

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond, Materjaliteaduste instituut
Füüsika Instituut

SVEN LANGE

**Haruldaste muldmetallide ioonid metalloksiid-kiledes: foto-
egastusmehhanismide uuringud**

Magistritöö
Tahkisefüüsika erialal

Juhendaja: TÜFI LSL juhataja, PhD Ilmo Sildos

Tartu 2005

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	3
2. TEOREETILINE ÜLEVAADE	5
2.1. OPTILISED PROTSESSID LAIA KEELUTSOONIGA TAHKISTES	5
2.2. HARULDASED MULDMETALLID KUI OPTILISELT AKTIIVSED LISANDID TAHKISTES	6
3. UURIMISOBJEKTID	10
3.1. UURIMISOBJEKTIDE VALIK	10
<i>Metalloksiidid</i>	10
<i>Haruldased muldmetallid</i>	10
3.2. OBJEKTIDE ETTEVALMISTUS	11
<i>Kilede valmistamine aatomkiht-sadestus meetodil</i>	11
<i>Dopeerimine ioonimplantatsiooni meetodil</i>	12
<i>Kilede valmistamine sool-geel meetodil</i>	13
<i>Kilede järeltöötlus</i>	14
3.3. KILEDE ESMANE VISUAALNE KARAKTERISATSIOON	15
4. EKSPERIMENTAALNE OSA	17
4.1. KASUTATUD APARATUUR JA EKSPERIMENDI ÜLESSEADE	17
<i>Kiirgusspektrite registreerimine laserergastusega</i>	17
<i>Luminesentsi ergastusspektrite mõõtmise aparatuur</i>	18
<i>Neeldumisspektrite mõõtmise aparatuur</i>	19
4.2. EKSPERIMENTAALSED TULEMUSED	20
<i>Fotoluminesentspektrid</i>	20
<i>Fotoluminesentsi ergastusspektrid</i>	23
<i>Temperatuursed sõltuvused</i>	27
<i>Neeldumisspektrid</i>	29
<i>Luminesentskiirguse ajaline kineetika</i>	31
5. TULEMUSTE ARUTELU	34
KOKKUVÕTE	40
SUMMARY	41
TULEMUSTE ABROBATSIOON	42
TÄNUAVALDUSED	43
KASUTATUD KIRJANDUS	44

1. SISSEJUHATUS

Laia keelutsooniga dielektrilised materjalid on teaduses laialt tähelepanu pälvinud materjalide rühm. Nende lai keelutsoon ja kõrge murdumisnäitaja muudab antud materjalid atraktiivseks paljude reaalsete rakenduste väljatöötamisel. Neist tuntuim on ehk hafniumdioksiidi võimalik kasutuselevõtt ränidioksiidi asendajana, seni räni baasil toodetavas elektroonikas. Tänu oma kõrgele dielektrilisele läbitavusele (~ 25) ja laiale keelutsoonile (~ 6 eV), on hafniumdioksiidi baasil võimalik toota kuni 2 suurusjärku madalama lekkevooluga p-n siirdeid samade mõõtmetega SiO₂ baasil valmistatud elementidega võrreldes [1]. Samuti on tähelepanu pälvinud TiO₂ baasil fotokatalüütiliste pinnakatete valmistamine nii elektrienergia tootmiseks [2] kui ka toksiliste ühendite lagundamiseks [3].

Teiseks valdkonnaks, kus laia keelutsooniga dielektrikud olulist rakendust omavad, on nii nähtavas kui VUV piirkonnas töötavad optilised materjalid. Lai keelutsoon muudab antud materjalid optiliselt läbipaistvaks laias spektraalpiirkonnas ja pakub võimaluse dopeerimise teel viia oma keelutsooni mitmesuguseid lisanditsentreid, mis võimaldavad valmistada väga erinevate omadustega tsintillaatormaterjale ja luminofoore.

Lisaks aines alati suuremal või vähemal määral eksisteerivatele Schottky ja Frenkeli tüüpi defektidele, mis iseenesest juba mõjutavad põhiaine tsooni struktuuri[4], viiakse sageli põhiaine maatriksisse ka lisandeid. Laialt levinud lisanditerühm on haruldaste muldmetallide (i.k. *rare-earth*, edaspidi RE) kolmevalentsed ioonid. Oma kiirgusomaduste tõttu leiavad nad kasutust ka paljudes teistes tahkisesüsteemides. Teadaolevalt on optiliselt aktiivsed kolmevalentsete RE ionide 4f kihi elektronid, mis on hästi ekraniseeritud väliste täidetud 5s ja 5p elektronkihtide poolt. Seetõttu on RE³⁺ ionide f-f siirete kiirgus- ja neeldumisspektrid omavad kitsaid spektrijooni, mille asukohad ja laiused sõltuvad vähe põhiaine valikust. Mitmesugused RE lisandid on kasutusel paljudes efektiivetes luminesentsmaterjalides, mis leiavad kasutust katoodeluminesentskuvarites, plasma-telerites [5], valgusdiodides [6] ja ka mitmetes laserkeskkondades [7]. RE ionidega dopeeritud materjalid leiavad kasutust ka kui head tsintillatsioonmaterjalid

kõrge energiaga kvantide registreerimiseks sobivas spektri piirkonnas[8] ja madala energiaga kvantide muundajadena üleskonverteerimise meetodil[7].

Lähtudes antud temaatika aktuaalsusest oleme antud töö eesmärgiks seadnud rea erinevate RE ioonidega (Sm, Eu, Tb ja Er) dopeeritud metalloksiidide(TiO_2 , HfO_2) optiliste omaduste uurimise ja võimalike RE ioonide fotoergastusmehhanismide väljaselgitamise.

Edaspidise töö jaotame kolme etappi. Esmalt käsitleme põhjalikumalt vaatlusaluse aineklassi optilisi omadusi teoreetilisest aspektist lähtudes. Teises osas esitame ülevaate uuritud objektidest, nende valmistamismeetoditest ja kasutatud spektroskoopilistest uurimismeetoditest. Töö viimases osas analüüsime pikemalt saadud tulemusi ja pakume välja mudeli fotoergastusmehhanismide kohta uuritud süsteemides.

2. TEOREETILINE ÜLEVAADE

2.1. Optilised protsessid laia keelutsooniga tahkistes

Enamikes luminestantsmaterjalides on fundamentaalse tähtsusega tsoon-tsoon ergastuse tagajärjel toimuvate kiiruslike protsesside tekke ja kustumismehhanismid. Teadaolevalt kutsub aine ergastamine energiaga $E > E_g$, kus E_g on aine keelutsooni laius, esile vabade laengukandjate tekke valents- ja juhtivustsoonis. Energia ülejäägi $\Delta E = E - E_g$ (E_g – keelutsooni laius) arvel omandavad auk ja elektron teatava kineetilise energia ja võivad kogu aine makroskoopiliste mõõtmete piires vabalt liikuda. Kuna oksiidides efektiivne elektroni mass $m_e \ll m_a$ (augu mass), omandab elektron üldjuhul suurema kineetilise energia ja on tunduvalt mobiilsem. Järgnevalt termaliseeruvad tekkinud mittetasakaalulised laengukandjad karakterse aja 10^{-12} s jooksul vastavalt kas juhtivustsooni põhja või valentstsooni lae juurde, millele järgneb rekombinatsioon kasutades selleks ühte või mitut rekombinatsiooni kanalit. Laengukandjate taasühinemise mooduseid dielektrikes on mitmeid, millistest üheks olulisemaks on eksitonide teke.

On teada, et laetud osakeste vahel esineb alati elektrostaatiline Coulombi interaktsioon, mille tulemusena võivad tekkinud elektron ja auk suure tõenäosusega moodustada omavahel seotud seisundi, mille energia on interaktsioonist tingitud seoseenergia võrra väiksem esialgsest elektron – auk paari tekkeenergiast. Tekkinud laenguliselt neutraalset osakest nimetatakse eksitoniks. Vastavalt tema raadiusele (seoseenergiale) jaotatakse eksitone kahte rühma:

- Wannier-Motti eksitonile on iseloomulik väike seoseenergia ja sellest tulenevalt suur raadius (\gg võre konstant).
- Frenkeli eksiton seevastu on suure seoseenergiaga ja omab võre konstandiga samas suurusjärgus olevat raadiust.

Sõltumata seoseenergiast on tekkinud eksiton ruumiliselt vaba laenguta osake. Kuigi ta omab suurt liikuvust, ei kaasne tema tekkega elektrijuhtivuse suurenemist tänu tema laengulisele neutraalsusele.

Toyozawa iselõksustumise teooria [9] kohasel eksisteerib ergastuse järgselt kaks konkureerivat protsessi, mis määravad eksitoni relaksatsiooni iseloomu. Üheltpoolt toimib lokaliseerimisprotsess, mille tulemusena ergastatud seisundi relaksatsioon deformeerib lokaalselt kristalli võret, lokaliseerides elektron-auk paari antud deformatsiooni piirkonda (võre sõlm). Seisundi energia väheneb seejuures võre relaksatsiooni energia E_{r1} võrra. Teisalt eksisteerib delokalisatsiooniprotsess, mille käigus ergastatud seisund vähendab oma energiat, kandudes üle ühest võre sõlmest teise, väärtuse võrra $B=v \cdot J$ (siin v – kristalli ühikraku koordinatsiooniarv ja J - ülekanne energia). Sõltuvalt sellest, relakseerub tekkinud elektron-auk paar vastavalt, kas vaba eksitonseisundisse ($E_{r1} < B$) või iselõksustunud eksitonseisundisse ($E_{r1} > B$).

2.2. Haruldased muldmetallid kui optiliselt aktiivsed lisandid tahkistes

Lisaks eksitonidega seotud energianivoodele eksisteerivad aines termodünaamilise tasakaalu tingimustes alati ka vakantside ja defektidega seotud seisundid. Temperatuuridel $T > 0$ K esinevad kristallis teatava tõenäosusega alati Schottky ja Frenkeli tüüpi vakants-defektid. Puhastes metalloksiidmaterjalides nagu enamikes oksiidides esinevad O^{2-} vakantsid, mis tekitavad juhtivustsooni põhja lähedale mitmeid doonornivoosid, mis tingivad nende materjalide n tüüpi juhtivuse. Nimetatud doonornivood võivad asetseda keelutsoonis väga erinevatel energeetilistel tasemetel, võimaldades nii laengukandjate kiirguslikku rekombineerumist keelutsooni nivoodelt. Defektinivoodelt lähtuvat kiirgusspektrit on uuritud põhjalikult näiteks MgO kristallis [4].

Suure hulga erinevate vakantsdefektide ja muud tüüpi võre ideaalsust rikkuvate defektide olemasolu või põhjustada ka elektron-aukpaaride järk-järgulist termaliseerumist mittekiirguslikult, interakteerudes madalaenergeetiliste foononitega. Neelatud energia kantakse üle aine võnkemoodidele, mille tulemusena aine soojusenergia kasvab.

Teiseks suureks defektide klassiks on lisaks eelpool nimetatutele ka võõraatomid kristallvõres. Paljudes kristallides on võõraatomite elimineerimine peaaegu võimatu (näitena NaCl kristallis esineb alati teatav osa Na ioone asendunud K ioniga, kuna antud aatomid on isoelektronsed [4]). Võõraatomite või

lisandiaatomitega kaasneb nagu iga teise defekti liigaga, neile omaste energianivoode esinemine põhiaine tsoonstruktuuris. Lisaks keelutsoonile tekkivad lisanditsentrid sageli ka nendega seotud energianivoosid juhtivustsoonis.

Tihti on lisandite viimine kristalli eesmärk omaette. Levinud on lisandiaatomite kasutamine kiirgustsentritena, mis viiakse ergastatud seisundisse just põhiaines tekitatud auk-elektron paari ergastusenergia arvel. Antud töö raames vaatleme lähemalt kolmevalentsete RE ionidega seotud energiaülekande mehhanisme metalloksiidides.

Töös kasutame kolmevalentseid RE ioone elektronkonfiguratsiooniga $[Xe]4f^n5s^25p^6$, kus ionide seerias $Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}$ on n -i väärtus vastavalt $n=5,6,8,11$. Meie poolt edaspidi vaadeldavates optilistes üleminekutes osalevad RE ionide 4f kihi f-f üleminekud, mis on ekraniseeritud põhiaine kristalli välja eest täidetud 5s ja 5p orbitaalidel paiknevate elektronide poolt. Võimalikud optilised f→f üleminekud ise on määratud Russell-Saunders'i seose kehtimisel moodustuvate $^{2S+1}L_J$ multitermidena, mis lõhestuvad kristalli välja toimel omakorda erinevateks Starki komponentideks [10].

Kolmevalentsete RE ionidega dopeeritud metalloksiidides peetakse võimalikuks kolme RE ionide ergastamise viisi[11]:

- RE iooni otsene ergastamine, mille tulemusena elektron viiakse iooni põhiolekust ergastatud seisundisse.
- RE iooni elektronseisundite ergastumine põhiaine tsoon-tsoon ergastuse ülekandumisel ioonile.
- RE iooni ergastumine laenguülekande teel põhiaine anioonsest alamvõrest.

Kõik meie poolt käsitletavat f→f üleminekud on valikureegleid arvestades spinn-keelatud, mis tingib antud üleminekute suhteliselt pika eluea (millisekundite suurusjärgus) ja madalat otseergastuse neeldumisristlõiget, osutub, et enamus RE ionide otsene optiline ergastamine on ebaefektiivne [10].

