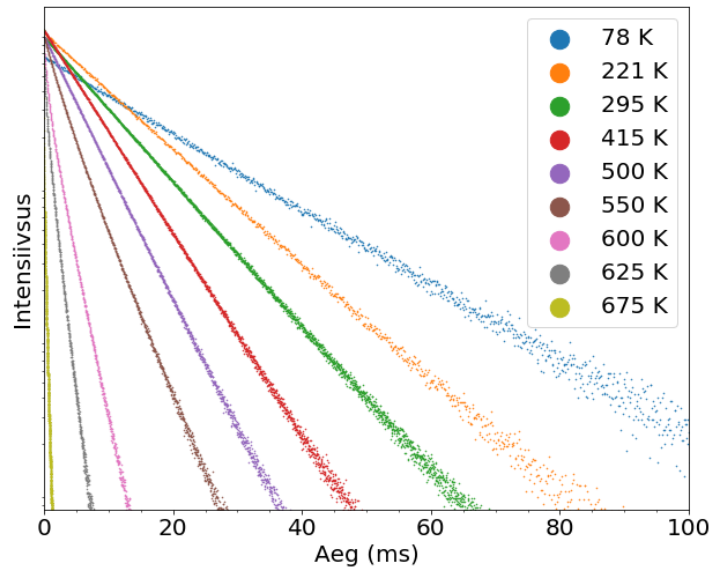
Mn⁴⁺-iooni 630 nm kiirguse kustumiskineetika uurimine

630 nm kiirguse kustumiskineetikat uuriti samas temperatuurivahemikus kui kiirgusspektreid (78-700 K), kasutades Xe-impulsslampi. Katsetulemused lähendati eksponentfunktsiooniga ning andmetöötluse tulemusena saadi kustumisajad erinevatel temperatuuridel (vt kustumisaegade arvulisi väärtusi tabelites Lisa 3 ja Lisa 4), mis iseloomustavad luminesentsentsentris kiirguslike protsesse ning läbi temperatuurisõltuvuse saame teada ka informatsiooni mittekiirguslike protsesside kohta. Andmetöötlus viidi läbi, kasutades Pythoni teeki SciPy (programmi kood ühe kustumise lähendamisest on toodud Lisas 2).

Joonistel 13 (1% proov) ja 14 (5% proov) on toodud ergastusenergial 2.7 eV normeeritud Mn⁴⁺ luminesentsentsi kustumiskineetikad valitud temperatuuridel. Alates temperatuurist 525 või 550 K (vastavalt 5% ja 1% proovi jaoks) on kustumistes näha kahekomponendilist kustumist (vt joonised 17 ja 18). Kustumiskineetika analüüs näitas, et alates nendest temperatuuridest mõõdetud kustumiskõveraid kirjeldab kõige paremini kahe eksponentsiaalse komponendiga funktsioon, mida kinnitas ka lähenduse täpsuse hindamiseks arvutatud hii-ruut statistik, mis oli väiksema väärtusega kui ühekomponendilise kustumisega lähendades.

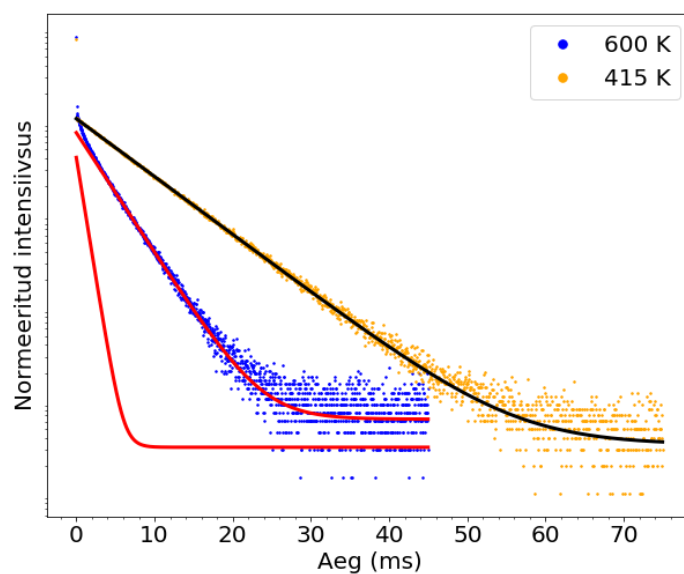


Joonis 13: Valitud normeeritud kustumiskineetikad 630 nm kiirgusele 1% proovi jaoks temperatuurivahemikus 78-625 K ergastusenergial 2.7 eV.



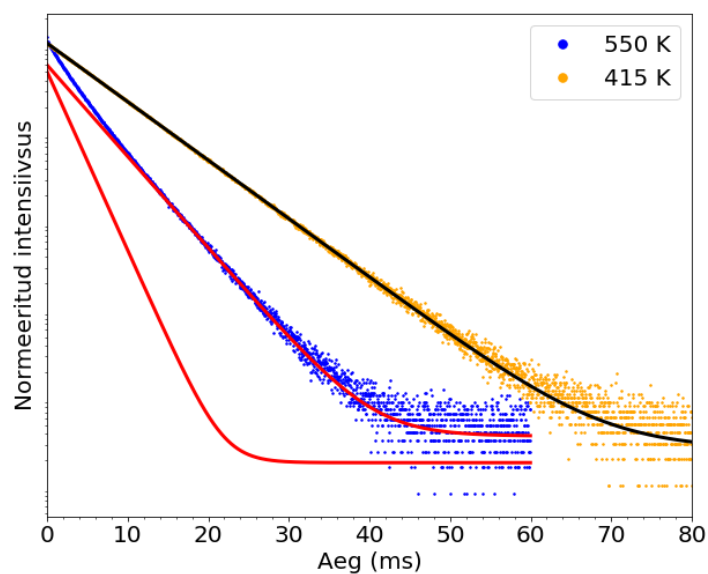
Joonis 14: Valitud normeeritud kustumiskineetikad 630 nm kiirgusele 5% proovi jaoks temperatuurivahemikus 78-675 K ergastusenergiaga 2.7 eV.

