

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika Instituut

Laurits Puust

**ZrO₂ NANOPULBRITE JÄRELHELENDUS JA
TERMOLUMINESTSENTS**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Ilmo Sildos
Valter Kiisk

Kaitsmisele lubatud.....

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Sissejuhatus | 3 |
| 2 | Tsirkooniumdioksiidi omadused, kasutusala ja valmistamine..... | 5 |
| | 2.1 ZrO ₂ iseloomustus..... | 5 |
| | 2.2 ZrO ₂ järelhelendus | 6 |
| | 2.3 Proovide valmistamine | 6 |
| 3 | Uuritavad optilised nähtused..... | 8 |
| | 3.1 Järelhelendus..... | 8 |
| | 3.2 Termoluminestsents | 9 |
| 4 | Aparatuur ja mõõtmismetoodid..... | 11 |
| | 4.1 Spektrite mõõtmine..... | 11 |
| | 4.2 Termoluminestsentsi ja järelhelenduse mõõtmise katseseade | 11 |
| | 4.3 Röntgenfluorestsents..... | 13 |
| | 4.4 Hoogenstraateni meetod | 13 |
| 5 | Tulemused ja analüüs | 15 |
| | 5.1 Katseobjektide karakteriseerimine..... | 15 |
| | 5.2 ZrO ₂ pulbrite järelhelenduse kestvus | 16 |
| | 5.3 Spektraallahutusega termoluminestsents | 17 |
| | 5.4 ZrO ₂ pulbrite termoluminestsentsi kõverad | 19 |
| | 5.5 Lõksude sügavuste määramine | 20 |
| | 5.6 Järelhelenduse kustumise sõltuvus töötemperatuurist | 22 |
| 6 | Võimalikud kiirgustsentrid ja järelhelenduse mehhanism | 23 |
| | 6.1 Kiirgustsenter vakants?..... | 23 |
| | 6.2 Kiirgustsentriks Ti ³⁺ ?..... | 23 |
| 7 | Kokkuvõte | 25 |
| 8 | Edasised plaanid | 26 |
| 9 | Summary | 27 |
| 10 | Tänuavaldused..... | 28 |
| 11 | Kasutatud kirjandus..... | 29 |
| 12 | Lisad | 32 |
| 13 | Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks..... | 34 |

1 Sissejuhatus

Uute optiliste materjalide väljatöötamise tähtsus on iga kümnendiga olulisemaks muutunud, kuna on tõusnud vajadus tõhusate valguse konverteerijate ja energia salvestajate ning nende vastavate rakenduste järgi päikeseplatvormides ja muudes arenemisjärgus olevates seadmetes. Seega on populaarsemaks muutunud ka luminescentsmaterjalid ja on kasvanud tarvidus nende hea mehaanilise, keemilise ning termilise vastupidavuse järgi. Antud materjalid on laialdaselt uuritud, kuna nende optilised omadused on tugevas korrelatsioonis nende struktuursete omadustega ja võivad pakkuda väga mitmekesiseid fotofüüsikalisi nähtusi. Pika järelhelendusega luminofooridele leitakse pidevalt uudseid rakendusi ja esitatakse seega ka uusi nõudmisi. Hetkel on aktuaalseteks valdkondadeks päikese energia salvestamine, pimedas helenduvate siltide ning näidikute tootmine ja nanomõõtmetes fluorestseeruvate bio-markerite valmistamine, mida saaks kasutada meditsiinilistes „in-vivo“ uuringutes [1-4].

Järelhelendus on optiline fenomen, kus on võimalik materjalis peale intensiivse kiirgusega ergastamist (tavaliselt ultraviolet valgus) jälgida nähtavat luminescentkiirgust veel märgatava aja vältel, alates sekunditest ja lõpetates kümnete tundidega [6]. See on võimalik tänu termostimulatsioonist tingitud laengukandjate aeglasele vabastamisele elektronlõksudest, mis tähendab, et seda protsessi saab mõjutada temperatuuri muutmisega. Tihti kasutatakse lõksude sügavuste määramiseks termoluminescentsi mõõtmisi, mis kujutavad endast lõksustunud elektronide vabanemisest tingitud luminescentsi mõõtmist temperatuuri süstemaatilisel tõstmisel.