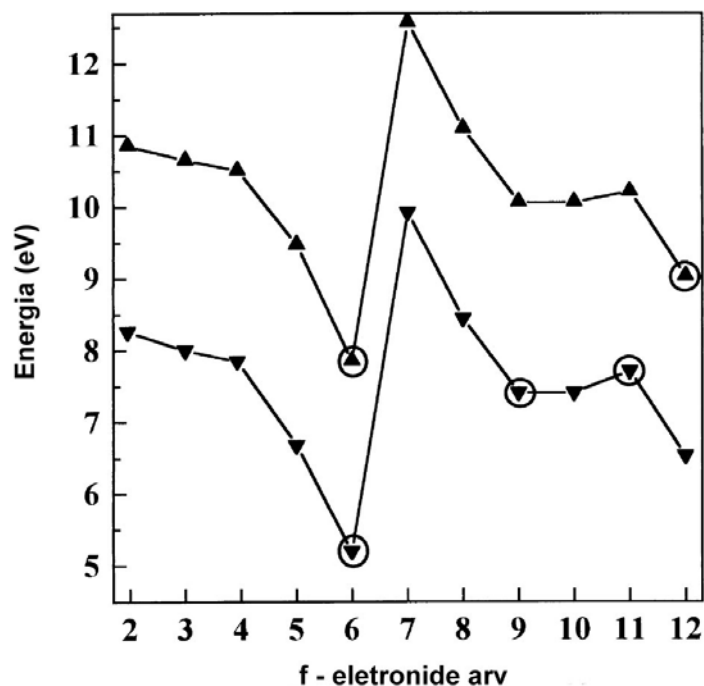
Tunduvalt efektiivsem on lisanditsentri ergastumine põhiaine optilise tsoon-tsoon neeldumise kaudu, mis on märgatavalt tugevam kui lisanditest tingitud

neeldumine. Põhialinelt lisandile energia ülekandumise kirjeldamiseks pakutakse kirjanduses mitmesuguseid mehhanisme: resonantset defektidega seotud Auger mudelit, resonantset energia ülekannet, seotud eksitoni mudelit, madala energeetilise tsentri mudelit jne. [12,13]. Edaspidi vaatleme lähemalt resonantset Auger mudelit, mis realiseerub relakseerunud ergastuse ja RE iooni vahel juhul kui mõlema siirde energiad on lähedased või resonantsed. Kuna võimalik energiatega erinevus kompenseeritakse soojuslike foononitega, on oodatav antud protsessi tõenäosuse sõltuvus temperatuurist. RE iooniga energeetiliselt piisavalt lähedase seisundini relakseerumisel võivad tihti vaheastmetena olla kaasatud ka erinevad defektinivood [14].

Kolmandal juhul võib realiseeruda nn. laenguülekandemehhanism (i.k. *Charge Transfer* ehk CT) põhiane valentstsooni moodustavate hapniku aatomi 2p orbitaalide ja RE³⁺ iooni 4f või 5d seisundite vahel, mille tulemusena kolmevalentne ioon saab lisaks ühe elektroni ja muutub kahevalentseks. Edasise relaksatsiooni tulemusena RE²⁺ ioonil lokaliseeritud elektron rekombineerub läheduses viibiva auguga ja tulemusena valentsi muutnud RE ioon viiakse mõnda oma kolmevalentsesse ergastatud seisundisse [15]. CT neeldumisriba asukoha kindlakstegemine reaalses süsteemides on tihti komplitseeritud, kuna paikneb põhiaine juhtivustsoonis ja tema neeldumine on vähe märgatav. Töös [16] on hinnatud, et CT neeldumisriba asukoht sõltub energeetilisest mõttes põhiaine aniooni ja lisandikatiooni elektronegatiivsustest ja on esitatud lihtne valem antud neeldumisriba asukohta hindamiseks:

$$E = [\chi_{\text{opt}}(X) - \chi_{\text{uncorr}}(M)] \cdot 30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

kus $\chi_{\text{opt}}(X)$ vastab O²⁻ katiooni elektronegatiivsusele (~3.2) ja $\chi_{\text{uncorr}}(M)$ vastava aniooni elektronegatiivsusele (vt. joonis 1).



Joonis 1: erinevate RE ionide CT neeldumisriba asukoht oksiidides

Töös [17] esitatud andmete kohaselt paikneb CT neeldumisriba enamikes oksiidides meie poolt uuritud Sm^{3+} , Eu^{3+} ja Er^{3+} ionide jaoks vastavalt energiatel 5-7 eV, 4-5.5 eV ja 7-8 eV. Eksperimentaalseid andmeid Tb^{3+} iooni jaoks ei õnnestunud kirjandusest leida, kuid vastavalt eelpool toodud valemile, võib CT neeldumisriba paikneda Tb^{3+} iooni korral vahemikus 7-8.5 eV.

Arvestades hafniumdioksiidi põhiline tsoon-tsoon neeldumise alampiiri (~6.15 eV[26]), on oodatav, et RE^{3+} ionide ergastumine CT neeldumisriba kaudu, võib HfO_2 -s olla võimalik tsoon-tsoon fotoergastuse energiatel. TiO_2 ($E_g \sim 3$ eV) puhul paiknevad kõik CT neeldumisribad kaugel juhtivustsoonis, mistõttu tema ergastamine vahetult tsoon-tsoon ergastusele vastavatel energiatel ei tohiks põhjustada CT neeldumisribas märkimisväärset neeldumist.

Samas tuleb märkida, et CT neeldumisriba suhteliselt nõrga neeldumise tõttu võivad antud neeldumised olla tihti eristamatud põhiline neeldumisest ja võimalikest RE^{3+} iooni 5d seisundite neeldumisribadest.

3. UURIMISOBJEKTID

3.1. Uurimisobjektide valik

Metalloksiidid

Edaspidi vaatleme haruldaste muldmetallide kolmevalentsete ionidega dopeeritud dioksiidmaterjale. Põhiaineteks valitud titaandioksiidi ja hafniumdioksiidi puhaste faaside mõningad tähtsamad füüsikalised parameetrid on esitatud tabelis 1 [18,19].

Tabel 1: TiO₂ ja HfO₂ tähtsamad parameetrid

Parameeter	HfO₂	TiO₂
Tihedus	9.68 g/cm ³	4,25 g/cm ³
Murdumisnäitaja (500nm)	~2,0	2,5
Sulamistemperatuur	2812°C	1820°C
Võre tüüp	kuubiline	tetragonaalne
Keelutsooni laius	5,9 eV	3,03 eV

Haruldased muldmetallid

Dopeerimiseks kasutatud haruldased muldmetallid (Sm, Eu, Tb ja Er) paiknevad perioodilisuse tabeli kuuendas rühmas. Meie töös edaspidi enim tähelepanu pälvivate kolmevalentsete ionide elektronegatiivsused ja ioonraadiused, on esitatud tabelis 2.

Tabel 2: RE ionide parameetrid [20]

Ioon	Ioonraadius (nm)	Elektronegatiivsus
Sm ³⁺	0.122	1.07
Eu ³⁺	0.121	1.01
Tb ³⁺	0.118	1.10
Er ³⁺	0.114	1.24

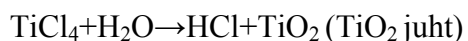
3.2. Objektide ettevalmistus

Tänapäeval enimlevinud kilematerjalide valmistusemeetodid võimaldavad eksperimentaalselt valmistada mitmesuguseid madaladimensionaalseid materjale (fiibrid, kiled). Järgnevas töös keskendume titaandioksiid ja hafniumdioksiidi õhukeste kilede uuringutele, mis valmistati kasutades sool-geel- või aatomkihtsadestus (i.k. *atomic layer deposition* - edaspidi ALD) meetodit. Termin „õhuke“ on antud juhul määratletud kui kile paksus, mis on võrreldav nähtava valguse lainepikkusega

Kilede valmistamine aatomkiht-sadestus meetodil

Aatomkihtsadestus meetod tagab objektide kõrge puhtuse, homogeensuse ja täpse kontrolli kasvatatud kile paksuse üle (sadestatud aatom-kihtide arv on määratud kasvatuse käigus) [21].

Protsess toimub kaheosalisena, kus esmalt suunatakse hermeetiliselt suletud kasvureaktoris asuvale kasvatusalusele aurufaasis TiCl_4 või HfI_4 ja seejärel H_2O . Kilet moodustava keemiliste reaktsioonide ahelat võib kokku võtta järgmiselt [22]:



Lähteainete juhtimiseks kasvupiirkonda kasutatakse puhvergaasina lämmastikku. Vabanemaks eralduvast HCl -ist ja võimalikest kõrvalproduktidest, puhastatakse kasvuruum iga järjestikuse tsükli vahel lämmastiku läbipuhumisega. Kile kasvu käigus toimuvad keemilised protsessid on iseküllastuvad, millest tuleneb, et ühe tsükli käigus ladestunud aine mass sõltub peamiselt kasvava kile pindalast. Ühe aatomkihi sadestamiseks kulub tavaliselt paarkümmend tsüklit. Tulemusena sünteesitud TiO_2 ja HfO_2 kilede lõplik paksus on määratud kasutatud kasvutsüklite koguarvuga.

Järgnevates eksperimentides kasutatud HfO_2 ja TiO_2 kilede kasvutsüklite arv oli ~3000. Alusmaterjalina on kasutatud räni. Peegeldusspektrite analüüsist on kilede paksuseks hinnatud ~200 nm.

Dopeerimine ioonimplantatsiooni meetodil

ALD meetodil kasvatatud TiO₂ ja HfO₂ kilede dopeerimiseks Er³⁺ ja Sm³⁺ ioonidega kasutati kilede kasvatusjärgset ioonimplantatsiooni. Sel juhul toimub lisandiaatomite viimine põhiaine koosseisu objekti pommitamisel elektriväljas kiirendatud soovitud tüüpi ioonidega.

Implantatsiooni läbiviimiseks avanes võimalus Saksamaal Erlangeni ülikoolis. Kasutada olnud ioonikiirendi võimaldas produtseerida ioone kineetilise energiaga 300 keV. Kiirendi oli varustatud mass-spektromeetriga, mis selekteeris esmalt ksenooni plasmats ioniseeritud samaariumi või erbiumi ioonidest välja 3+ laenguga ioonid. Mõlema iooni puhul oli implanteeritavaks doosiks 10¹³ iooni/cm². Arvestades näiteks titaani aatomite hulka TiO₂-s ($\sim 5,2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$), saame lisandioonide kontsentratsiooniks põhiaines: 10 iooni miljoni metalli aatomi kohta (*10 ppm*, i. k. *particle per million*). See on arvestuslik keskmine kontsentratsioon kogu ~ 200 nm paksuses kile ulatuses.

Täpsema jaotusprofiili saamiseks kasutasime SRIM simulatsiooni, mis ennustas antud energiaga ioonide jaotuseks Gaussi profiili poollaiusega ~ 100 nm ja maksimumiga ligikaudu kile keskel. Maksimaalne RE ioonide kontsentratsioon jaotuse maksimumis oli keskmiselt ~ 40 ppm. nii HfO₂ kui ka TiO₂ kilede puhul.

Kilede valmistamine sool-geel meetodil

Sool-geel meetodi suureks eeliseks ALD meetodi ees on tema suhteline lihtsus ja odavus. Samas on aga miinuseks kile valmistamisel vahetu kontrolli puudumine kile paksuse ja homogeensuse üle. Kilede valmistamisel kasutatakse lähteainena vastava metalli alkoksiidi, mis hüdrolüüsib oksiidiks või hüdroksiidiks prekursorlahuses. Antud katseobjektide valmistamisel kasutati prekursori saamiseks vee lisamist $\text{Hf}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ja heksaani lahusele. *In-situ* dopeerimine Er^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} ja Tb^{3+} ionidega teostati valmis butoksiidi lahusele 0.5–1% RECl_3 lisamisega (RE tähistab siin vastavat eelpool mainitud iooni). Eu^{3+} ioniga dopeerimisel lisati lahusele ka väheses koguses kloroformi. Selliselt saavutame lõpliku RE ionide kontsentratsiooni valmisobjektides suurusjärgus 0.1 - 0.5 mool %. Valmistatud lahuse kanti kvartsist alusplaatidele kas vurrkatmise või sukelduspindamis meetodit kasutades. Neist esimesel juhul viidi lahusesse kvartsplaat ja tõsteti sealt välja kontrollitud konstantse kiirusega. Teisel juhul tilgutati kindel hulk valmis sool-lahust teatud kindla nurkkiirusega horisontaalselt pöörlevale kvartsplaadile.

Seejärel lasti kiledel ca. 12 tundi geelistuda õhu atmosfääris misjärel lõõmutati valmis objekte 2 tundi erinevatel temperatuuridel (sõltuvalt katseseeriast).

Kilede järeltöötlus

Valmistamise ja dopeerimise järgselt lõõmutati nii ALD kui sool-geel meetodil kasvatatud kilesid tavarõhul õhu atmosfääris. Sool-geel meetodil kasvatatud kilede puhul oli see vajalik orgaaniliste jäätmete kõrvaldamiseks ja võrestruktuuri tekitamiseks. ALD meetodil kasvatatud ja implanteeritud objektide puhul oli lõõmutamisel tähtis roll implantatsioonist tingitud võre purustuste ja defektide likvideerimisel. Mõlemal juhul oli lõõmutamine kasulik kui efektiivne moodus põhiainesse oma ioonraadiuse poolest mittesobivate anioonide homogeense paiknemise soodustamiseks. Valmistatud objektid ja neid iseloomustavad olulisemad parameetrid on toodud tabelis 3.