Joonisel 15 on kujutatud kustumiskineetika andmete lähendus 1% proovi jaoks temperatuuridel 415 K ning 600 K ergastusenergiaga 2.7 eV. Temperatuuril 415 K mõõdetud kustumine on hästi kirjeldatav ühe-eksponentsiaalse kustumisega, mille lähendus on joonisel kujutatud musta joonega. Temperatuuril 600 K mõõdetud kustumine on parimal viisil kirjeldatav kahe-eksponentsiaalse funktsiooniga, mõlemad lähendatud komponendid on joonisel kujutatud punase joonega.



Joonis 15: Normeeritud kustumiskineetikad koos lähendustega 630 nm kiirgusele 1% proovi jaoks temperatuuridel 415 K ja 600 K, ergastusenergiaga 2.7 eV. Eksperimentaalandmed on kujutatud punktidega ja lähendatud eksponentsiaalfunktsioonid musta joonega (üks eksponent $T = 415$ K) ning punase joonega (kaks eksponenti $T = 600$ K).

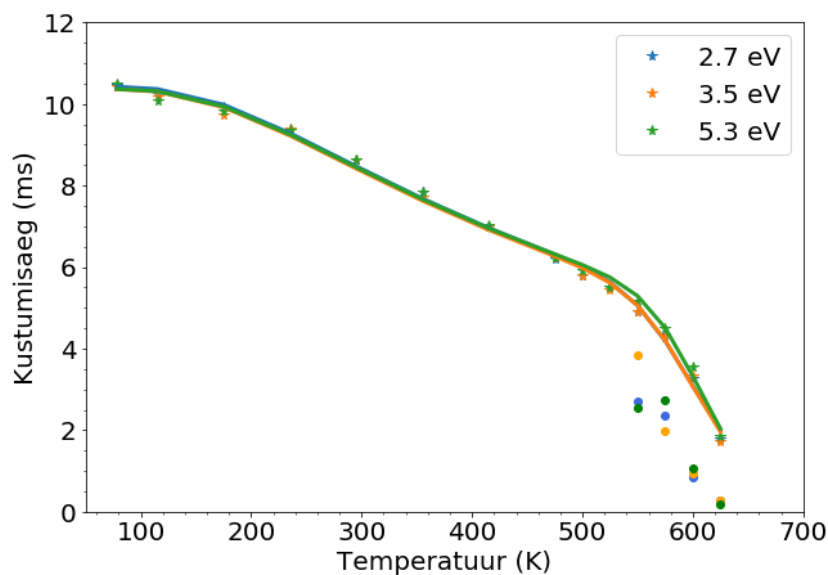
Joonisel 16 on kujutatud kustumiskineetika lähendus 5% proovi jaoks temperatuuridel 415 K ning 550 K ergastusenergiaga 2.7 eV. Mn^{4+} kiirguse kustumine selles proovis on kirjeldatav sarnaselt 1% prooviga. Selles proovis on kustumise algusosast (kuni 7 ms) eriti selgelt näha, et ühe-eksponentsiaalne lähendus ei kirjelda kustumist korrektselt.



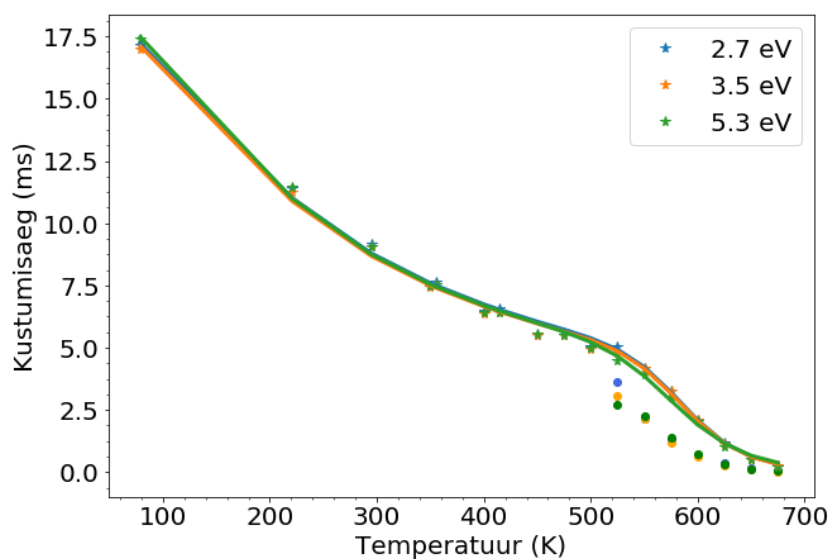
Joonis 16: Normeeritud kustumiskineetikad koos lähendustega 630 nm kiirgusele 5% proovi jaoks temperatuuridel 415 K ja 550 K, ergastusenergiel 2.7 eV. Eksperimentaalandmed on kujutatud punktidega ja lähendatud eksponentsiaalfunktsioonid musta joonega (üks eksponent $T = 415$ K) ning punase joonega (kaks eksponenti $T = 550$ K).

$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ kiirguse kustumisaegade temperatuurisõltuvus

Selleks et aru saada Mn^{4+} kiirguse termilise kustumise protsessi iseärasustest, uuriti mõlema proovi kustumisaegade sõltuvust temperatuurist kõikidel ergastusenergiatel ja need tulemused on kujutatud joonistel 17 ning 18 .



Joonis 17: 630 nm kiirguse kustumisaegade temperatuurisõltuvus 1% Mn-sisaldusega proovi jaoks. Tähekestega on kujutatud aeglasema komponendi kustumisajad kogu uuritud temperatuuri vahemikus, punktidega alates 550 K leitud kiirema komponendi kustumisajad. Värvilised (ergastusenergiad on toodud joonisel) jooned on lähendused vastavalt valemile 2.



Joonis 18: 630 nm kiirguse kustumisaegade temperatuurisõltuvus 5% Mn-sisaldusega proovi jaoks. Tähekestega on kujutatud aeglasema komponendi kustumisajad kogu uuritud temperatuuri vahemikus, punktidega alates 525 K leitud kiirema komponendi kustumisajad. Värvilised (ergastusenergiad on toodud joonisel) jooned on lähendused vastavalt valemile 2.