Kõnealustel materjalidel on mitmeid erinevaid perekondi nagu aluminaadid (nt SrAl_2O_4), silikaadid (nt Sr_2SiO_4), sulfiidid (nt CaS) ja mõned metallioksiidid kuhu alla kuulub ka tsirkooniumdioksiid, mis ei ole küll tugevaima järelhelendusega, ega ka tohutult pika kestusega võrreldes teiste olemasolevate materjalidega [1,7], aga ta omab siiski mitmeid eeliseid olemasolevate luminofooride ees. ZrO_2 on suhteliselt lihtne struktuur, teda on lihtsam valmistada (sool-geel meetodiga), odav, ei vaja lisandiks kalleid ega keskkonakahjulikke lisandeid (haruldasi muldmetalle), suur keemiline, mehaaniline ja temperatuurine vastupidavus ning kokkusobivus eluskudedega. ZrO_2 -ga sarnast järelhelendust ilmutab ka sarnase struktuuriga HfO_2 kuid Hf on hulga kallim võrreldes Zr-ga.

Lähtudes eelnevast, selgitatakse antud uurimuses ZrO_2 perspektiiv järelhelenduva materjalina. Selleks koostati originaalne termoluminescentsi mõõteseade, mille abil oleks võimalik täita järgnevad eesmärgid. Oli vaja testida erinevate luminescentsentrite

olemasolu, kuna toatemperatuuril on küll tsirkooniumdioksiidil tuntud kiirgusspekter, aga samas on võimalik, et erinevatel temperatuuridel on aktiivsed täiesti erinevad tsentrid, mis tingivad varieeruva kiirgusspektri. Järelhelenduse mehhanism on võimalik tänu elektronlõksudele, mistõttu on eriti tähtis leida nende tekke põhjus ja selle sõltuvus erinevatest muutujatest, antud töös süveneme lõõmutusrežiimide mõjusse. ZrO_2 on küll laialt uuritud materjal [1,4,5,8-10], aga siiski pole elektronlõksude teemal saadud tulemuste tõlgendamine alati selge ja seega on vaja leida täpsemad hinnangud lõksude sügavustele.

Käesolevale sissejuhatusele järgneb ülevaade eksperimentide läbiviimiseks kasutatud meetoditest ja aparatuurist. Edasi kirjeldatakse katsete resultate. Töö viimases osas on toodud saadud tulemuste kokkuvõte ja edasised plaanid.

2 Tsirkooniumdioksiidi omadused, kasutusala ja valmistamine

2.1 ZrO_2 iseloomustus

Tsirkooniumdioksiid (ZrO_2) on valge kristalliline oksiid, toatemperatuuril on tal monokliinne kristalliline struktuur, aga kõrgemal temperatuuril muutub see tetragonaalseks (vahemikus 1250 kuni 2370°C) ja kuubiliseks (temperatuuril üle 2370°C) [1]. Kristallstruktuuri muutumine toob ruumala muutusega kaasa suured sisepinged, mis tingib ZrO_2 pragunemise, kui seda kõrgelt temperatuurilt jahutatakse. Tetragonaalset ja kuubilist faasi saab stabiliseerida, kui tsirkooniale lisada muid oksiide, eriti tõhusaks on osutunud magneesiumoksiid, kaltsiumoksiid ja tseerium(III)oksiid [11].