Tabel 3: Valmistatud kileobjektid ja nende olulisemad parameetrid

Tähis / objekti nimi	Keemiline valem	Valmistamise meetod	Lõõmutus-temperatuur
HfO ₂ (ALD) / 639-V	HfO ₂	ALD	-
HfO ₂ :Sm ³⁺ (ALD) / 639-V (Sm ³⁺)	HfO ₂ :Sm ³⁺	ALD	650°C
HfO ₂ / 17.02.05.2	HfO ₂	sool-geel	450°C
HfO ₂ :Eu ³⁺ / 22.02.05.4	HfO ₂ :Eu ³⁺	sool-geel	250°C
HfO ₂ :Eu ³⁺ (800°C) / Mugnier 800	HfO ₂ :Eu ³⁺	sool-geel	800°C
HfO ₂ :Sm ³⁺ / 22.02.05.2	HfO ₂ :Sm ³⁺	sool-geel	450°C
HfO ₂ :Tb ³⁺ / 22.02.05.3	HfO ₂ :Tb ³⁺	sool-geel	450°C
TiO ₂ :Sm ³⁺ / 89-IV (Sm ³⁺)	TiO ₂ :Sm ³⁺	ALD	600°C
TiO ₂ :Er ³⁺ / 592- II	TiO ₂ :Er ³⁺	ALD	650°C

3.3. Kilede esmane visuaalne karakterisatsioon

Kile homogeensuse ja kvaliteedi hindamiseks viisime läbi visuaalsed vaatluse optilise mikroskoobiga (objektiivi suurendus 50x), kasutades registreerimiseks tavalist digitaalfotoaparaati. Tulemused on alljärgnevas tabelis 4:

Tabel 4: Valmistatud kileobjektid vaadelduna mikroskoobis

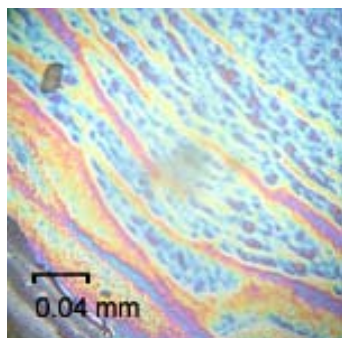


Foto 1: HfO₂

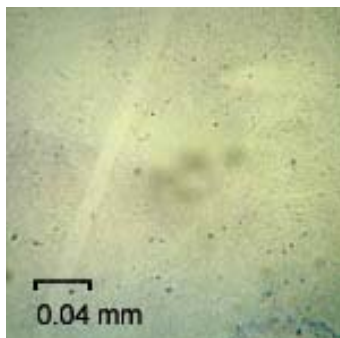


Foto 2: HfO₂:Eu³⁺ (800°C)

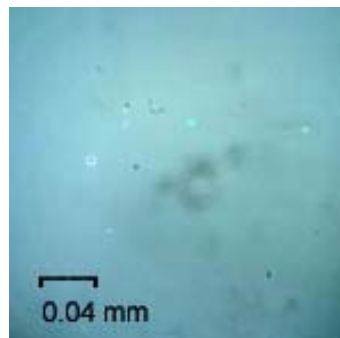


Foto 3: HfO₂:Eu³⁺

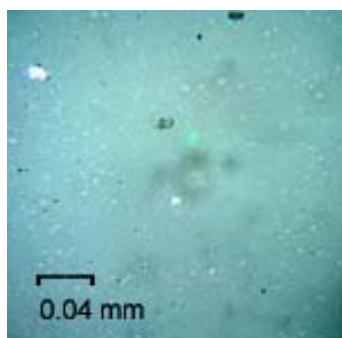


Foto 4: HfO₂:Sm³⁺

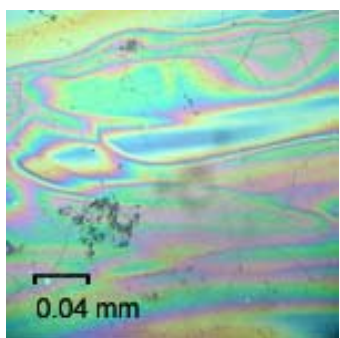


Foto 5: HfO₂:Tb³⁺

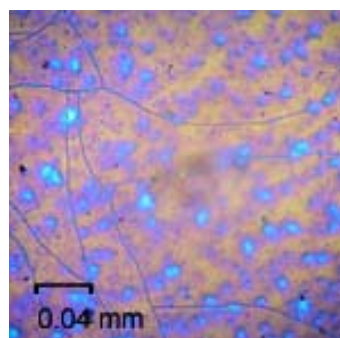


Foto 6: TiO₂:Sm³⁺

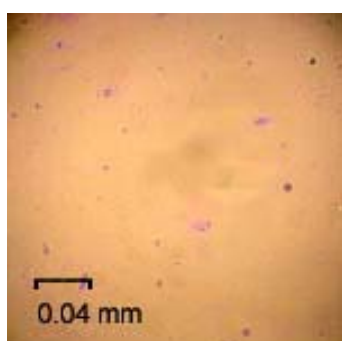


Foto 7: HfO₂:Sm³⁺ (ALD)

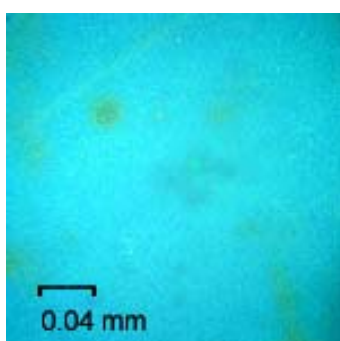


Foto 8: TiO₂:Sm³⁺ (ALD)

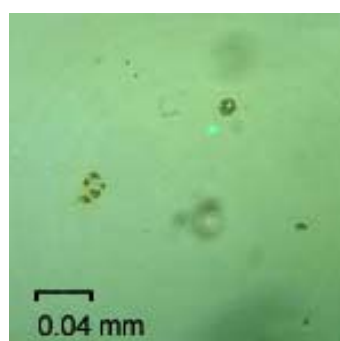


Foto 9: TiO₂:Er³⁺ (ALD)

Optilise vaatluse tulemusena ei ole võimalik kindlaks teha kilede paksust. Küll aga on võimalik iseloomustada kilede paksuse variatsioone makroskoopilisel tasandil. Optikast on teada konstruktiivse interferentsi tingimus $2dn=(m+1/2)\lambda$, kus d on kile paksus, n – kile murdumisnäitaja (~ 2) ja m – interferentsi järk. Kuna kõik valmistatud objektid on eelduse kohaselt nähtavas spektriirkonnas läbipaistvad, siis igasugune variatsioon nende näilises värvuses peaks iseloomustama kile paksuse ebaühtlusi kui kile keskmine paksus on suurem kui $\lambda/8$, kus λ on lühim inimese silmaga registreeritav lainepikkus (~ 400 nm). Nagu näha võime mitme sool-geel meetodil valmistatud kile puhul märgata värvi fotodel variatsioone punasest violetini, mis viitab ebaühtluste variatsiooni kuni 50-100 nm ulatuses. Sm^{3+} iooniga dopeeritud TiO_2 kile puhul selgelt eristatavad ka makroskoopilised praod kile pinnas (vt. Foto 6).

ALD meetodil valmistatud kilede hulgas ei leidu märgatavate värvi variatsioonidega objekte, mis viitab nende heale homogeensusele kogu registreeritud vaatevälja ulatuses.

4. EKSPERIMENTAALNE OSA

4.1. Kasutatud aparatuur ja eksperimendi ülesseade

Käesoleva töö raames viisime läbi mitmeid spektroskoopilisi eksperimente. Peatükis toome ära nendes eksperimentides kasutatud tähtsamate mõõteriistade kirjeldused ja katse läbiviimise tingimused.

Kiirgusspektrite registreerimine laserergastusega

Laserergastus on palju kasutatud meetod kiirgusspektrite registreerimiseks tänu laserkiirguse suurele intensiivsusele ja heale monokromaatsusele.

Meie poolt uuritud oksiidobjektide kiirgusspektrite registreerimiseks kasutasime: TiO₂ objektide ergastamiseks Nd:YAG laseri kolmandat harmoonilist lainepikkusega 355 nm (3,49 eV) ja HfO₂ objektide ergastamiseks Neweks Ltd. poolt valmistatud ArF eksimer laserit (tüüp PSX-100) lainepikkusega 193 nm (6.4 eV). Objektist lähtuva luminesentsi analüüsisime spektrograafia MDR-23, milles kasutatud difraktsioonvõre (150 j/mm) tagas monokromaatori väljundis madal dispersiooni 10.4 nm/mm, mis oli vajalik laia spektraalvahemiku haaramiseks.

Monokromaatori väljundpeegli fokaaltasandisse oli paigutatud firma Andor poolt valmistatud ICCD kaamera (tüüp DH501-18F-03). Kasutades eelmainitud võret, mahtus kaamera vaatevälja ~180 nm laiune spektraalpiirkond. Vajadusel võimaldas katseskeem paigutada objekti ka Utreks tüüpi He-aurude krüostaati, mille kasutamine võimaldas varieerida objekti temperatuuri vahemikus 6-300 K.

Kiirguse ajalise käigu registreerimiseks kasutasime spektrograafi teist väljundit, mis oli varustatud, firma Hamamatsu poolt toodetud H8259 footonloendusrezhiimis töötava fotoelektronkordistiga ja mille väljundimpulsside loendamiseks kasutasime firma Fast-Comtech poolt toodetud mitmekanalilist loendurit P7882, mis võimaldas ajalast lahutust kuni 100 ns.

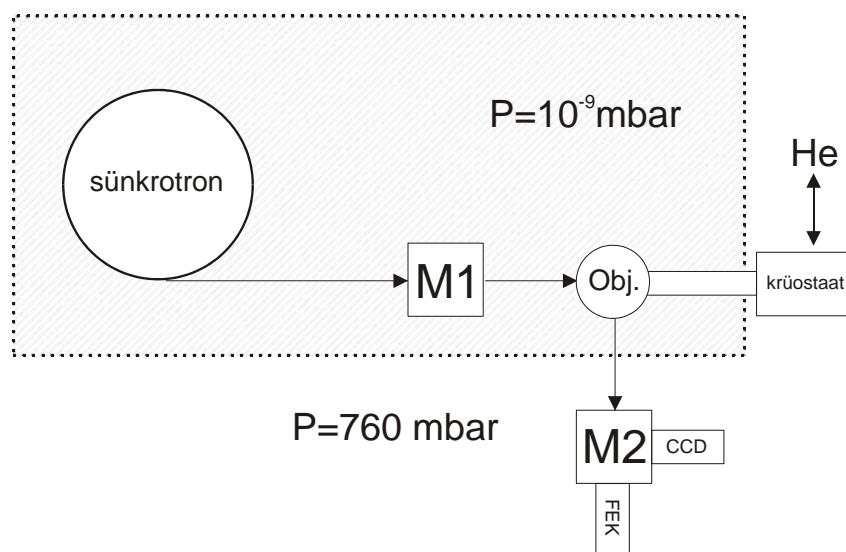
Luminestsentsi ergastusspektrite mõõtmise aparatuur

Fikseeritud väljundsagedusega laserergastus ei sobi ergastusspektrite mõõtmiseks. Tõmmitava sagedusega laserergastuse puudumisel oli võimalus kasutada alternatiivina sünkrotronkiirgust Hasylab'i laboris Saksamaal, Hamburgis. Spektroskoopilisi mõõtmisi viisime läbi nähtava ja VUV piirkonnas toimuvate protsesside uurimisele spetsialiseerunud "SUPERLUMI" kiirekanalil, mis paiknes samas vaakumruumis positronkiirendiga „Doris III“. Tähtsamad kiirekanalit ja positronkiirendit iseloomustavad parameetrid on toodud tabelis 4.

Tabel 4: Kasutatud DORIS positronkiirendi ja SUPERLUMI kiirekanali parameetrid

Footonite voog	$10^{12} - 10^{14}$ footonit/s
Positronide energia	4.45 GeV
Vool	120 mA
Ringi raadius	289.2 m
Impulsside ajaline vahekaugus	192 ns
Rõhk	$< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar
Saadavate footonite energiavahemik	4 - 40 eV

Positronkiirendist väljuvast laiaribalisest kiirgusest selekteeriti „SUPERLUMI“ eksperimendiülesseades (vt. Joonis 2) primaarse monokromaatori M1 (1200 j/mm) abil välja energiatega vahemikus 4-20 eV (oli sobiv HfO₂ baasil valmistatud objektide uuringuteks). Luminestsentskiirguse analüüsimiseks kasutasime monokromaatorit M2, mis oli vaakumsüsteemist eraldatud. Monokromaatori M2 dispersioon oli kasutatud difraktsioonvõre (300j/mm) korral 10.8 nm/mm. Kiirgusspektrite registreerimiseks kasutasime vedela N₂-ga jahutatud CCD kaamerat (töötemperatuur -119°C) ja ergastusspektrite registreerimiseks fotoelektronkordistit. Vaakumis paiknev objektihoidik oli heas soojuskontaktis He-läbivoolukrüostaadiga, mis võimaldas kiiret temperatuuri regulatsiooni vahemikus 6-300 K. Kokkuvõtlikult on esitatud katseskeem joonisel 2.



Joonis 2: Sünkrotronkiirgusel baseeruv eksperimendi ülesseade

Neeldumisspektrite mõõtmise aparatuur

Neeldumisspektrite mõõtmiseks kasutasime kahe kiirega spektrofotomeetrit Jasco 570, mis võimaldas registreerida neeldumisspektreid spektraalvahemikus 0.5-6.5 eV. Katseskeem võimaldas paigutada mõõtekiire tee juba eelnevalt mainitud Utreks tüüpi He-aurude krüostaati madaltemperatuursete uuringute teostamiseks.

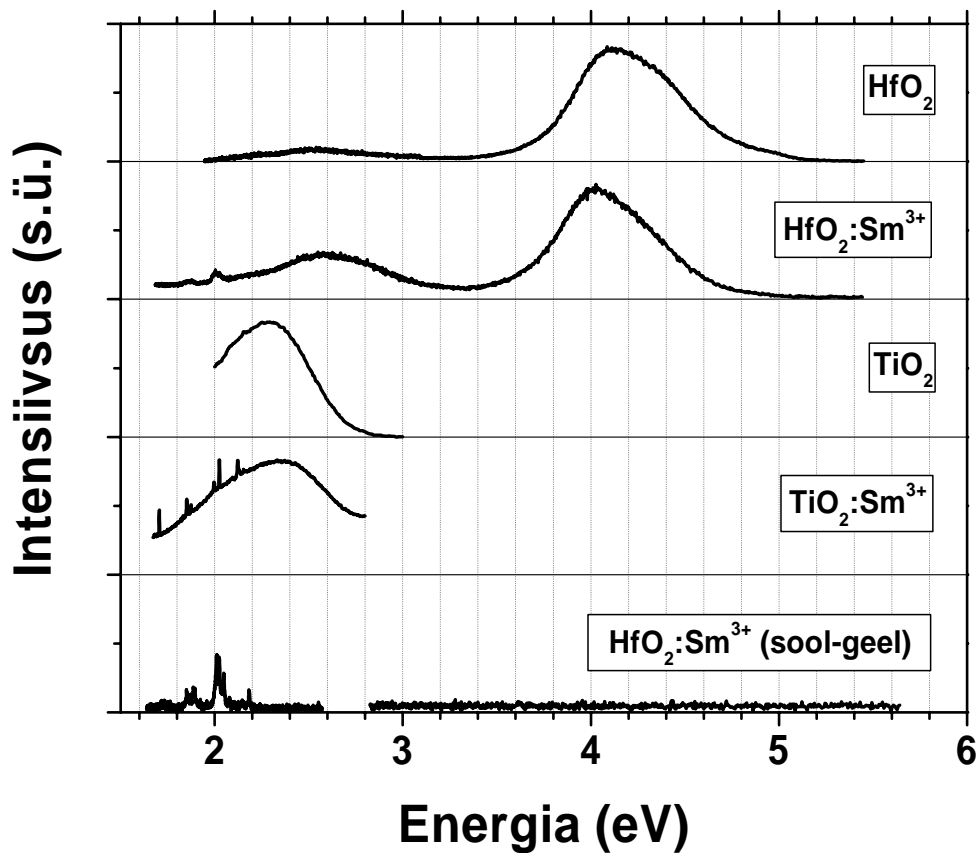
4.2. Eksperimentaalsed tulemused

Fotoluminestsentspektrid

Kõrgetel temperatuuridel lagunevad või rekombineeruvad mittekiiruslikult mitmed põhiaine keelutsoonis paiknevad laengukandjate rekombinatsioonitsentrid. Näitena eksisteerib TiO₂ maatriksile omane STE kiirusriba ainult temperatuuridel $T < 80$ K. Temperatuuridel $T > 80$ K väheneb STE seisundi fotoluminestsentsspektri intensiivsus tunduvalt tänu suurele termilise lagunemise tõenäosusele (lagunemise aktivatsioonenergia $E \sim 150$ meV) [23]. Seetõttu omavad madaltemperatuurised fotoluminestsentskiirguse uuringud olulist rolli aines tekitatud elektron-auk paari relaksatsiooniprotsesside uurimisel .