Kustumisaegade temperatuurisõltuvus lähendati Arrheniuse tüüpi valemiga

$$\tau(T) = \frac{\tau_R(T)}{1 + \left(\frac{\tau_R(T)}{\tau_{NR}}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (2)$$

mille abil saab leida järgnevad parameetrid:

- τ_R - kiirguslik kustumisaeg
- τ_{NR} - mittekiirguslik kustumisaeg
- ΔE - aktivatsioonienergia.

Suurus $\tau_R(T)$ on omakorda leitav valemist

$$\tau_R(T) = \frac{\tau_R(0)}{\coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)} \quad (3)$$

milles $\tau_R(0)$ on Mn^{4+} -kiirgustsenti kustumisaeg temperatuuril 0 K ning $h\nu$ on foononi energia aines, kuhu lisand on sisse viidud [18]. Andmete lähendamisel arvestati aeglasema komponendi kustumisaja väärtust nendel temperatuuridel, kus ilmnes kahekomponendiline kustumine.

Eksperimentaalandmete lähendamisel saadud parameetrite väärtused on kirjeldatud kõigi kolme ergastusenergia jaoks tabelites 1 ja 2.

Tabel 1: Lähendatud parameetrite väärtus 1% Mn-sisaldusega proovi jaoks, saadud kustumisaegade temperatuurisõltuvusest.

	2.7 eV	3.5 eV	5.3 eV
$\tau(0)$	10.43 ms	10.36 ms	10.37 ms
$h\nu$	0.0577 eV	0.0576 eV	0.058 eV
ΔE	1.053 eV	1.09 eV	1.259 eV
$\frac{1}{\tau_{NR}}$	$9.35 \cdot 10^9 s^{-1}$	$1.93 \cdot 10^{10} s^{-1}$	$4.12 \cdot 10^{11} s^{-1}$

Tabel 2: Lähendatud parameetrite väärtus 5% Mn-sisaldusega proovi jaoks, saadud kustumisaegade temperatuurisõltuvusest.

	2.7 eV	3.5 eV	5.3 eV
$\tau(0)$	17.84 ms	17.75 ms	18.2 ms
$h\nu$	0.0274 eV	0.0272 eV	0.0266 eV
ΔE	1.111 eV	1.11 eV	0.948 eV
$\frac{1}{\tau_{NR}}$	$5.6 \cdot 10^{10} s^{-1}$	$5.63 \cdot 10^{10} s^{-1}$	$2.8s \cdot 10^9 s^{-1}$

Kõrgematel temperatuuridel alates 550 K 1% ning 525 K 5% proovis leiti, et Mn^{4+} 630 nm kiirguse kustumisaeg ei ole lähendatav ühe-eksponentsiaalse funktsiooniga, vaid lisaks tekkis

täiendav lühem kustumisaeg. 2.7 eV ergastusel on 550 K juures 5% proovis need kustumisajad 2.15 ja 4.2 ms ning 1% proovis 2.7 ja 4.99 ms. Oluline on märkida, et Mn^{4+} -ioonide tegelik sisaldus vastavalt EPR uuringutele on ainult 0.01%. Seepärast olid sellelt proovilt mõõdetud spektrid ja kustumiskineetikad madalama kvaliteediga, mis põhjustab suuremat määramatust edasises analüüsis. Samas tulemusena saadud temperatuurisõltuvused sama 1% proovi mõõtmistel on kooskõlalised kogu mõõtmisseries. Kõige suurem erinevus on $\tau(0)$ väärtustes, mis on ligikaudu 10 ja 18 ms, vastavalt 1% ja 5% proovi jaoks.

Lisandikiirguse kontsentratsioonilisest sõltuvusest võiks oodata, et 1% proovi $\tau(0)$ võiks olla veelgi suurem kui 5% proovil. Sellise kustumisaja käitumise selgitamine vajab edasisi uuringuid. Seda võib põhjustada asjaolu, et 0.01% reaalse Mn-kontsentratsiooniga proovis ei pruugi ilmned a analoogsed protsessid kui teises, suurema Mn-sisaldusega proovis. Näiteks neeldumine Mn-ioonide tõttu konkureerib defektide neeldumisega ning mittekiirguslikud energiaülekanne protsessid lühendavad elua 10 ms 1% proovis. 5% proovi $\tau(0)$ on heas kooskõlas General Electricu patenteeritud TriGain™ fosfoori $\tau(0) = 18.3ms$ väärtusega [6].

Samuti, kui võrrelda käesolevas töös sünteesitud fosfooride Mn^{4+} kiirguse eluiga toatemperatuuril $\tau(RT)_{1\%} = 8.65ms$ ja $\tau(RT)_{5\%} = 9.19ms$, siis need on küllalt lähedased kirjanduses toodud andmetele ($\tau(RT) \approx 9ms$ TriGain™ [6] ja $\tau(RT) = 8.1ms$ [5]). Sellised võrdlused teeb keeruliseks asjaolu, et täpsed Mn kontsentratsioonid ei ole teada (nagu töös [6]) või need ei ole võrreldavad käesoleva tööga (nagu töös [5], kus on 1.5% Si-ioonidest asendatud Mn-ioonidega).

Sijbom *et al* töös [5] identifitseeriti $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ ühendis teine, kiirem kustumisaeg 0.63-1.0 ms juba alates toatemperatuurist kuni 450 K, kus selle komponendi osakaal oli 24%. Selle uue, häiritud kiirgustsentrü tekke põhjuseks pidasid nad Mn^{4+} -iooni ümbritseva oktaeedri väikest deformatsiooni, mille võib põhjustada põhiaine võredefekt (floori vakants või võrevaheline aatom) või kaks üksteise naabruses asuvat Mn-iooni. Käesolevas töös identifitseeritud kiirema komponendi põhjuseks on tõenäoliselt samad asjaolud, kuigi temperatuur, mille juures see avaldub, on kõrgem. See võib vihjata, et siinkasutatud sünteesimeetod annab väiksema defektide kontsentratsiooniga materjali.