Tsirkooniat kasutatakse teemantide ja teiste vääriskivide asemikena, kuna ta on keemiliselt inertne, kõva, suure purunemis- ja kulumiskindlusega ning suure optilise murdumisnäitajaga -2,13 (võrdluseks teemandil 2,4). Tsirkooniumdioksiidil on väga väike soojusjuhtivus, mis teeb temast suurepärase soojusisolaatori, millega katta diisel- ja reaktiivmootoreid, et nende kasutegurit suurendada [12]. Samuti kasutatakse ZrO_2 nende omaduste tõttu sulametallidega kokku puutuvates seadmetes. Hea ioonse elektrilise juhtivuse tõttu (kõrgetel temperatuuridel on tal omadus lubada hapniku ioonidel oma kristallstruktuuris vabalt liikuda) on tsirkooniumdioksiid leidnud kasutust lambdaandurites ja kütuseelementide ioonjuhtivate membraanidena. Tsirkooniumdioksiidil on ka kõrge dielektriline läbitavus ja lai keelutsoon (~5,3 eV) [1], mis on uudsete aina õhemate mikroelektronika lülitusteks vajalike materjalide valikul tähtsad kriteeriumid. Tänu suhteliselt suurele keelutsooni laiusele saab sellesse saab viia mitmeid spetsiaalseid kiirgustsentreid, mis võivad emiteerida sekundaarkiirgust mitmesugustel nähtava valguse lainepikkusel.

Suurim probleem metallnugade ja -kääridega on nende lõiketerade nürinemine, kui neid kasutada sitkete ja kõvade materjalide, näiteks kevlari lõikamiseks. Tsirkoonia säilitab sellistes olukordades teravuse ja seetõttu on neil pikem kasutusaeg.

Materjali keemiline inertsus vähendab nakkuse ohtu füsioloogilises keskkonnas, mistõttu on ta leidnud laialdast kasutust meditsiinis implantaadmaterjalina. Tsirkooniumkeraamikat kasutatakse puusaliigese implantaatides, suure tugevuse ja sitkuse tõttu saab teha need väiksemad ja omakorda suurendada nende liikumisnurka [13]. Keemiline reageerimatus tuleb kasuks ka keemiliselt agressiivsete ja abrasiivsete vedelike pumpades.

Ütriumiga stabiliseeritud tetragonaalse tsirkoonia polükristallil on unikaalne võime panna piir pragude kasvamisele. See on võimalik tänu tema võimele muutuda ühest kristallilisest faasist teise. Sellega kaasnev ruumala suurenemine peatab mõra ja edasise pragunemise [14]. Seda materjali saab kasutada nii suurtel kui ka miniatuursetel restaureerimistöodel. Kasutusel on ta hambaravis hambakroonidena, kuigi kahjuks on veel vähe kliiniliste järelkontrollide andmeid, eriti pikaajaliste täiskeraamiliste ZrO₂ proteeside kohta.

Tsirkooniumdioksiid on üks enim uuritud keraamilisi materjale, mille hind varieerub olenevalt tellimishulgast ja puhtusest kolmest kuni saja dollarini kilogrammi kohta [15] ja ka tema sünteesimisprotsess laboris ei ole raske, mis teeb temast suhteliselt odava ja mugava katseobjekti.

2.2 ZrO₂ järelhelendus

ZrO₂-e järelhelendust on varemgi uuritud ja üritatud seda mõnede lisanditega parandada (Ti, Lu, Mg, TiO₂), mis on küll kasvatanud järelhelenduse algset intensiivsust, kuid hoopistükis vähendanud selle kestvust [1,17].

Dopeerimata ZrO₂ termoluminestsentsi. kõveraid on analüüsinud dekonvolutsiooni teel Carvalho [1] ja saanud toatemperatuurist kõrgemal tühjenevate lõksude sügavusteks 0.86, 1.02, 1.17 eV. Wang töötas oma katsetes kahe toatemperatuurist kõrgemal tühjeneva lõksuga ja tuletas termoluminestsentsi piikide laiuste ja asukohtade järgi nendele vastavate lõksude sügavusteks 0.65 ja 1.46 eV [9]. Nagu näha, siis on tulemused üsnagi erinevad ja seda suurem tähtsus on meie poolt Hoogenstraateni meetodil arvatud aktivatsiooni energiatel.