Meie poolt uuritud kilede fotoluminestsentskiirguse madaltemperatuurised spektrid ($T = 6$ K) on esitatud joonisel 3. Joonis 3, kus kasutatud ergastusenergiad olid valitud vastavalt nii, et nad paikneksid põhiaine tsoon-tsoon neeldumise piirkonnas. ALD meetodil valmistatud TiO₂ kilesid ergastasime vastavalt laserkiirgusega 3.5 eV (355 nm), HfO₂ kilesid sünkrotronkiirgusega 195 nm (6.3 eV).

Analüüsides joonisel 3 toodud fotoluminestsentspektreid, näeme kõigis ALD meetodil valmistatud TiO₂ kui HfO₂ kiledes nendele materjalidele omast lõksustunud eksitonide kiirgust. Vastavate laiade kiirusribade keskpunktid asuvad energiatel ~ 2.3 eV TiO₂-s ja 4.12 eV HfO₂-s (vt joonis 3). Sarnaseid kiirgusspektreid on avaldatud ka töödes [24] ja [26]. Sool-geel meetodil valmistatud kiledes lõksustunud eksitoni rekombinatsioonikiirus puudub. Selle põhjuseks on ilmselt suur defektide hulk, mis põhjustab mittekiiruslikku kustumist ka väga madalatel temperatuuridel ($T=6$ K). RE³⁺ ioonidelt lähtuvat fotoluminestsentskiirgust võime jälgida madalaenergeetilises osas ($E < 2.5$ eV).

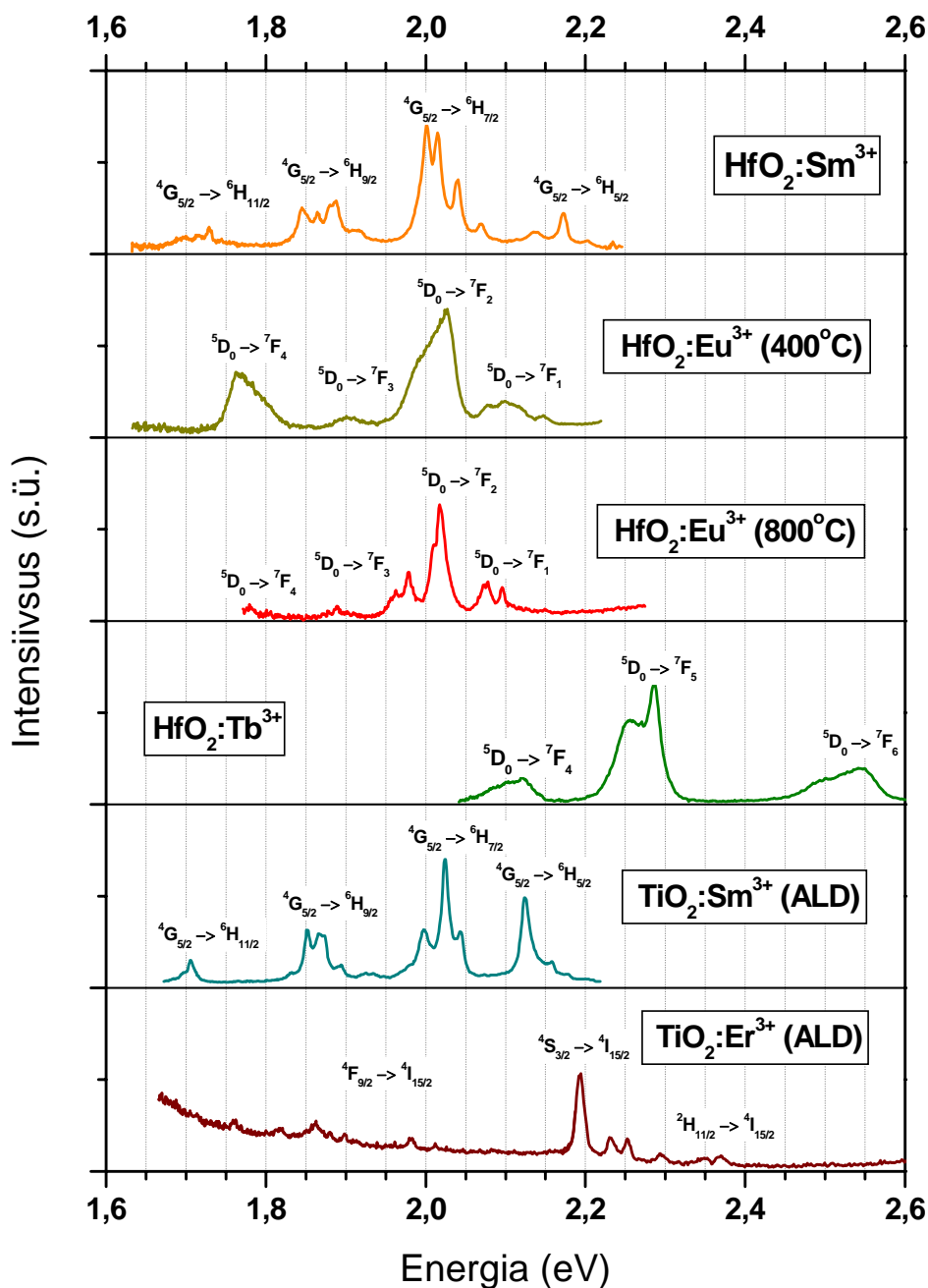


Joonis 3: Kiirgusspektrid temperatuuril 6K

Joonisel 4 on esitatud enamuse uuritud objektide toatemperatuurised kiirgusspektrid. Lumineestsentsi on ergastatud laseriga energiatel 3.5 eV (TiO₂ baasil valmistatud kilede ergastamiseks) ja 6.2 eV (HfO₂ kilede puhul). Lumineestsentsi on registreeritud spektraalpiirkonnas 1.5-2.5 eV. Joonisele on märgitud ka kiirgusribadele vastavad 4f sisekihi termid, milliste vahel antud kiirguslikud üleminekud toimuvad.

Selgub, et kõigi kilede puhul on selgelt jälgitavad RE³⁺ ioonidele iseloomulikud, kristalli välja toimet Starki komponentideks lõhenenud joonspektrid. Kuna ergastav energia oli valitud nii, et see paikneks TiO₂ kui HfO₂ baasil valmistatud kilede põhiaine juhtivustsoonis, siis võime oletada, et RE³⁺ ioonid viiakse oma ergastatud elektronseisunditele energia ülekandega põhiaine neeldumise kaudu.

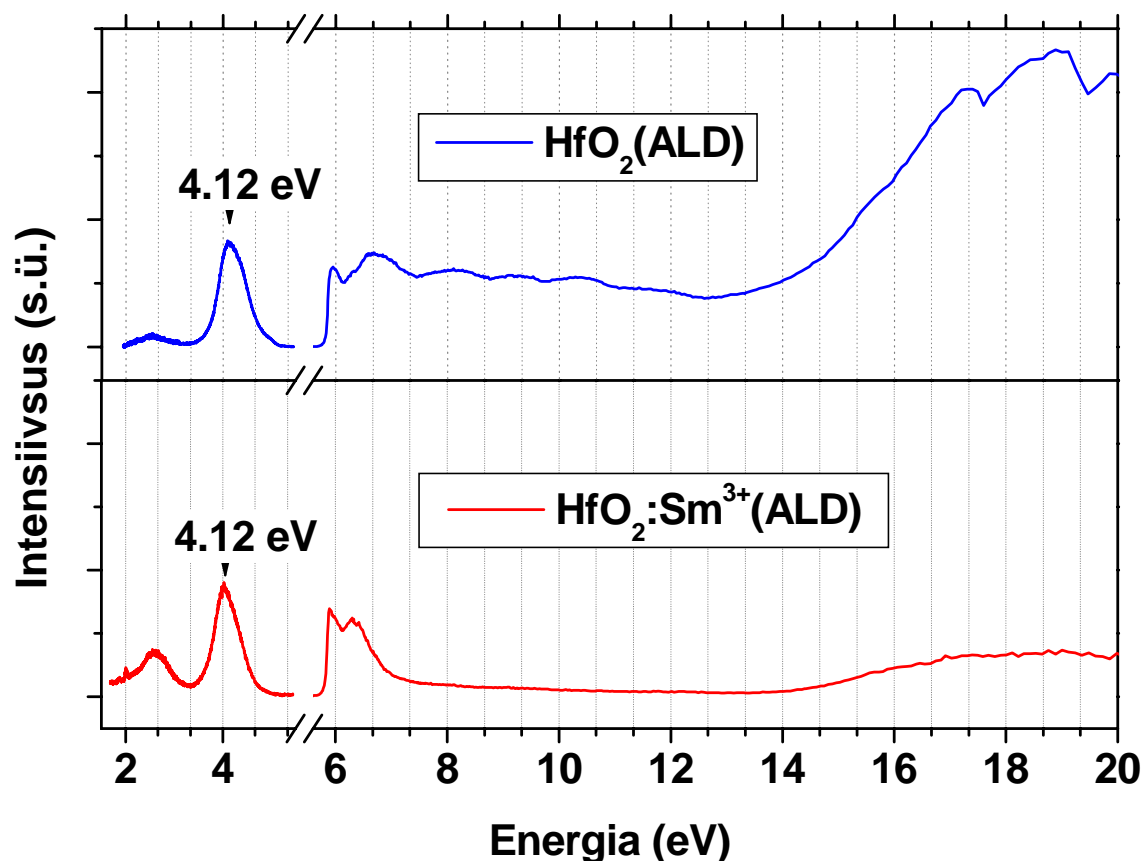
Er³⁺ iooniga implanteeritud ALD kile spektri suhteliselt nõrk signaal on ilmselt seletatav Er³⁺ iooni ergastusseisundi termaliseerumisega ⁴I_{13/2} termile, millele järgneb intensiivne optiline rekombinatsioon termile ⁴I_{15/2}, mille käigus kiiratakse foton energiaga 0.8 eV (1536 nm) [25]. Kuna kasutusel olnud katseaparatuur ei võimaldanud infrapunast spektraalpiirkonda mõõta, puudub otsene tõestus selle väite paikapidavuseks.



Joonis 4: Dopeeritud kilede kiirgusspektrid mõõdetuna toatemperatuuril ergastatud energiatel 3.5 eV (TiO₂) ja 6.2 eV (HfO₂).

Fotoluminestsentsi ergastusspektrid

Olulist lisainfomatsiooni lisandinivoode paigutuse ja toimivate energiaülekanne-mehhanismide kohta võime saada fotoluminestsentsi ergastusspektrite registreerimisest. Meetod on väga tundlik, võimaldades uurida ka väheste optiliselt aktiivsete kiirgustsentrite käitumist.



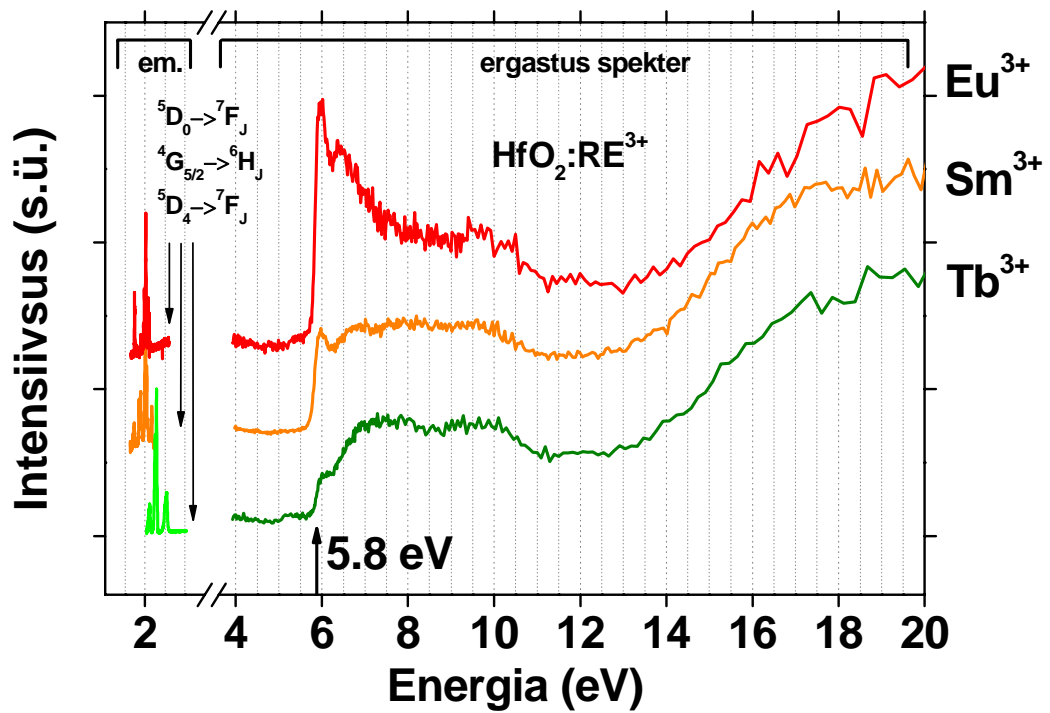
Joonis 5: ALD meetodil valmistatud HfO₂ ja HfO₂:Sm³⁺ kilede põhiaine kiirguse madaltemperatuursed (T=10K) ergastusspektrid