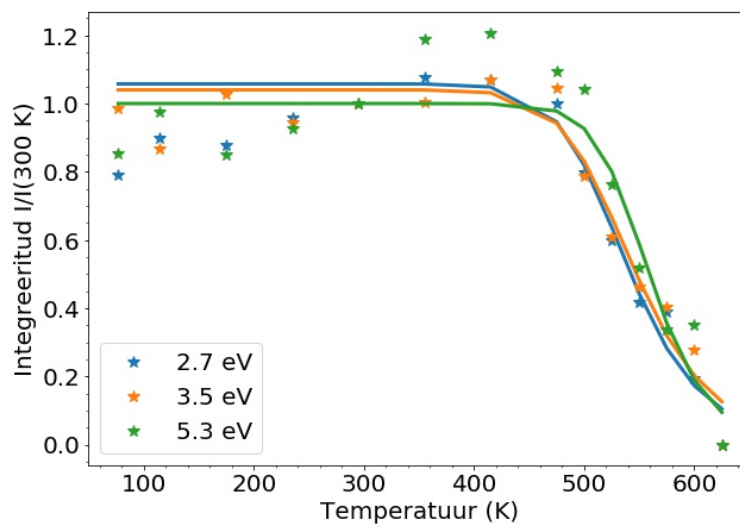
Samas Beers *et al* [6] poolt uuritud TriGain™ $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ fosfoori jaoks leiti, et ühe-eksponendiline lähendus kirjeldab Mn kiirguse kustumist kuni temperatuurini 600K suurepäraselt. Silmas tuleb pidada, et General Electricu kommertsiaalse fosfoori valmistamise protsess on tõenäoliselt optimeeritud nii sünteesifaasis kui ka võimalike järeltöötluste abil.

Seega võibki selle defektide sisaldus olla märkimisväärselt väiksem kui käesolevas töös või teiste uurimisgruppide poolt valmistatud proovidel.

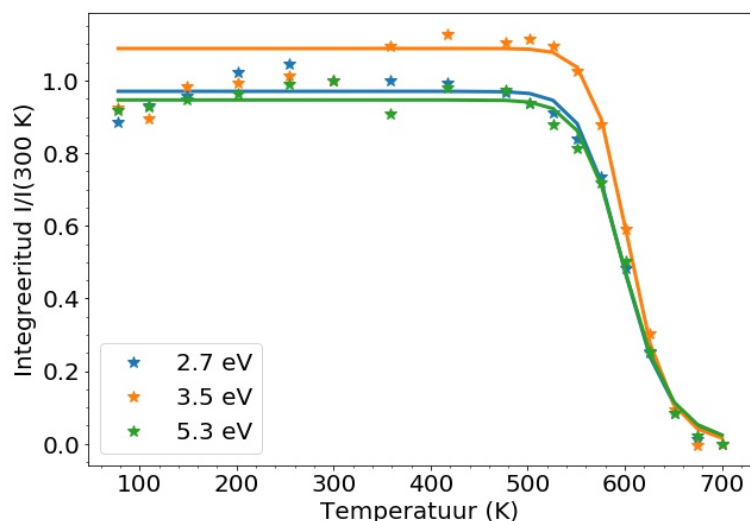
$K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ kiirgusintensiivsuse temperatuurisõltuvus

Joonistel 19 ning 20 on kujutatud integreeritud Mn^{4+} kiirguse intensiivsuse temperatuurisõltuvus 1% ning 5% proovide jaoks. Kogu intensiivsuse saamiseks Mn^{4+} -iooni ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ kiirgusjooned integreeriti lainepikkuste vahemikus 592-660 nm, mis valiti mõõdetud kiirgusspektrite alusel sobivaks vahemikuks (vt joonised 9 ja 10). Mõlema proovi jaoks on märgata 500 K juures toimuvat järsku intensiivsuste langust.

Vahemikus 78 K kuni 400 K on näha integraalse kiirguse intensiivsuse pidevat kasvu. Selline temperatuurisõltuvus on tüüpiline $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ fosfoori kiirguse jaoks ning seda on leitud ka varasemate uuringute käigus [3] [6] [18]. Selle nähtuse üheks põhjuseks on foonon-abistatud kiirguslike üleminekute tõenäosuse kasv [3]. ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ kiirgus koosneb vibroonsetest üleminekutest, mille tõenäosus kasvab koos foononnivoode asustusega, mida põhjustab temperatuuri tõus kuni 400 K. Sellest kõrgemal temperatuuril hakkavad domineerima mittekiirguslikud üleminekud, mis alates 500 K vähendavad märgatavalt Mn luminesentsi intensiivsust [18].



Joonis 19: Mn^{4+} -iooni punase kiirguse integraalse intensiivsuse temperatuurisõltuvus 1% proovi jaoks. Sõltuvus on iga ergastusenergia jaoks normeeritud toatemperatuuri intensiivsuse järgi. Värvilised (ergastusenergiad on toodud joonisel) jooned on lähendused vastavalt valemile 4. Lähendamisel kasutati integraalsete intensiivsuste väärtuseid toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel.



Joonis 20: Mn^{4+} -iooni punase kiirguse integraalse intensiivsuse temperatuurisõltuvus 5% proovi jaoks. Sõltuvus on iga ergastusenergia jaoks normeeritud toatemperatuuri intensiivsuse järgi. Värvilised (ergastusenergiad on toodud joonisel) jooned on lähendused vastavalt valemile 4. Lähendamisel kasutati integraalsete intensiivsuste väärtuseid toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel.

Joonistel 19 ning 20 kujutatud intensiivsuse temperatuurisõltuvus lähendati valemiga

$$I(T) = \frac{1}{1 + Ae^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}} \quad (4)$$

mille lähendatavad parameetrid on järgnevad:

- A - soojusliku kustumise kiiruskonstant
- ΔE - aktivatsioonienergia [18].