ZrO₂ luminestsenti tsentriteks peetakse, kas sisemisi defekte (hapniku vakantsid) [8,16,18,19] või ebapuhtusest tingitud Ti³⁺ lisanditsentreid [1,9,10,17]. Titaan sisaldub looduslikult igas tsirkooniumi materjalis ja selle ligikaudne kogus varieerub ~0.1% ümber ning sellest vabanemine on väga keerukas ja kallis [1,9,10]. Seda on ka kaudselt tõestatud, viies materjali titaani lisandina juurde ja seejärel uuritud dopeeritud ZrO₂ luminestsentsi omadusi, mis on tõepoolest seejärel märgatavalt tugevnenud [1].

2.3 Proovide valmistamine

Katsete jaoks vajaminevate ZrO₂ pulbrite valmistamist alustati 80% Zr(IV)butoksiidi lahusest butanoolis, mis lahustati 1-propanolis ruumala vahekorras 1:1. Saadud lahus lisati tilk haaval, samal ajal jõuliselt segades, destilleeritud vette, mis sisaldas 0,1% vesinikkloriidhapet. Lahuste kokku segamisel tekkis valge sade. Ülearune vesi valati ära ja saadud sade kuivatati

ja vanandati toatemperatuuril mitu päeva. Eelnevalt valmistatud pulber jagati viieks väiksemaks koguseks ja iga osa lõõmutati 2 tundi eri temperatuuridel, milleks olid 500 ,750, 1000, 1250 ja 1500°C.