Eelnenud peatükis nägime, et nii dopeeritud kui ka puhtad ALD meetodil valmistatud HfO₂ kiled omasid laia lõksustunud eksitoni kiirgusriba tsentriga 4.12 eV. Joonisel 5 on esitatud selle kiirgusriba ergastusspekter HfO₂:Er³⁺ ja HfO₂:Sm³⁺ kiledes. Mõlema objekti puhul on selgelt eristuv tsoon-tsoon ergastuse serv energial ~5.85 eV, mis langeb hästi kokku kirjanduses teiste autorite poolt eksperimentaalselt mõõdetud väärtustega [26]. Ergastuspiik energial 5.9 eV loetakse HfO₂ kristallise esineva vaba eksitoni neeldumisribaks [26]. Ilmselt osaleb vaba eksiton efektiivses energia ülekandes. Ergastusspektri edasine tõus energiavahemikus (6-7 eV), on

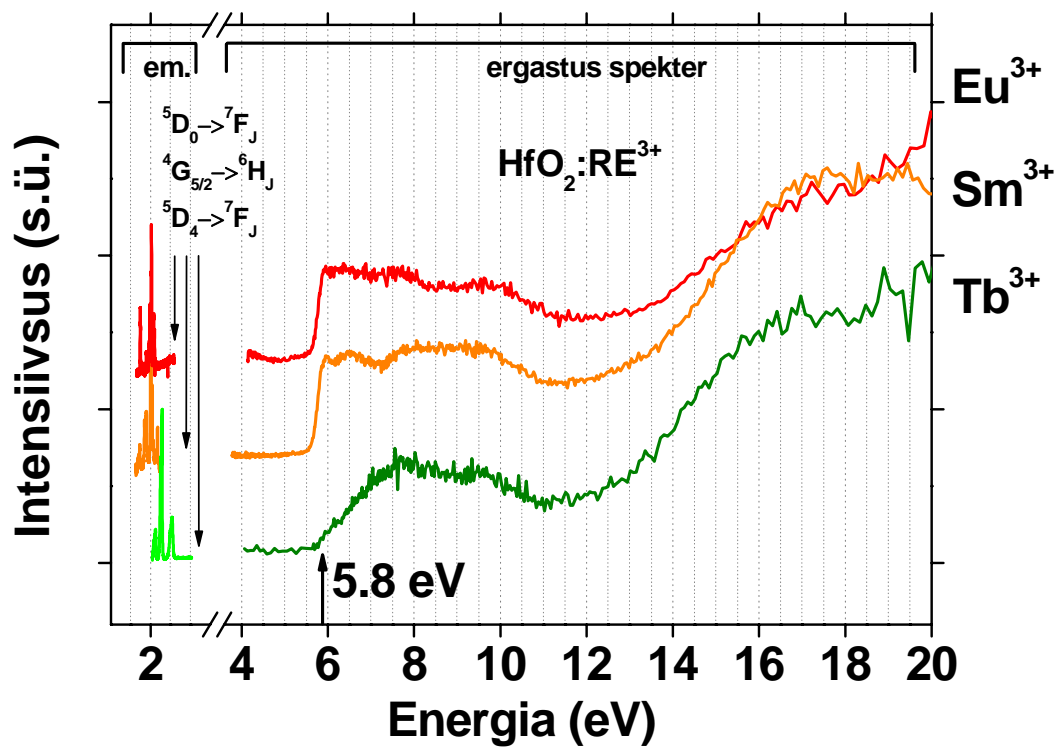
tingitud tugevnevast tsoon-tsoon neeldumisest [26]. Kõrgematel energiatel hakkas ergastusspekter dopeeritud objekti puhul kiirelt kahanema. Puhtas HfO₂ kiles jäi ergastusspekter konstantseks kuni energiateni ca. 15-16 eV. Energial $E > 16$ eV jälgitav signaali kasv on tingitud elektronergastuse kordistumisest (teine laengukandja ergastatakse juhtivustsooni esimese kineetilise energia arvel). Dopeeritud objektis on ka selles piirkonnas toimuv sekundaarne kiirgus tunduvalt madalama kvantsaagisega, mis lubab oletada, et tänu paratamatult suuremale defektide hulgale ja laengukandjate piisavale kineetilisele energiale, jõuavad vabad laengukandjad suurema tõenäosusega relakseeruda muude rekombinatsioonikanalite kaudu.

Kuigi titaandioksiidis oli võimalik jälgida iselõksustunud eksitoni fotoluminestsentspektrit keskpunktiga ~ 2.3 eV, ei olnud võimalik registreerida selle ergastusspektrit meid huvitavas (neeldumisserva lähedases) piirkonnas, kuna sünkrotronkiirguse minimaalne võimalik energia 4 eV oli suurem kui TiO₂ keelutsooni laius (~ 3 eV).

Sünkrotronkiirguse madala intensiivsuse ja RE ionide suhteliselt nõrga kiirguse tõttu ei olnud ALD meetodil valmistatud kiledes võimalik edukalt registreerida rahuldava signaal-müra suhtega RE ionide fotoluminestsentsi ergastusspektreid, siis uurime RE³⁺ ionide kiirguse ergastusspektreid sool-geel kilede näitel. RE ionide kiirguse madaltemperatuurised ergastusspektrid on esitatud joonisel 6 ja toatemperatuurised spektrid joonisel 7.



Joonis 6: Sool-geel meetodil valmistatud HfO_2 kilede madaltemperatuurused ergastusspektrid



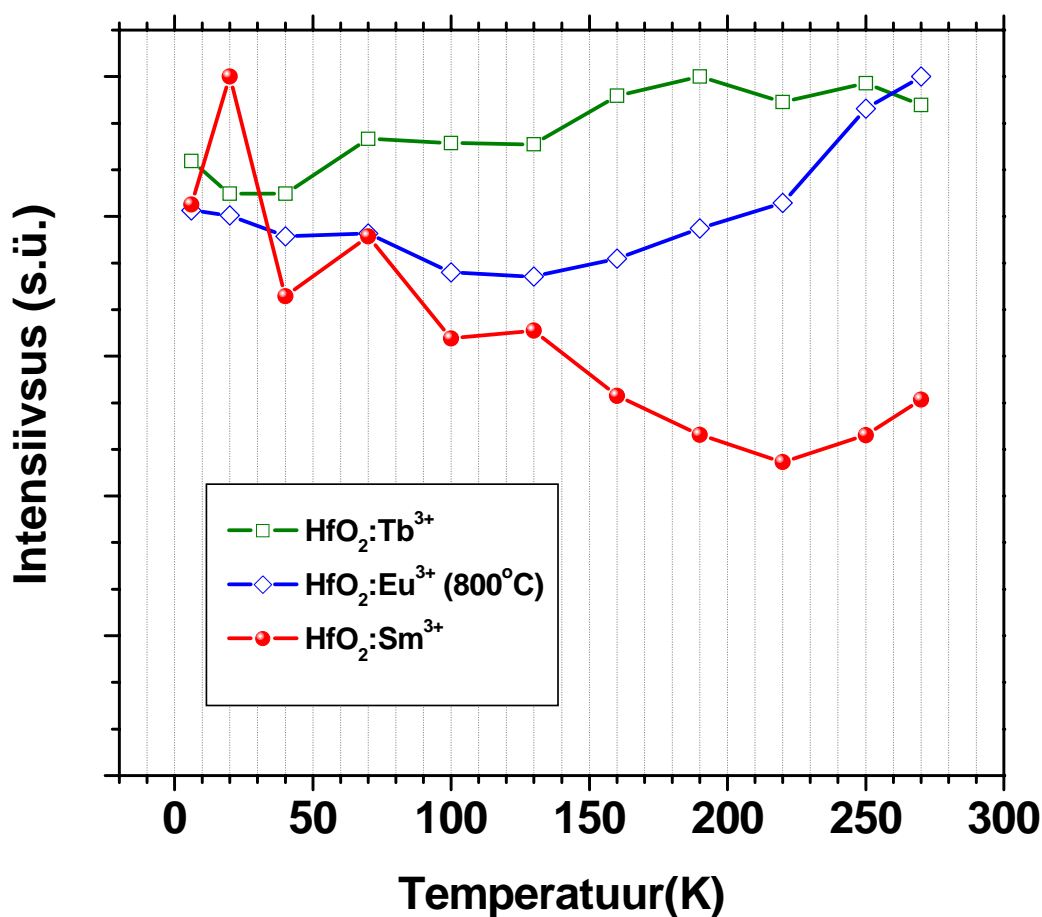
Joonis 7: Sool-geel meetodil valmistatud HfO_2 kilede toatemperatuurused ergastusspektrid

Selgub, et lisandi ergastusspektrid järgivad küllalt hästi ALD meetodil valmistatud HfO₂ kile omakiirguse ergastusspektrit. Erinevusi võib märgata Tb³⁺ ionidega dopeeritud kile ergastusspektri madalaenergeetilises osas. Kuigi sõltumata temperatuurist, on energiatel 8-10 eV ergastusspektri intensiivsus konstantne, muutub 2-3 korda vaba eksitoni ergastusmaksimumis intensiivsus temperatuuri tõusuga 6-300 K.

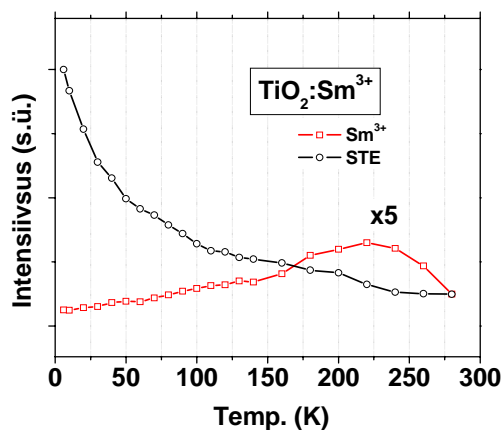
Teiseks huvitavaks tendentsiks on Eu³⁺iooni luminesentsi praktiliselt temperatuurist sõltumatu intensiivsus vaba eksitoni ja sellega vahetult külgneva energia vahemiku 6-7 eV piires. Samas kogu ülejäänud energeetilises piirkonnas toimub tugev intensiivsuse kasv temperatuuri tõstes. Ilmselt toimub siin efektiivne energia ülekande RE ioonile just vaba eksitoni kaudu. Kõrgematel energiatel tekitatud laengukandjad termaliseeruvad tsooni põhja ainult kõrgematel temperatuuridel, piisava foononite hulga korral võres.

Temperatuursed sõltuvused

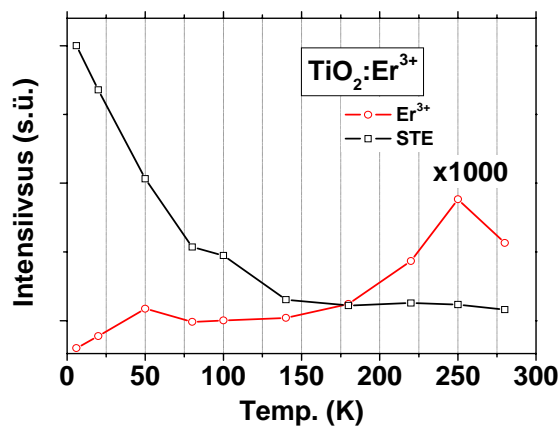
Tuginedes töö teoreetilises osas välja pakutud resonantssele Auger mudelile on oodatav fotoluminestsentsi intensiivsuse sõltuvust temperatuurist. Seetõttu mõõtsime mõningate sool-geel meetodil valmistatud objektide luminescentsi intensiivsuse erinevatel temperatuuridel. Luminescentsi ergastamiseks kasutasime HfO₂ tugeva tsoon-tsoon neeldumise piirkonda jäävat laserergastust footoni energiaga 6.4 eV. Katsetulemustest (vt. joonis 8) selgub, et RE ionidega dopeeritud HfO₂ kiledes ei sõltu RE ionide luminescentsi intensiivsus märkimisväärselt temperatuurist vahemikus 6-300 K. Luminescents on edukalt jälgitav ka absoluutsele nullile lähedastel temperatuuridel (6K), kus soojuslike foononite hulk kristallis on tühine.