Mn^{4+} kiirguse intensiivsuse ning kustumisaegade temperatuurisõltuvuse puhul on käesolevas töös saadud sarnane tulemus Beers *et al* [6] tulemustega. Ka selle töö autorid täheldasid, et 500 K kõrgemate temperatuuride juures toimub kustumisaega lühenemine ning kiirguse intensiivsuse märgatav vähenemine. Sijbom *et al* [5] said tulemuseks, et nende $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ proovil algas kiirguse intensiivsuse märgatav langus juba 400 K juures.

Integreeritud kiirgusspektrite temperatuurisõltuvuse lähendusest leitud parameetrite järgi arvutati suurus $T_{1/2}$, mis on temperatuur, millel fosfoor on soojusliku kustumise tõttu kaotanud pool kiirguse intensiivsusest toatemperatuuril. Lähendamisel kasutati intensiivsuse väärtusi, mis integreeriti toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel. Suurus $T_{1/2}$ arvutati valemi 5 kohaselt [18].

$$T_{1/2} = \frac{-\Delta E}{k_B \ln(\frac{1}{A})} \quad (5)$$

1% proovi jaoks tulid arvatud $T_{1/2}$ väärtused ergastusenergiatele 2.7 eV, 3.5 eV ning 5.3 eV vastavalt 539 K, 545 K ning 559 K. 5% proovi jaoks tulid arvatud $T_{1/2}$ väärtused samadel ergastusenergiatel vastavalt 599 K, 604 K ning 601 K.

Soojusliku kustumise temperatuuri $T_{1/2}$ (temperatuur, mille juures kiirguse intensiivsus on vähenenud pooleni esialgsest) väärtuseks said Beers *et al* [6] 558 K. Käesolevas töös leiti, et $T_{1/2}$ on 1% proovi jaoks erinevatel ergastusenergiatel 539 K, 545 K ning 559 K, mis on võrreldavad Beers *et al* saadud väärtustega. Sijbom *et al* [5] said mõõtmistega tulemused, et nende sünteesitud proovi $T_{1/2}$ väärtuseks oli 430 K. Käesolevas töös uuritud 5% Mn-sisaldusega proovi jaoks saadi $T_{1/2}$ väärtused vahemikus 599-604 K, mis on kõrgem teiste teadusrühmade poolt varasemalt uuritud proovide soojusliku kustumise temperatuuri väärtustest. See näitab töös kasutatud sünteesimeetodi potentsiaali kõrge kvaliteediga $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ valmistamisel.

Tabelites 1 ja 2 on toodud aktivatsioonienergia ΔE väärtused nii 1% kui 5% proovi jaoks (vastavalt 1.05 eV ja 1.11 eV), mis on leitud Mn^{4+} luminesentsi eluea temperatuurisõltuvusest 2.7 eV ergastusel. Analoogsed ΔE väärtused, mis on saadud Mn^{4+} kiirguse integraalse väärtuse temperatuurisõltuvusest 2.7 eV ergastusel, on vastavalt 0.74 eV ja 1.35 eV (kõikide parameetrite väärtused vt Tabelid 3 ja 4). 1% proovi tulemused on iseäralikud, mis võib olla seotud väga väikese tegeliku Mn kontsentratsiooniga (0.01 %) vastavalt varasemale diskussioonile. Seepärast võrdleme edaspidi töös [6] saadud analoogsete suurustega just 5% proovi tulemusi.

Beers *et al* on saanud selle aktivatsioonibarjääri ΔE kõrguseks 12 500 cm^{-1} (eluea temperatuurisõltuvusest saadi barjääri kõrguseks 12 300 cm^{-1}) ehk 1.55 eV, mille tõttu kommertsiaalne TriGain™ on parem kui käesolevas töös uuritud fosfoor. Samas on kindlasti turul oleva General Electricu toote valmistamisprotsess optimeeritud, seda võimalust käesolevas töös rakendatud ei ole.

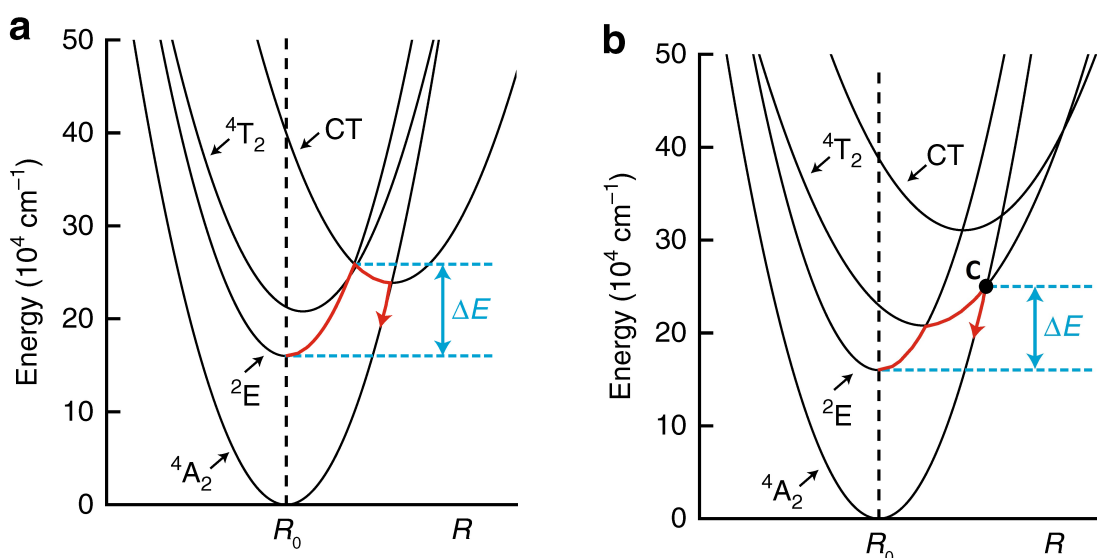
Tabel 3: Lähendatud parameetrite väärtused 1% Mn-sisaldusega proovi jaoks, saadud integraalse kiirgusintensiivsuse temperatuurisõltuvusest.