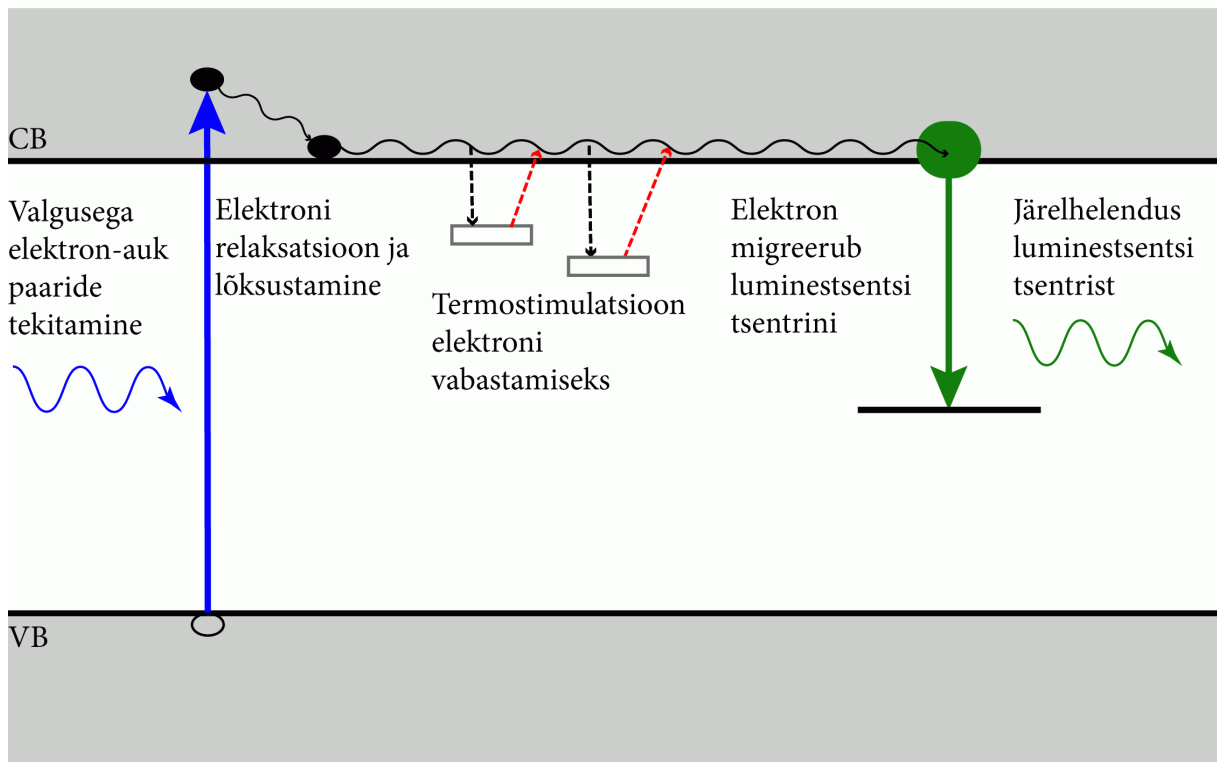
3 Uuritavad optilised nähtused

3.1 Järelhelendus

Seda efekti tuntakse veel ka kauakestva või püsiva fosforesentsi nime all. Antud fenomen on inimkonnale teada juba üle tuhande aasta, kuna on leitud kirjeldusi iidsete Hiina maalide kohta, mis olid nähtavad ka ööpimeduses, sest värve oli segatud erilist sorti pärlikarpidega. Esimene teaduslikult kirjeldatud järelhelenduse jälgimine toimus aastal 1602, kui kingsepp ja alkeemik Vincenzo Casciarolo avastas kuulsa Bologna kivi [6]. Kummalise kuma põhjustajaks oli arvatavasti kivis olev baariumsulfaat ja kuma pika kestvuse eest olid vastutavad looduslikud ebapuhtused.

Küllalt suure energiaga kiirgus suudab viia kristallilises materjalis elektronid ergastatud olekusse. Tavaliselt eraldub neelatud energia pärast kiirguse lõppu, kui elektronid taastavad oma tavapärase oleku, kuid mõnes materjalis on ergastatud olekud "lõksustatud" pikemaks ajaks, salvestades energiat (Joonis 1). Lõksude sügavusest sõltub karakterne aeg, kui kaua elektronid seal püsivad. Mõnest lõksust saavad elektronid lahkuda varsti pärast ergastamise lõppu, aga on ka lõkse, mis on piisavalt sügavad, et talletada laeng sadadeks tuhandeteks aastateks.

Lõksud tekivad lokaliseeritud defektidest võres, mis segavad normaalseid aatomite- või molekulidevahelisi interaktsioone. Kvantmehaaniliselt on need ergastatud olekud statsionaarsed seisundid, neil ei ole kindlat sõltuvust ajast, aga nad ei ole energeetiliselt stabiilsed. Kõikides looduslikes kristallilistes materjalides on ebapuhtusi, kas siis lisandioone, sisepingete nihkeid või muud, mis häirivad tavapära aatomeid kristallstruktuuris hoidvat elektrivälja. See põhjustab kõikumisi elektrilises potentsiaalis. Nende võnkumiste tippudesse võibki vaba elektron lõksu jääda. Termoluminestsentsi uurides ehk materjali kuumutades saavad lõksustunud olekud interakteeruda foononitega, näiteks võre võnkumistega, et siis kiiresti siirduda madalama energianivooga tasemele, põhjustades footonite kiirgumise.