Joonis 8: RE³⁺ ionide luminescentskiirguse sõltuvus temperatuurist HfO₂ kiledes

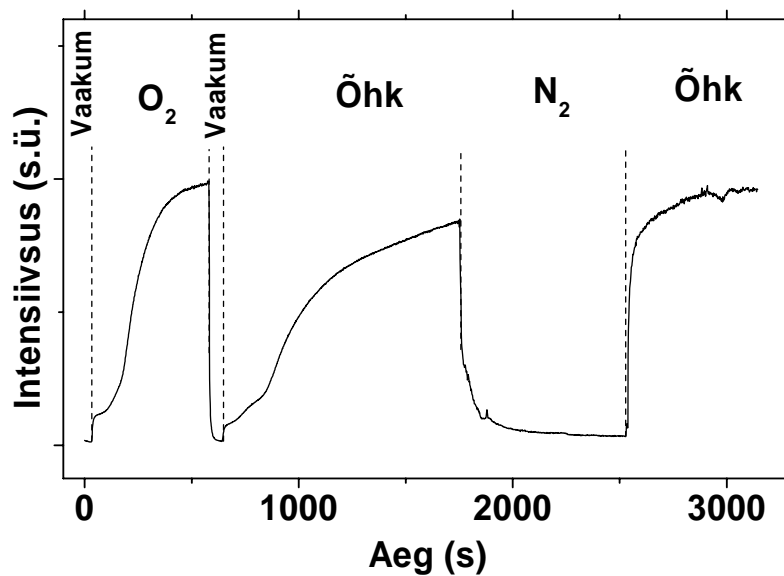


Joonis 9: $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ kile RE iooni ja põhiaine kiirgusribade (STE) intensiivsuste sõltuvus temperatuurist



Joonis 10: $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$ kile RE iooni ja põhiaine kiirgusribade (STE) intensiivsuste sõltuvus temperatuurist

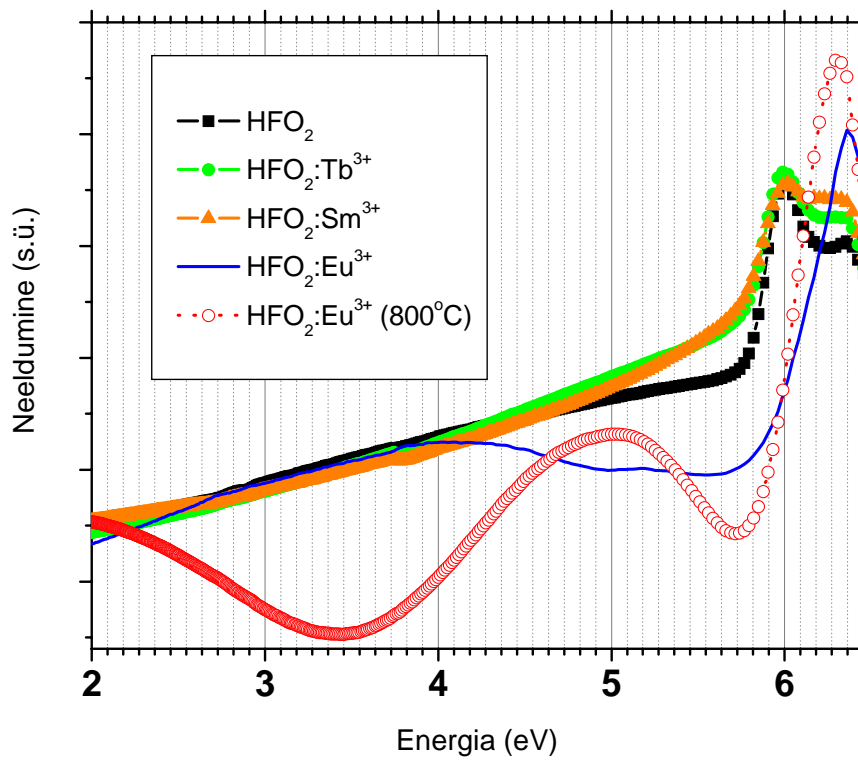
Mõnevõrra erinev on olukord TiO_2 maatriksis. Joonistel 9 ja 10 esitatud Sm^{3+} ja Er^{3+} iooniga dopeeritud objektide temperatuur-sõltuvuse võrdlus näitab, et antud juhul kasvab RE^{3+} iooni luminesentskiirguse intensiivsus temperatuuri tõusuga lineaarselt kuni temperatuurini ~ 150 K. Temperatuuridel $T > 200$ K algab kiirguse järkjärguline kahanemine. Selle põhjuseks võib olla efektiivse energia tagasi kandumise käivitumine põhiainesse või mõne muu mittekiirgusliku rekombinatsioonikanali aktiveerumine kõrgetel temperatuuril. Kahtlustame, et kõrgetel temperatuuridel aktiveerub hapniku desorptsioon kile pinnalt, mis võib hapnikuvakantside ümberlaadumise tulemusena mõjutada mittekiirguslike rekombinatsioonikanalite efektiivsust. Hapniku mõju detailsemaks selgitamiseks mõõtsime sool-geel meetodil valmistatud TiO_2 kilede luminesentsi intensiivsust erinevates gaasikeskkondades, mis on esitatud joonisel 11. Katsetulemustest ilmneb selge luminesentsi intensiivsuse sõltuvust hapniku osarõhust. Sama sõltuvus esineb märgatavalt nõrgemal määral ka ALD meetodil valmistatud kiledes.



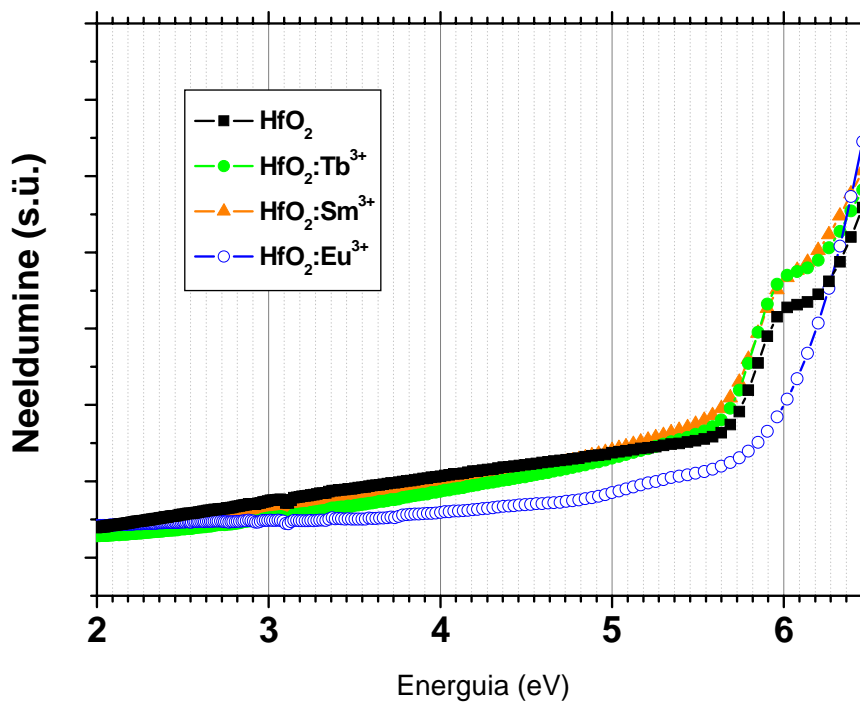
Joonis 11: TiO₂ kile kiirguse O₂ tundlikkus

Neeldumisspektrid

Optiliselt läbipaistvatele alustele valmistatud objektide neeldumisspektrite mõõtmine on efektiivne meetod põhiaine optiliseks karakteriseerimiseks. Joonistel 12 ja 13 on esitatud meie uuritud kileobjektide neeldumisspektrid mõõdetuna energia vahemikus 2-6.5 eV.



Joonis 12: HfO₂ kilede madaltemperatuursed neeldumisspektrid



Joonis 13: HfO₂ kilede toatemperatuursed neeldumisspektrid

Selgub, et neeldumisspektrid väljendavad head kooskõla RE ionide ergastusspektrite kujuga neeldumisserva lähedal. Ilmselt ei esine märkimisväärset neeldumist keelutsoonis. Samuti on jälgitav vaba eksitoni neeldumisriba energial 5.9 eV, mis termilise lagunemise tõttu, on tunduvalt nõrgenenud toatemperatuuril (vaata joonis 13)

800°C-ni lõõmutatud HfO₂:Eu³⁺ kile madaltemperatuurses neeldumisspektris võisime lisaks jälgida kogu neeldumisspektri ulatuses interferentsist tingitud modulatsiooni, mis on annab tunnistust kile väikesest paksusest ja heast homogeensusest. Interferentsi olemasolu võimaldab kergesti hinnata kile paksust. Interferentsi maksimum saavutatakse lainepikkustel, mille puhul objekti eesmiselt ja tagumiselt pinnalt peegeldunud kiired liituvad samas faasis, st. kahekordsesse kile optilisse paksusesse $2nd$ peab mahtuma $m+1/2$ lainepikkusi. Kahe järjestikuse maksimumi jaoks võime kirjutada:

$$2nd = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_m, \quad 2nd = \left(m + 1 + \frac{1}{2}\right)\lambda_{m+1}.$$

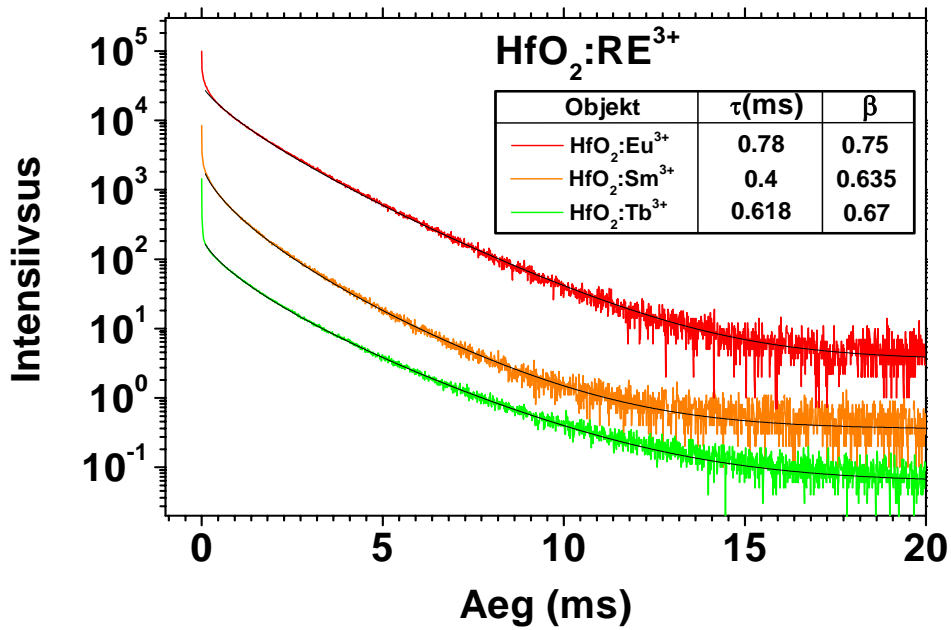
Lahutades teisest võrrandist esimese, saame

$$\frac{2dn}{\lambda_m} - \frac{2dn}{\lambda_{m+1}} = 1, \quad d = \frac{\lambda_{m+1}\lambda_m}{2n(\lambda_{m+1} - \lambda_m)}.$$

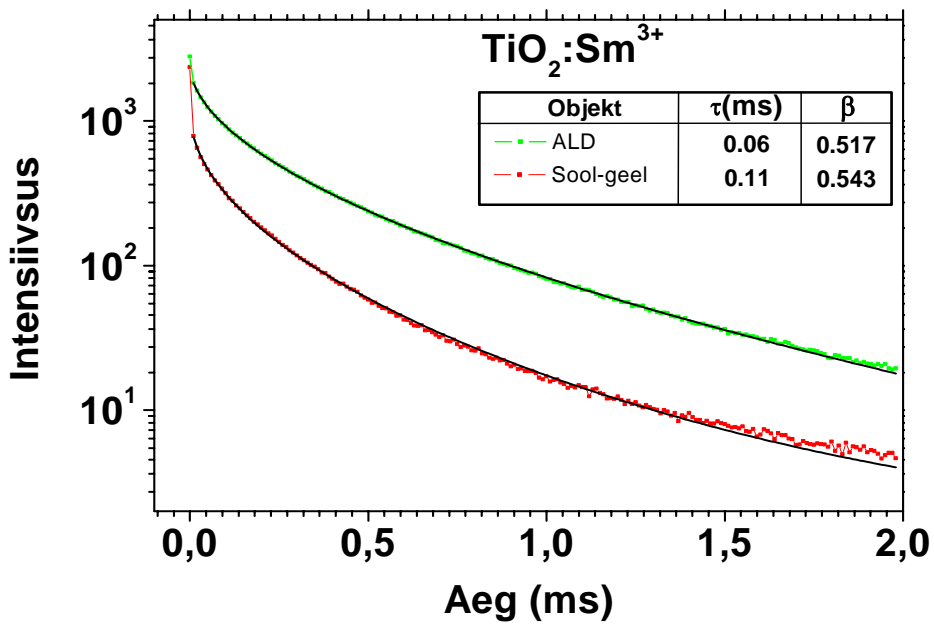
Siin λ_m ja λ_{m+1} tähistavad kahe järjestikuse maksimumi lainepikkust, m interferentsi järku ja n murdumisnäitaja. Arvestades HfO₂ murdumisnäitajat ($n \sim 2.0$) saame kile hinnanguliseks paksuseks ~ 90 nm. Teiste kileobjektide homogeensus oli tunduvalt madalam, mille tulemusena interferentsi maksimume ja miinimume registreerida ei õnnestunud.

Luminestsentskiirguse ajaline kineetika

Joonistel 14 ja 15 ja on toodud mõnede meie poolt uuritud kilede RE³⁺ ionide luminestsentsi kineetika. Joonised on esitatud logaritmilises skaalas, kus eksponentsõltuvused esituvad sirgetena.



Joonis 14: HfO₂ kilede RE³⁺ kiirgusspektri ajaline käik



Joonis 15: TiO₂ kilede Sm³⁺ ionide kiirgusspektri ajaline käik

Teatavasti ergastatud seisundisse viidud aatomite populatsioon kahaneb spontaanse kiirguse tõttu ajaga eksponentsiaalselt:

$$I(t) = I_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$$

Selgub aga, et antud seaduspära ei ole rakendatav uuritud kiirgusspektrite kustumiskineetika kirjeldamisel. Mõõdetud kustumiskineetikat võib rahuldava täpsusega lähendada nn. venitatud eksponentsõltuvusega:

$$I(t) = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

Siin β on mitte-eksponentsiaalsuse tegur ($0 < \beta < 1$) ja τ sobitusparameeter. Eelnevalt toodud joonistel on esitatud ka lähendus selle funktsiooniga ja on näidatud vastavad parameetrite väärtused.

5. TULEMUSTE ARUTELU

Töö eksperimentaalses osas kogutud andmetest lähtuvalt pakume käesolevas peatükis välja võimaliku seletuse peale fotoergastust aset leidvate kiirgus-protsesside kirjeldamiseks uuritud kiledes. Lõpptulemusena püüame hinnata lisandiiooni ja võimalike defektinivoode suhtelist paiknemist põhiaine tsoonide suhtes.

Eelmises peatükis esitatud hafniumdioksiidi madaltemperatuurises luminesentspektris (vt. joonis 3) võisime vaadelda kahte laia kiirgusriba. Lai kiirgusriba, suur Stokesi punanihe (> 1 eV) ja järsk neeldumisserv on omadused, mis iseloomustavad iselõksustunud eksitoni kiirgusspektreid [26]. Seetõttu võib registreeritud kiirgusriba energial 4.12 eV (Stokesi punanihe ~ 1.8 eV) pidada just iselõksustunud eksitoni luminesentsiks. Sama kiirgusriba ergastusspektris (vt. joonis 5) ja sool-geel kiledes mõõdetud neeldumisspektrites (vt. joonised 12 ja 13) esineb oodatav järsk, vaba eksitoni piiki sisaldav neeldumisserv energial 5.9 eV, mis on heas kooskõlas töös [26] mõõdetud tulemustega. Lisaks on täheldatav sama neeldumisriba tugev temperatuurisõltuvus (vt. joonised 12 ja 13), mis viitab selle neeldumisribas ergastatud luminesentsi eksitoonsele päritolule. Erandina ei ole vaba eksitoni neeldumist võimalik tuvastada Eu^{3+} iooniga dopeeritud hafniumdioksiidi kilede puhul. Tõenäoliselt põhjustab Eu^{3+} ioonide lisamine põhiaine kristallvõres olulisi muutusi, mis vaba eksiton seisundi teket tunduvalt pärsivad. Kuna neeldumine iseloomustab põhiainet, siis ilmselt võisime jälgida vaba eksitoni panust ainult Eu^{3+} iooniga dopeeritud kilede ergastusspektris, kuna vabale eksitonile vastaval energial on võimalised neelama ainult Eu^{3+} iooniga vahetult seotud võresõlmed.