	2.7 eV	3.5 eV	5.3 eV
A	$8.75 \cdot 10^6$	$5.11 \cdot 10^6$	$2.09 \cdot 10^9$
ΔE	0.74 eV	0.73 eV	1.03 eV
$T_{1/2}$	539 K	545 K	559 K

Tabel 4: Lähendatud parameetrite väärtused 5% Mn-sisaldusega proovi jaoks, saadud integraalse kiirgusintensiivsuse temperatuurisõltuvusest.

	2.7 eV	3.5 eV	5.3 eV
A	$2.34 \cdot 10^{11}$	$2.91 \cdot 10^{13}$	$1.53 \cdot 10^{11}$
ΔE	1.35 eV	1.61 eV	1.33 eV
$T_{1/2}$	599 K	604 K	601 K

Joonisel 21 on kujutatud konfiguratsioonikoordinaatide diagrammil Mn^{4+} -iooni põhiseisund $^4A_{2g}$ ja madalamad ergastatud seisundid $^4T_{2g}$ (sh 2E_g kust toimub kiirguslik üleminek) ja $F^- \rightarrow Mn^{4+}$ laenguülekande (CT) seisund [18]. Aktivatsioonienergia ΔE suurus on määratud kiirgava ergastatud 2E_g seisundi energia ning põhi- ja ergastatud seisundi paraboolide lõikepunkti (punkt C) energiatega. Varasemad diskussioonid kirjanduses on pakkunud välja kaks võimalust, et fluoriidides Mn kiirguse temperatuurne kustumine leiab aset läbi CT seisundi (vt joonis 21a) või Mn-iooni $^4T_{2g}$ seisundi, kust on võimalikud mittekiirguslikud üleminekud kõrgematel temperatuuridel (vt joonis 21b).



Joonis 21: Soojusliku kustumise skeem konfiguratsioonikoordinaatide diagrammil. a) Soojusliku kustumise mehhanism läbi $F^- \rightarrow Mn^{4+}$ laenguülekande. b) Soojusliku kustumise mehhanism läbi Mn^{4+} $^4T_{2g}$ ergastatud seisundi [18].

Käesolevas töös on esmakordselt uuritud temperatuurisõltuvusi Mn^{4+} -iooni ergastamisel $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$ ning laenguülekande seisunditesse. Kuna saadud aktivatsioonienergiate väärtused 5% proovi jaoks ergastamisel Mn ja CT seisunditesse on sarnased eluea (1.11 eV ja 0.95 eV, vt Tabel 2) ja kiirguse intensiivsuse (1.35 eV ja 1.38 eV, vt Tabel 4) temperatuurisõltuvuse alusel, on

tõenäoline, et aktivatsioonibarjääri kõrgus ΔE on määratud olukorraga, mis kujutatud joonisel 21b. See tähendab, et sõltumata valitud ergastusenergiast toimub relaksatsioon seisundisse 2E_g . Kõrgematel temperatuuridel kõrgemate foononnivoode asustatus kasvab ning on võimalik $^4T_{2g}$ seisundi taastasustamine. Edasine temperatuuri kasv võimaldab mittekiirusliku ülemineku põhiseisundisse (punkt C joonisel 21b).

Varasemalt on Senden *et al* töös [18] analüüsinud Mn kiirguse temperatuurse kustumise protsesse fluoriidides ja oksiidides ning autorid leiavad samuti, et eksperimendi tulemused toetavad joonisel 21b kujutatud protsessi. Juhul, kui temperatuurse kustumise protsessis CT seisundist toimuksid mittekiiruslikud üleminekud põhiseisundisse, siis võiks oodata erinevusi aktivatsioonienergia ΔE ja teiste parameetrite väärtustes. Loomulikult on võimalik ka termiliselt aktiveeritud fotoionisatsiooni protsess, aga selle kindlaks tegemiseks oleks vaja läbi viia fosfoori fotojuhtivuse uuringud kõrgematel temperatuuridel ja see väljub käesoleva töö raamest.

Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli uurida mikrolaine-hüdrotermaalsel meetodil esmakordselt sünteesitud $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ fosfoori luminescentsomadusi. Töö eripära seisnes unikaalses materjali märgkeemia (*wet chemistry*) sünteesimeetodis, mis võiks anda väiksema defektide sisaldusega $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ fosfoori, mille luminestsentsi termiline stabiilsus võiks olla parem. Töös uuriti kahe erineva mangaanisisaldusega proovi Mn^{4+} -iooni kiirguse kustumisaegade ja kiirgusintensiivsuse temperatuurisõltuvust ning saadud tulemusi analüüsiti kirjanduses toodud mudelite ja lähenduste alusel.

Sünteesitud proovides leiti kitsas kiirgusriba 630 nm juures (Mn^{4+} -iooni ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ kiirguslik üleminek) ja selle ergastusribad maksimumidega energiatel 2.7 eV, 3.5 eV ning 5.3 eV, mis vastavad Mn^{4+} -iooni üleminekutele ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ning $F^- \rightarrow Mn^{4+}$ laenguülekandega (CT) seotud üleminekule.

Kustumiskineetika analüüsil ilmnes, et 1% proovi jaoks 550 K ning 5% proovi jaoks 525 K kõrgematel temperatuuridel lisandub Mn^{4+} kiirguse kustumisse teine eksponentsiaalne komponent. Mn^{4+} kiirguse intensiivsuse ja kustumisaegade temperatuurisõltuvuste analüüsil määrati kustumisprotsessi iseloomustavad parameetrid (ΔE , $T_{1/2}$ jt) ning võrreldi neid General Electricu patenteeritud TriGain™ fosfoori publitseeritud parameetritega. Tulemused näitavad, mikrolaine-hüdrotermaalsel meetodil on potentsiaali, sest mõned parameetrid (nt $T_{1/2}$) olid selles töös uuritud proovidel paremad, kuid määratud soojusliku kustumise aktivatsioonienergia 1.35 eV jääb siiski alla TriGain™ fosfoori vastava suuruse väärtusele (1.55 eV). Samas ei ole selles töös uuritud materjali järeltöödeldud, mis jätab võimaluse selle edasiseks kvaliteedi parandamiseks.