Joonis 1. Järelhelenduse põhimõtteline skeem

3.2 Termoluminestsents

Termoluminestsents on peale kiirgusliku energia neelamist termilise stimulatsiooni tagajärjel eralduv valguskiirgus. Materjalides leiduvate lõksude uurimiseks esmalt need tühjendatakse kõrgel temperatuuril (edasiste mõõtmiste lõpptemperatuuril) ja seejärel laetakse mõõtmiste algtemperatuuril. Järgnevalt tõstetakse kindla seaduse järgi (enamasti lineaarselt) temperatuuri ja samal ajal mõõdetakse proovilt tulevat kiirgust saades termoluminestsentsi kõvera (graafikul kiirguse intensiivsuse sõltuvus temperatuurist). Kõver koosneb ühest või mitmest piigist, mis tulenevad kindlatest lõksudest või lõksude jaotusest. Saadud piikide asukohtade ja kujude analüüsimiseks on palju erinevaid meetodeid, mille kaudu saadakse vastavate lõksude kohta informatsiooni [20].

Termoluminestsentsi saab igaüks näha vägagi lihtsasti kättesaadavate vahenditega. Ajades korralikult kuumaks toidutegemisplatvorm, näiteks elektri- või puiduküttega pliit. Pimendades toa, kus pliit töötab (õhtusel ajal kustutada tuled, päeval ajal tõmmata ette võimalikult paksud kardinal), et efekt paremini välja paistaks. Võttes liiva, mis on pikemat aega olnud eemal päikesevalgusest, ja visates seda pliidile. Juba mõne hetke pärast vabastab iga liivatera endas salvestunud energia, tuues endaga kaasa ilusa valgusmängu.

Esemete vanuse määramisel termoluminestsentsi abil mõõdetakse, kui suur summaarne kiirguse doos on kristallilisi mineraale sisaldavas materjalis jäänud lõksu alates ajast, mil tal oli viimati kokkupuude kuumuse (kivimite korral laava või keraamika korral ahjuga) või otsese päikesevalgusega (setete korral). Seega eeldab selline dateerimine nullistavat sündmust, mis tühjendaks hõivatud lõksud. Selleks nullistavaks sündmuseks on kuumutamine. Kui seda materjali uuesti kuumutada, siis kiirgab materjal termoluminestsentsi toimet nõrka valgust, mille hulk on proportsioonis temas kahe nullistava protsessi vahel neeldunud radiatsiooni doosiga. Mida pikem aeg möödub, seda rohkem laenguid lõksudesse koguneb. Eri materjalide ja esemete mõõtmisel on vaja materjalid kalibreerida kindla kiirguse ja doosiga, kuna lõksude tihedused võivad olla väga varieeruvad. Selgeks tuleb teha keskmine kiirguse saamise kiirus, mida tehakse proovi ümber ja proovis sisalduva loodusliku kiirguse mõõtmisel. See protsess on enamasti kogu dateerimise kõige keerukam osa ja määrab lõpliku mõõtmise täpsuse. Termoluminestsentsi dateerimist kasutatakse siis, kus raadiosüsiniku meetod ei ole võimalik (näiteks setete korral). Termoluminestsentsi saab kasutada tavalistes tahkefaasilistes uuringutes, kuna väikeste ebapuhtustega kristallid on kõikide tänapäevaste tahkete materjalide nurgakivideks. Termoluminestsentsi abil saab teha palju tundlikuma kiirguse indikaatori kui Geigeri loendur, mis teeb hetkelisi lühiajalisi mõõtmisi, sest termoluminestsentsil põhinev mõõtur reageerib summaarsele kiirgusele läbi aja. Et kaitsta inimesi, kes töötavad tuumareaktorite või mõne muu ohtliku radioaktiivsuse allika läheduses, kannavad nad liitiumfloriidist märke. Inimesed, kelle käed on paljastatud ohtlikule kiirgusele, kannavad erilisi sõrmuseid. Need märgid ja sõrmused lõõmutatakse enne käikulaskmist ja hiljem saab nende termoluminestsentsi mõõtes teada, kui suure kiirgusdoosi on inimene saanud [20,21]