Madalamal energial (~ 2.5 eV) esinev luminesentskiirgus (vt. joonis 3) on dopeeritud ALD kiles tunduvalt tugevam kui puhtas oksiidis, mis viitab kiirguse tugevale sõltuvusele aines esinevate defektide hulga ja seetõttu iseloomustab pigem teatavatelt defektinivoodelt lähtuvat luminesentsi.

Lähtuvalt titaandioksiidi kitsamast keelutsoonist, esineb ka iselõksustunud eksitoni kiirgusriba TiO_2 -s madalamatel energiatel kui hafniumdioksiidis. Töös [24] on titaandioksiidi STE seisundi luminesentsi registreeritud energial ~ 2.3 eV, mis langeb hästi kokku meie poolt nähtuga.

Samal joonisel (vt. joonis 3) esitatud dopeeritud objekti luminesentsis võime täheldada sama kiirusriba punanihet ja mõningast spektraalset laienemist. Seega võib oletada, et defektidel lõksustunud laengukandjate kiirusriba kattub titaandioksiidis oluliselt aine omakiirgusega. Lähendades spektrit kahe gaussiaaniga, saame defektidelt lähtuva kiirusriba keskpunktiks ~ 2.5 eV, mis on heas kooskõlas hafniumdioksiidis mõõdetuga ja viitab defektide sarnasele päritolule.

Iselõksustunud eksitoni luminesentsi tekke eelduseks on üldiselt hea kristallstruktuuri olemasolu, mis puudub sool-geel kiledes. Seetõttu ei olnud võimalik sool-geel meetodil valmistatud kiledes iselõksustunud eksitoni luminesentsi registreerida. Tunduvalt suurema defektide kontsentratsiooni tõttu toimib sool-geel kiledes tõenäoliselt efektiivne mittekiiruslik laengukandjate rekombinatsioon, mis ei võimaldanud registreerida ka defektidelt lähtuvat luminesentsi.

Omakiirgusega paralleelselt võisime kõigis dopeeritud kiledes nii madala- kui kõrgtemperatuursetes luminesentsispektrites registreerida ka lisandi-ioonga seotud joonspektreid (joonised 3 ja 4). Võimaliku RE^{3+} ionide ergastusmehhanismina on mainitud töö teoreetilises osas foononaktiveeritud Auger' energia ülekande mehhanismi, laengukandjad lõksustuvad RE^{3+} ioniga seotud defektinivool, andes mittekiirusliku rekombinatsiooni tulemusena energia üle RE^{3+} ionile. Antud kirjeldus sobib hästi kokku joonistel 6 ja 7 esitatud RE^{3+} iooni luminesentsi ergastusspektreis vaadeldud tulemustega hafniumdioksiidis, kus võime täheldada luminesentsi intensiivsuse järsku tõusu just põhiaiine vaba eksitoni neeldumisribas energial ~ 5.9 eV, mis viitab, et RE ionid ergastuvad just põhiaiine kaudu. Titaandioksiidis on RE^{3+} luminesentsi ergastusspektri mõõtmistel saadud sarnane seos põhiaiine neeldumisega töös [23].

Üldiselt, RE^{3+} ioniga seotud seisundi asustatuse N_i ja ergastatud RE^{3+} ionide arvu N_f suhe temperatuuril T on määratud Boltzmanni faktoriga $N_i/N_f = \exp(-\Delta E/kT)$, kus ΔE tähistab seotud seisundi energia ja RE^{3+} iooni ergastamiseks vajaliku energia vahet. Antud sõltuvus kirjeldab lisaks energia ülekande efektiivsusele ka samaaegset energia tagasikandumise tõenäosust põhiaiine seisunditele (i.k. *backtransfer*).

Sellise sõltuvusega võime kirjeldada Sm^{3+} ja Er^{3+} ionide f-f üleminekute luminesentsi intensiivsust titaandioksiidis (vt. joonised 9 ja 10) temperatuurivahemikus $\sim 150-200$ K. Dopeeritud hafniumdioksiidis aga sarnane sõltuvus puudub (vt. joonis 8). Nõrk temperatuurisõltuvus ja efektiivne RE ionide ergastumine

madalal temperatuuril viitab asjalolule, et hafniumdioksiidis on lisandiioonidega seotud defektinivoo väga heas resonantsisiooni mõne f-f elektronüleminekuga või ei ole ergastumismehhanismi võimalik kirjeldada foononaktiveeritud Auger ülekandega 4f seisunditele.

Alternatiivse seletusena võib välja pakkuda töö teoreetilises osas vaadeldud RE³⁺ ionide 5d seisundite ja põhiaiaine O aatomite 2p seisundite vahel aset leidva laengu-ülekande mehhanismi või RE³⁺ ionide otsest ergastumist oma 5d seisundite kaudu. Kuna aga neeldumine toimub antud juhul ainult lisandiioonidega seotud võresõlmedes, on RE³⁺ ionide madala kontsentratsiooni tõttu nende mehhanismide efektiivsus madal. Samuti ei tulene laenguülekandemehhanismist ega 5d seisundite otseergastamisest eksperimentaalselt nähtud suhteliselt hea kooskõla põhiaiaine omakiirguse ja RE³⁺ ionide ergastusspektrite vahel, kuna ei laenguülekanne ega ka lisandi otseergastumine pole otseselt seotud põhiaiaine tsooni struktuuriga. Teise seletusena võib Auger energia ülekande toimuda, mitte 4f, vaid RE³⁺ ionide 5d-4f segaseisundite kaudu, mis on valikureegleid arvestades osaliselt lubatud ja on seetõttu võimalised neelama tunduvalt laiemas spektraalpiirkonnas [27].

Töö eksperimentaalses osas (peatükk 4.2) nägime, et kõigi uuritud kilede lisandi luminesentsi ajaline kineetika oli kirjeldatav nn. venitatud eksponentsõltuvusega. Teooria kohaselt võib fotoluminesentsi kustumiskineetikat kirjeldada venitatud eksponent-sõltuvusega kahel juhul. Esmalt kirjeldatakse selle teket kui aines tunnelleruvate elektronergastuste migratsiooni [28]. Teisalt kasutatakse kaheastmelist ergastumismehhanismi mudelit [30], kus esmalt laengukandja lõksustub mingil kiirgustsentriga seotud nivool, millelt teatud tõenäosusega toimub relaksatsioon kiirgustsentriks. Kiirgustsentrite populatsiooni kineetikat kirjeldavad sel juhul järgmised võrrandid:

$$\frac{dP_n}{dt} = -\Gamma P_n(t) + W_n P_{Tn}(t)$$

$$\frac{dP_{Tn}}{dt} = -W_n P_{Tn}(t)$$

Siin P_n tähistab n -nda kiirgustsentri asustatust, Γ – kiirgustsentri rekombinatsiooni tõenäosust, W_n – kiirgustsentriga seotud nivoo rekombineerumise tõenäosust ja P_{Tn} – kiirgustsentriga seotud seisundi asustatuse tõenäosust. Eelduste kohaselt asustatakse energia ülekandes osalev RE³⁺ ioniga seotud nivoo palju

kiiremini, kui toimub relaksatsioon kiirgustsentriks ja seetõttu on kogu rekombinatsiooniprotsess üldiselt kirjeldatav W_n dispersiooniga aines. Töodes [29] ja [30] on näidatud, et kui luminesentskiirguse intensiivsus sõltub ajast kui $I(t)=\exp(-t/\tau_p)^\beta$, siis see vastab tõenäosuste jaotusele $\rho(W)=\exp(-W_0/W)^\alpha$ kui $W < W_0$. Parameetrid W_0 ja α on antud valemitega $\alpha=\beta/(1-\beta)$ ja $W_0=(\beta/\tau_p)(1-\beta)^{1/\beta-1}$. Oletades, et tõenäosus W on seotud temperatuuriga nagu $W=\exp(-E_w/kT)$, näidatakse, et $\beta=CT/(1+CT)$, kus C on mingi ainet iseloomustav parameeter. Lähendusparameeter β seega läheneb asümptootiliselt väärtusele 1 temperatuuri kasvades ja kustumiskineetika läheneb eksponentsõltuvusele. τ_p ja β väärtustest on luminesentsi keskmine kustumisaeg leitav kui:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau_p}{\beta} \Gamma(\beta^{-1}),$$

kus Γ tähistab gamma funktsiooni.

Analüüsides tulemusi (vt. joonised 14 ja 15), võime leida iga objekti jaoks lähendusparameetrid β ja τ_p ja leida neile vastavad jaotuse $\rho(W)$ maksimumid W_0 ja aktivatsiooni energiad E_w ning kesmise luminesentsi eluea τ (vt. tabel 5).

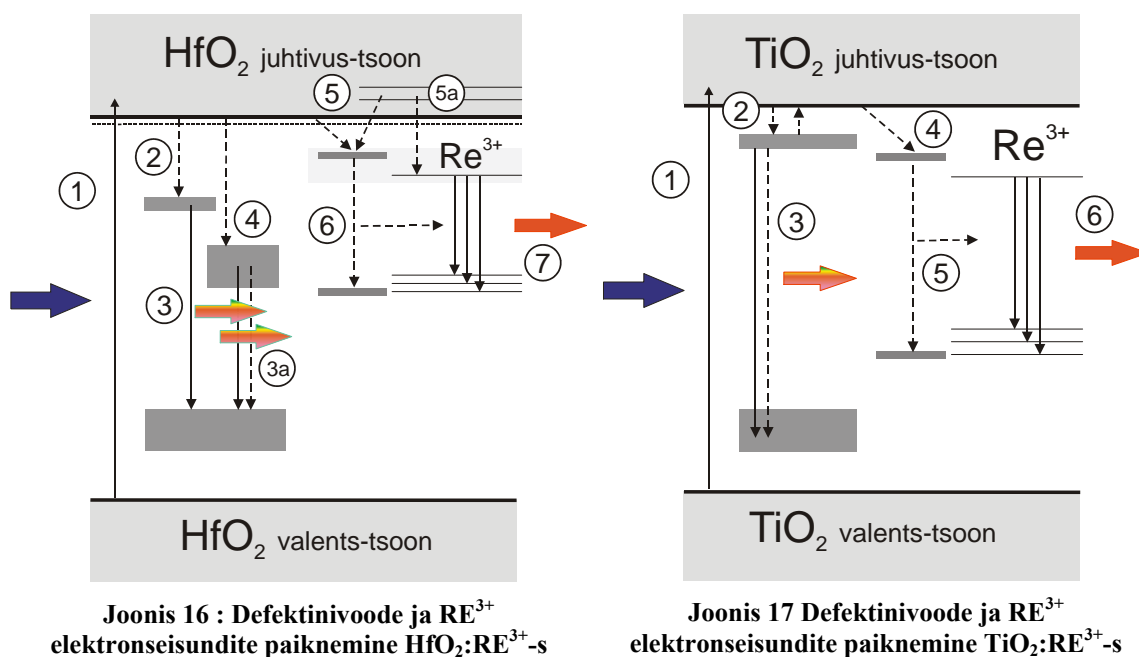
Tabel 5: Kaheastmelise energiaülekanDEMehhanismi arvutatud eluead, aktivatsioonienergiad ja venitatud eksponendi parameetrid uuritud kiledes

Objekt	E_w (eV)	β	τ_p (ms)	τ (ms)
HfO ₂ :Eu ³⁺	0.32	0.75	0.78	0.93
HfO ₂ :Sm ³⁺	0.26	0.64	0.4	0.56
HfO ₂ :Tb ³⁺	0.267	0.67	0.62	0.82
TiO ₂ :Sm ³⁺ ALD	0.273	0.517	0.06	0.11
TiO ₂ :Sm ³⁺ sool-geel	0.264	0.543	0.11	0.19

Esitatud aktivatsioonienergiad esitavad siis keskmist hinnangut RE³⁺ iooniga seotud võre seisundi (doonor) ja RE³⁺ iooni aktseptornivoo energia erinevuste kohta.

Keskised eluea hinnangud τ on samas suurusjärgus töodes [31,32,33] mõõdetud väärtustega. Titaandioksiidis registreeritud Sm³⁺ iooni luminesentsi ligi kolm korda lühem eluiga võrreldes HfO₂-s leituga on tõenäoliselt tingitud samaariumi-iooni erinevast paiknemisest TiO₂-s, mis tagab efektiivsema ergastuse

tagasikandumise põhiane seisunditele (i.k. *backtransfer*) ja sellest tingitud kiirgusliku eluea lühenemise [32]. Peab mainima, et eelnenud venitatud-eksponentlähenduse kasutamine ei osutunud võimalikuks ajalise kineetika esimese 10 μ s kirjeldamiseks. See, tunduvalt lühema kustumisajaga karakteriseeritav kiirguse kustumine võib samuti olla tingitud aktiivsest *backtransfer* protsessi toimisest luminesentsi kustumiskineetika varajases staadiumis.



Eelneva arutelu tulemusena võime kirjeldada RE^{3+} ionidega dopeeritud HfO_2 ja TiO_2 kiledes toimivaid kiirgusportsesse järgnevate etappidena:

HfO_2 kile (joonis 16) fotoergastuse **1** toimetel genereeritud vaba eksiton ($E \sim 5.9$ eV) või teineteisest sõltumatud laengukandjad ($E > 6.15$ eV) relakseeruvad hafniumdioksiidis ühe võimalusena seotud eksitoni seisundisse (etapp **2**), mille iseloomulikku kiirgusspektrit keskpunktiga energial ~ 4.12 eV võime registreerida etapis **3**. Samuti eksisteerib võimalus mittekiirguslikuks relaksatsiooniks defektiseisunditele etapis **4**, mistõttu võisime jälgida teise laia kiirgusriba teket energial ~ 2.5 eV (etapp **3a**). Sool-geel kilede põhjustab mittekiirguslik laengukandjate rekombineerumine defektiseisunditelt (etapp **3a**) luminesentsi efektiivse kustutamise.