Esmakordselt uuriti $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ luminescentsomaduste temperatuurisõltuvusi, ergastades Mn^{4+} -iooni 4T_2 , 4T_1 ning laenguülekande seisunditesse. Selgus, et temperatuurset kustumist iseloomustavad parameetrid on sarnased eri ergastustel, mis viitab, et luminestsentsi kustumine toimub mittekiirgusliku protsessi käigus läbi $Mn^{4+} {}^4T_2$ seisundi.

Võib öelda, et töös uuritud sünteesimeetodiga saadud $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ on parema kvaliteediga kui mitmetel teistel meetoditel valmistatud fosfoorid, kuid oodatult kommertsiaalse TriGain™ fosfoori tulemusteni päris ei küündi. Küll aga annab käesolev töö aluse selle materjali omaduste optimeerimiseks järeltöötamise kaudu.

Tänuavaldused

Autor soovib avaldada tänu kõigile, kes aitasid kaasa töö valmimisel. Eriti soovib autor tänada töö juhendajaid Marco Kirmi ning Marek Oja, kes olid igakülselt toeks töö kirjutamisel ning abivalmid tekkinud takistuste ületamisel. Lisaks tänab autor Alexander Vanetsevi ning Peep Põdderit, kes sünteesisid uuritavad proovid, Jekaterina Kozlovat, kes tegi proovidest SEM fotod ning Sebastian Vielhauerit, Ivo Rometit ja Vitali Nagirnõid, kes aitasid eksperimentide läbiviimise ning andmetöötusega.

Kasutatud kirjandus

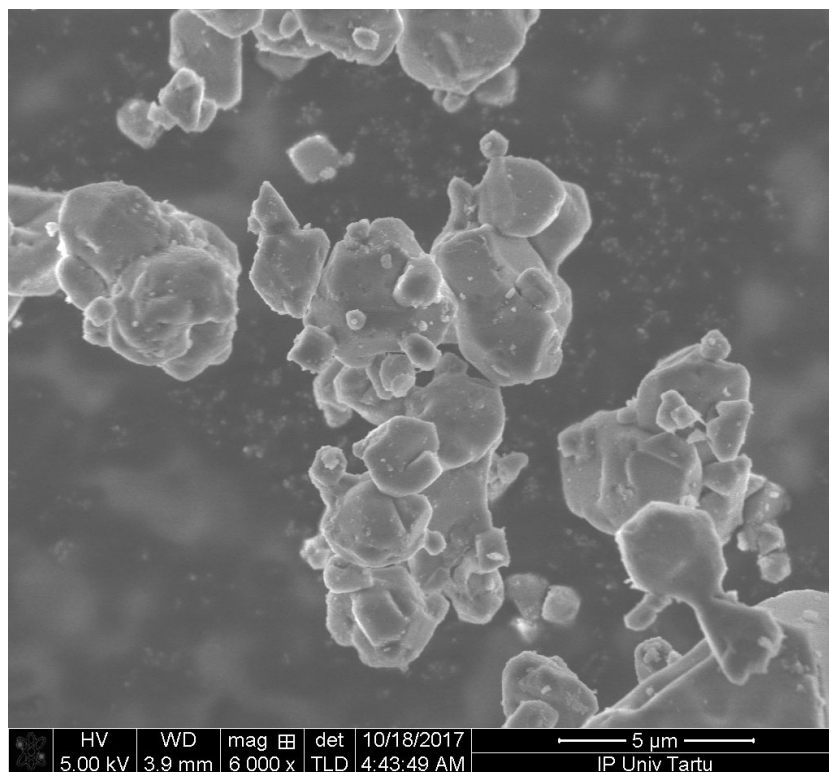
- [1] A. R. Webb. Considerations for lighting in the built environment: Non-visual effects of light. *Energy and Buildings*, 38(7):721–727, 2006.
- [2] Y.-C. Lin, M. Karlsson, and M. Bettinelli. Inorganic phosphor materials for lighting. In *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices*, pages 309–355. Springer, 2017.
- [3] R. Verstraete, H. F. Sijbom, J. J. Joos, K. Korthout, D. Poelman, C. Detavernier, and P. F. Smet. Red Mn^{4+} -doped fluoride phosphors: Why purity matters. *Applied Materials Interfaces*, 10:18845–18856, 2018.
- [4] Y. Nanishi. Nobel prize in physics: The birth of the blue LED. *Nature Photonics*, 8(12):884, 2014.
- [5] H. F. Sijbom, J. J. Joos, L. I. D. J. Martin, K. Van den Eeckhout, D. Poelman, and P. F. Smet. Luminescent behavior of the $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ red phosphor at high fluxes and at the microscopic level. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(1):R3040–R3048, 2016.
- [6] W. W. Beers, D. Smith, W. E. Cohen, and A. M. Srivastava. Temperature dependence (13-600 K) of Mn^{4+} lifetime in commercial $Mg_{28}Ge_{7.55}O_{32}F_{15.04}$ and K_2SiF_6 phosphors. *Optical Materials*, 84:614–617, 2018.
- [7] GE TriGain Phosphor Technology. <http://www.geradiantred.com/trigain-phosphor/>.
- [8] M. Fox. *Optical properties of solids*. AAPT, 2002.
- [9] R. J. D. Tilley. *Colour and the optical properties of materials: an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour*. John Wiley & Sons, 2010.
- [10] V. Kiisk. Spektroskoopia loengukonspekt kursusele LTFY.01.014. <http://kodu.ut.ee/~kiisk/spec.pdf>.
- [11] C. R. Ronda. *Luminescence. From Theory to Applications*. Wiley-VCH, 2007.
- [12] H. F. Sijbom, R. Verstraete, J. J. Joos, D. Poelman, and P. F. Smet. $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ as a red phosphor for displays and warm-white leds: A review of properties and perspectives. *Optical Materials Express*, 7(9):3332–3365, 2017.

- [13] G. Blasse and B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- [14] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, and Q. Y. Zhang. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 71(1):1–34, 2010.
- [15] S. Adachi. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review. *Journal of Luminescence*, 202:263–281, 2018.
- [16] M. G. Brik and A. M. Srivastava. Ab initio studies of the structural, electronic, and optical properties of K_2SiF_6 single crystals at ambient and elevated hydrostatic pressure. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(6):J212–J216, 2012.
- [17] I. Romet. *Recombination luminescence of doped borates: origin and application prospects in dosimetry*. PhD thesis, University of Tartu, 2017.
- [18] T. Senden, R. J. A. van Dijk-Moes, and A. Meijerink. Quenching of the red Mn^{4+} luminescence in Mn^{4+} -doped fluoride LED phosphors. *Light: Science & Applications*, 7(1):8, 2018.

Lisad

Lisa 1. SEM foto 5% proovist

Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud foto 25.09.2017 sünteesitud 5% proovist [J. Kozlova].



Lisa 2. Pythoni kood ühe kustumise lähendamiseks

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 from scipy.optimize import curve_fit
4
5 def func2(x,a,tau1,d,tau2,c):
6     return a*np.exp(-x/tau1) + d*np.exp(-x/tau2) + c
7
8 f = open('K2SiF6Mn4+_05102017_d41.txt')
9 x = []
10 y = []
11 x_all = []
12 y_all = []
13 i = 0
14 for row in f:
15     parts=row.strip().split()
16     if i > 10:
17         if(float(parts[1])>0):
18             x.append(float(parts[0]))
19             y.append(float(parts[1]))
20         if(float(parts[1])>0):
21             x_all.append(float(parts[0]))
22             y_all.append(float(parts[1]))
23     i += 1
24 f.close()
25 sig = np.zeros(len(x))
26 for i in range(len(y)):
27     sig[i]=np.sqrt(y[i])
28
29 popt2, pcov2 = curve_fit(func2, x, y, bounds=(0,[500000,20,500000,20,20]),
30                             sigma=sig, absolute_sigma=True)
31 a = popt2[0]
32 tau1 = popt2[1]
33 d = popt2[2]
34 tau2 = popt2[3]
35 c = popt2[4]
36
37 x = np.array(x)
```

```

38 x_all = np.array(x_all)
39 xfit = np.linspace(x_all.min(), x_all.max(), 1000)
40
41 plt.plot(x_all, y_all, 'bo', markersize=0.5)
42 plt.plot(xfit, func2(xfit, a, tau1, d, tau2, c), 'r-')
43
44 plt.yscale('log')
45 plt.xlabel('Aeg (ms)')
46 plt.ylabel('Intensiivsus')
47 plt.rcParams['figure.figsize'] = [10, 8]
48 plt.rcParams.update({'font.size': 20})
49 plt.show()
50
51 chi = 0
52 for i in range(len(x)):
53     chi += (y[i]-func2(x[i], a, tau1, d, tau2, c))**2/(y[i])
54 chi2 = chi/(len(x))
55
56 print("tau1: ", round(tau1, 2))
57 print("tau2: ", round(tau2, 2))
58 print("chi2: ", round(chi2, 2))

```

Lisa 3. 1% proovi kustumisajad

Allolevas tabelis on välja toodud 630 nm kiirguse kustumisaegade temperatuurisõltuvus 1% Mn-sisaldusega proovi jaoks kõigil kolmel ergastusenergial. Alates temperatuurist 550 K on tabelis ka lisanduva teise kustumise komponendi kustumisaeg.

T	2.7 eV	3.5 eV	5.3 eV
78 K	10.45 ms	10.44 ms	10.48 ms
115 K	10.23 ms	10.17 ms	10.1 ms
175 K	9.94 ms	9.75 ms	9.84 ms
235 K	9.39 ms	9.4 ms	9.37 ms
295 K	8.65 ms	8.62 ms	8.64 ms
355 K	7.86 ms	7.71 ms	7.84 ms
415 K	7 ms	7 ms	7.04 ms
475 K	6.22 ms	6.23 ms	6.25 ms
500 K	5.81 ms	5.79 ms	5.92 ms
525 K	5.5 ms	5.44 ms	5.52 ms
550 K	4.99/2.7 ms	5.13/3.85 ms	5.26/2.56 ms
575 K	4.64/2.36 ms	4.48/1.97 ms	4.75/2.74 ms
600 K	3.37/0.84 ms	3.5/0.94 ms	3.64/1.06 ms
625 K	1.84/0.27 ms	1.76/0.28 ms	1.86/0.19 ms

Lisa 4. 5% proovi kustumisajad

Allolevas tabelis on välja toodud 630 nm kiirguse kustumisaegade temperatuurisõltuvus 5% Mn-sisaldusega proovi jaoks kõigil kolmel ergastusenergiel. Alates temperatuurist 525 K on tabelis ka lisanduva teise kustumise komponendi kustumisaeg.

T	2.7 eV	3.5 eV	5.3 eV
78 K	17.13 ms	17.02 ms	17.39 ms
221 K	11.41 ms	11.28 ms	11.45 ms
295 K	9.19 ms	9.08 ms	9.08 ms
355 K	7.66 ms	7.55 ms	7.53 ms
415 K	6.56 ms	6.45 ms	6.44 ms
475 K	5.63 ms	5.52 ms	5.49 ms
500 K	5.06 ms	4.97 ms	5 ms
525 K	5.03/3.61 ms	4.79/3.08 ms	4.48/2.72 ms
550 K	4.2/2.15 ms	4.19/2.17 ms	3.94/2.26 ms
575 K	3.29/1.28 ms	3.25/1.2 ms	3.02/1.37 ms
600 K	2.1/0.69 ms	2.1/0.61 ms	2.03/0.71 ms
625 K	1.19/0.38 ms	1.13/0.28 ms	1.06/0.3 ms
650 K	0.52/0.19 ms	0.51/0.12 ms	0.52/0.13 ms
675 K	0.27/0.06 ms	0.25/0.04 ms	0.23/0.05 ms

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mihkel Märten,

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

Punase fosfoori $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ luminesentsomaduste uurimine,

mille juhendajad on prof. Marco Kirm ja Marek Oja, PhD, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. olen teadlik, et punktis 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Mihkel Märten,

Tartu, 31. mai 2019