Konkureeriva võimalusena võivad laengukandjad lõksustuda teataval RE iooniga seotud defektinivool põhiaine keelutsoonis (etapp 5). Lisandiiooni luminesentsi nõrgast temperatuursõltuvusest lähtudes oletame, et defektiseisund omab mõne RE ioonid f-f üleminekuga lähedast energiat ja paikneb keelutsoonis nii, et on tagatud tema hea asustatus ka väga erinevatel temperatuuridel. Seega paikneb oletatav elektronlõks kas juhtivustsooni lae lähedal või on tegemist sool-geel kiledes ka madalal temperatuuril mittekiiruslikku kustutamist põhjustanud defektinivoode (etapp 3a) mingi alamhulgaga. Lisaks juba mainitule võib vähest sõltuvust temperatuurist põhjustada laengukandjate relakseerumine RE iooniga seotud põhiaine seisundile laenguülekanne tagajärjel. Hapniku alamvõrest otse RE iooni 5d seisunditele viidud elektron relakseerub haaratud augu lähedusse etapis 5, mille tulemusena eksisteerib enne laenguülekanne elektroni rekombinatsiooni auguga sarnane, RE iooniga seotud energiaseisund. Kolmanda võimalusena võib RE ioon ergastuda ka otse oma 5d seisundite kaudu ja termaliseeruda mõnda 4f ergastatud seisundisse (etapp 5a).

RE³⁺ iooniga seotud seisundil etapis 6 mittekiiruslikult rekombineerunud laengukandjad kannavad oma energia üle RE³⁺ ioonile, millele järgneb luminesentsi teke lisandi 4f ergastatud seisunditelt etapis 7.

Titaandioksiidis toimuvad siiani kogutud andmete põhjal mõneti lihtsamalt (Joonis 17). Põhiaine tsoon-tsoon ergastuse järgselt etapis 1 osutub siingi võimalikuks kaks relaksatsiooni kanalit. Etapis 2 võib elektron haarata augu ja moodustada iselõksustunud eksitoni või relakseeruda edasi juba mõnel paljudest keelutsooni defekti nivoodel lõksustunud eksitoniks. Selle tulemusena võime jälgida iselõksustunud eksitoni või defektidelt lähtuvat laiaribalist (keskpunkt ~2.3 eV) kiirgusspektrit etapis 3.

Teiseks alternatiivseks relaksatsioonikanaliks (etapp 4) TiO₂ objektides on RE³⁺ iooniga seotud defektseisund põhiaines. Antud nivoo paikneb üldiselt energeetiliselt kaugemal juhtivustsoonist kui eelnevalt kirjeldatud seotud eksitoni seisundit moodustava elektroni nivoo ja tema asustamine muutub efektiivseks alles temperatuuridel $T > 150$ K. Etapis 5 toimub antud kompleksi poolt augu haaramine ja foonosalusega rekombinatsioon, mille käigus kantakse ergastussenergia mittekiiruslikult üle RE³⁺ iooni 4f seisunditele. Järgneb RE luminesentsi teke etapis 6.

KOKKUVÕTE

Haruldaste muldmetallide ioonid metalloksiid-kiledes: fotoergastusmehhanismide uuringud.

Käesolevas töös vaadeldi rea (Sm, Eu, Tb, Er) haruldaste muldmetallide kolmevalentsete ionidega dopeeritud titaandioksiidi ja hafniumdioksiidi kilede kiirguslikke omadusi, kasutades fotoergastusallikatena laser- ja sünkrotronkiirgusallikaid. Uuringute tulemused võib kokku võtta alljärgnevalt:

- Kõikides uuritud objektides täheldati efektiivset haruldaste muldmetallide ergastamist põhiaine tsooni kaudu, mis andis RE^{3+} karakterse luminesentskiirguse spektri nähtavas piirkonnas.
- Kõrgselektiivsed RE^{3+} luminesentsi ergastusspektrid ilmutasid rea iseärasusi, millistest oli võimalik teha järeldusi lisandinivoo paiknemise kohta põhiaine keelutsoonis. Võimalike ergastusmehhanismidena pakume välja defektiga seotud Auger ülekande mehhanismi ja RE^{3+} ionide ergastamine seisunditelt, mis paiknevad põhiaine juhtivustsoonis.
- Töö lõpptulemusena pakume välja skeemi dopeeritud TiO_2 ja HfO_2 defektinivoo ja RE^{3+} elektronseisundite paiknemise ja toimivate kiirguslike ja mittekiirguslike protsesside seletamiseks.
- Lisandioonide luminesentsi kineetika mitte-eksponentsiaalsus on tingitud aine mittehomoogeensusest lähtuva RE^{3+} iooni energiaülekande- ja tõenäosuste jaotusest.

SUMMARY

Rare earth ions in metal oxide films: investigation of photoexcitation mechanisms.

The emission properties of hafniumdioxide and titaniumdioxide films doped with line of rare-earth ions (Sm, Eu, Tb, Er) were studied using laser- and synchrotron radiation as the fotoexcitation source. The results can be outlined as follows:

- Host excitation was found to effectively excite RE^{3+} ions and produce characteristic rare-earth photoluminescence spectra.
- Highresolution RE^{3+} excitation spectra revealed features that led to the ability of predicting impurity related levels in host bandgap. Excitation through rare earth ion related states situated in host conduction band and Auger model are proposed as potential energy transfer mechanisms for exciting impurity atoms.
- As a result of the work a schematic of the possible positions of TiO_2 ja HfO_2 defect levels and RE^{3+} electronic states relative to the bandgap is proposed to clarify the nature of radiative and non-radiative recombination processes in host lattice.
- The non-exponential decay kinetics of RE^{3+} photoluminescence is show to be caused by the distribution of energytransferprobabilities.

TULEMUSTE ABROBATSIOON

- S. Lange, I. Sildos, V. Kiisk, J. Aarik, Energy Transfer in the Photoexcitation of Sm^{3+} - implanted TiO_2 Thin Films, Material Sciences & Engineering B 112 (2004) p. 87-90
- V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Tätte, M. Kirm, J. Aarik, Photoluminescence characterization of pure and Sm^{3+} - doped metaloxide thin films, Applied Surface Science (2005), Article in press
- S. Lange, Time resolved exciton-emission spectroscopy of anatase, Abstracts of The 3rd International Conference of Advanced Optical Device and Devices, Riga, Latvia, 19-22 Aug., 2002, p. 131
- S. Lange I. Sildos , V. Kiisk J. Aarik and M. Kirm, Photoluminescence of RE-Doped thin metaloxide films, Abstracts of the 15-th International Conference on Defects in Insulating Materials, 11-16 July, 2004, p. 67
- Valter Reedo, Sven Lange, Valter Kiisk, Tanel Tätte, Ilmo Sildos , Influence of Ambient Gas On Photoluminescence of Rare Ions in Sol-Gel Derived Metaloxide Films, Abstracts of The 3rd International Conference of Advance Optical Materials and Devices, Tartu, Estonia, 6-9 July, 2004, p. 39
- S. Lange V. Kiisk V. Reedo, M. Kirm , J. Aarik I. Sildos, Luminescence of rare earth ions in metaloxide thin films and its possible applications, Abstracts of 1st International Workshop on photoluminescence in rare earths: Photonic materials and devices, 2-3 May, 2005, p. 54

TÄNUAVALDUSED

Käesoleva töö valmimisele on kaasa aidanud mitmed inimesed ja institutsioonid. Suurimad tänusõnad lähevad juhendaja Ilmo Sildosele ja doktorant Valter kiisale töö teoreetilise ja eksperimentaalse teostuse elluviimisel. Panuse töö valmimisse on andnud veel: PhD Marco Kirm, Andres Osvet, Martti Pärs, Mart Moppel ja Martti Tamm. Töös uuritud kileobjektid valmistasid PhD Jaan Aarik, Tanel Tätte, Valter Reedo ning Martin Järvekülg. Sünkrotronkiirgusega läbiviidud mõõtmised said võimalikuks tänu Desy sünkrotronkiirguse instituudile saksamaal. Uurimustööd on toetanud Eesti Teadusfondi grant nr. 5864.

KASUTATUD KIRJANDUS

-
- 1 Yijie Zhao, Marvin H. White, Modeling of direct tunneling current through interfacial oxide and high-K gate stacks, *Solid-State Electronics* 48 (2004) 1801–1807
 - 2 Seigo Itoa, Takayuki Kitamura, Yuji Wada, Shozo Yanagida, Facile fabrication of mesoporous TiO₂ electrodes for dye solar cells: chemical modification and repetitive coating, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 3–13
 - 3 H.Ichiura, T.Kitaoka, H.Tanaka, Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique, *Chemosphere* 50 (2003) 79-83
 - 4 A. Lushik, Tahkismaterjalide füüsika, loengukonspekt
 - 5 Kwang-Bok Kim, Kyung-Wan Koo, Tong-Yul Cho, Hui-Gon Chun, Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphors, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 682–689
 - 6 Mykola Sopinsky, Viktoriya Khomchenko, Electroluminescence in SiO films and SiO₂-film-based systems, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) 97–109
 - 7 Hanno Scheife, Gunter Huber, Ernst Heumann, Sebastian Bear, Eugen Osiac, Advances in up-conversion lasers based on Er³⁺ and Pr³⁺, *Optical Materials* 26 (2004) 365–374
 - 8 M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, C. Dujardin, J. Mugnier, Elaboration, structural and spectroscopic properties of rare earth-doped yttrium-hafnium sol-gel oxide powders for scintillation applications, *Materials Science and Engineering B105* (2003) 12–15
 - 9 H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid and F. Levy, Photoluminescence in TiO₂ Anatase Single Crystals, *Solid State Communications*, 87, 9, 1993, 847-850
 - 10 Karen L. Frindell, Michael H. Bartl, Matthew R. Robinson, Guillermo C. Bazan, Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls, *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, Article in Press
 - 11 M.A.J. Klik, I. Izeddin, J. Phillips, T. Gregorkiewicz, Excitation paths in RE-doped III-V semiconductors, *Materials Science and Engineering B105* (2003) 141–145
 - 12 Chang-Won Lee, Henry O. Everitt, D. S. Lee and A. J. Steckl, J. M. Zavada, Temperature dependence of energy transfer mechanisms in Eu-doped GaN, *Journal of Applied Physics*, 15 June 2004
 - 13 Y. Abiko, N. Nakayama, K. Akimoto, Difference in Luminescence Properties between Sm doped ZnS and Eu doped ZnS, *phys. Stat. sol. (b)* 229, No1, 339-342 (2002)
 - 14 Karen L. Frindell, a Michael H. Bartl, a,b Matthew R. Robinson, a Guillermo C. Bazan, Alois Popitsch, b and Galen D. Stucky, Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls, *Journal of Solid State Chemistry* 172 (2003) 81–88
 - 15 Hongbin Liang, Qinghua Zeng, Ye Tao, Shubin Wang, Qiang Su, VUV-UV excited luminescent properties of calcium borophosphate doped with rare earth ions, *Materials Science and Engineering B98* (2003) 213-219
 - 16 A.N. Belskya, J.C. Krupab, Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range, *Displays* 19 (1999) 185–196
 - 17 A.N. Belskya, J.C. Krupab, Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range, *Displays* 19 (1999) 185–196
 - 18 <http://www.cerac.com/pubs/proddata/hfo2.htm>
 - 19 <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
 - 20 <http://www.webelements.com/>
 - 21 Jaan Aarik, Aleks Aidla, Alma-Asta Kiisel, Teet Uustare, Väino Sammelselg, Effect of Crystal Structure on Optical Properties of TiO₂ Films Grown by Atomic Layer Deposition, *Thin Solid Films*, 305, 1997, 270-273
 - 22 Jaan Aarika, Aleks Aidla, Hugo Mändar, Väino Sammelselg, Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide, *Journal of Crystal Growth*, 220, 2000, 531-537
 - 23 Sven Lange, haruldaste muldmetallidega implanteeritud TiO₂ kilede optilised omadused ja potentsiaalsed rakendused, bakalaureusetöö, Mai 2003

-
- ²⁴ S. Lange, Time resolved exciton-emission spectroscopy of anatase, Abstracts of The 3rd International Conference of Advanced Optical Device and Devices, Riga, Latvia, 19-22 Aug., 2002, p. 131
- 25 V. Bondarenko, N. Kazuchits, M. Balucani, A. Ferrari, Photoluminescence from erbium incorporated in oxidized porous silicon, *Optical Materials* (2004), Article in press
- 26 Marco Kirm, Jaan Aarik, Meelis Jürgens, Ilmo Sildos, Thin films of Hf₂ and ZrO₂ as potential scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics research A* 537(2005) 251-255
- ²⁷ V.N. Makhova, N.M. Khaidukov, N.Yu. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupad, T.V. Ouvarov, G. Zimmerer, VUV spectroscopy of wide band-gap crystals doped with rare earth ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 470 (2001) 290–294
- 28 H.E. Roman, L. Pavesi, *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996) 5161.
- 29 A.J. Garcõ-Adeva, D.L. Huber, Two state model for sub-exponential Fluorescence revisited, *Journal of Luminescence* 92 (2001) 65-72
- 30 D.L. Huber, Two-state model for sub-exponential fluorescence, *Journal of Luminescence* 86 (2000) 95-99
- 31 M.L. Pang a, J. Lin a, J. Fu b, R.B. Xing, C.X. Luo, Y.C. Han, Preparation, patterning and luminescent properties of nanocrystalline Gd₂O₃:A (A=Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Er³⁺) phosphor films via Pechini sol-gel soft lithography, *Optical Materials* 23 (2003) 547–558
- 32 E. Cavalli, A. Speghini, M. Bettinelli, M.O. Ramirez, J.J. Romeroc, L.E. Bausa, J. Garcı Sole, Luminescence of trivalent rare earth ions in the yttrium aluminium borate non-linear laser crystal, *Journal of Luminescence* 102–103 (2003) 216–219
- 33 K. Annapurna, R.N. Dwivedi, Anil Kumar, Anup K. Chaudhuri, S. Buddhudu, Temperature dependent luminescence characteristics of Sm³⁺-doped silicate glass, *Spectrochimica Acta Part A* 56 (1999) 103–109