4 Aparatuur ja mõõtmismetoodid

4.1 Spektrite mõõtmine

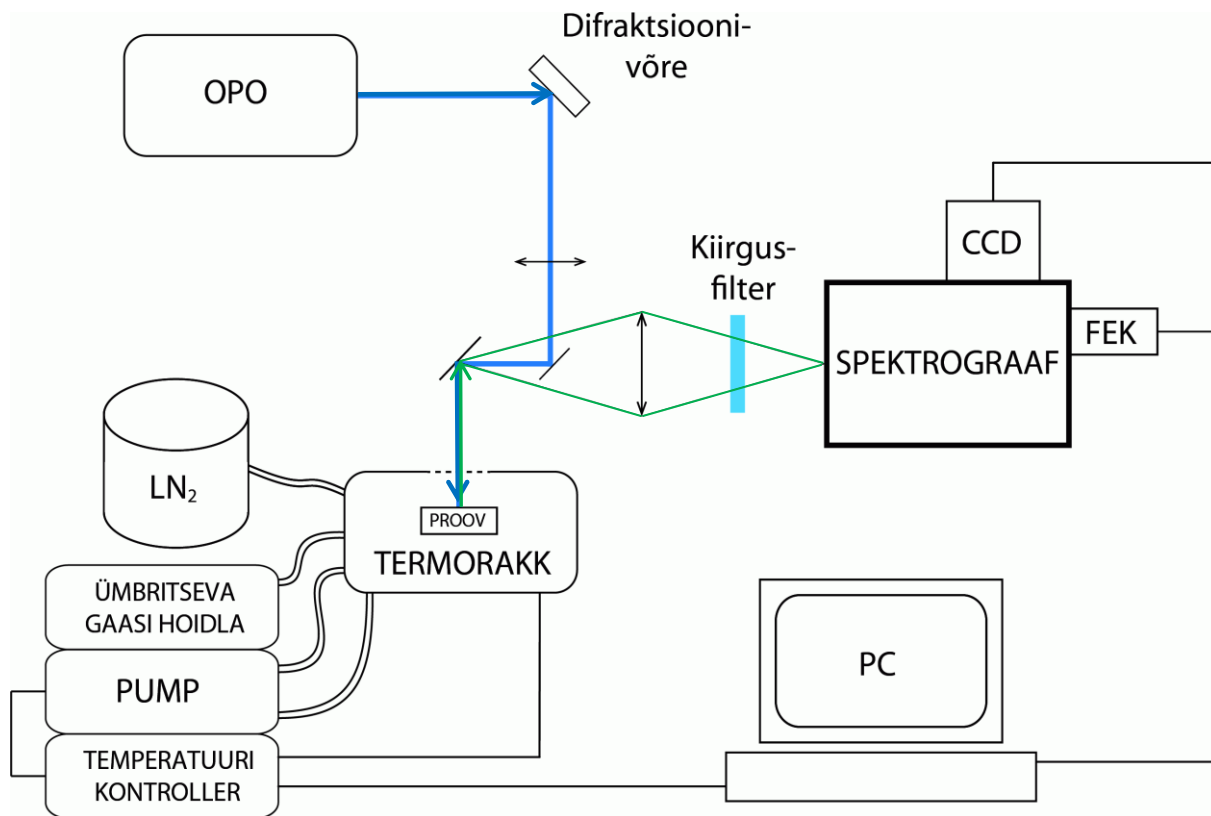
Pulbrite Ramanhajumise spektrid registreeriti Renishaw inVia mikro-Raman spektromeetriga, mille spektraallahutus on 2 cm^{-1} , kasutades ergastamiseks argoon-ioon laseri joont 514 nm ning 50x objektiivi valguse fokuseerimiseks ja hajunud valguse kogumiseks.

Pulbrite fotoluminestsentsi spektrid mõõdeti Fluoromax-4 abil spektrofluorimeetri abil mille ergastusallikaks oli Xe-lamp võimsusega 150W ja detektoriks fotoelektronkordisti footonloendusrežiimis.

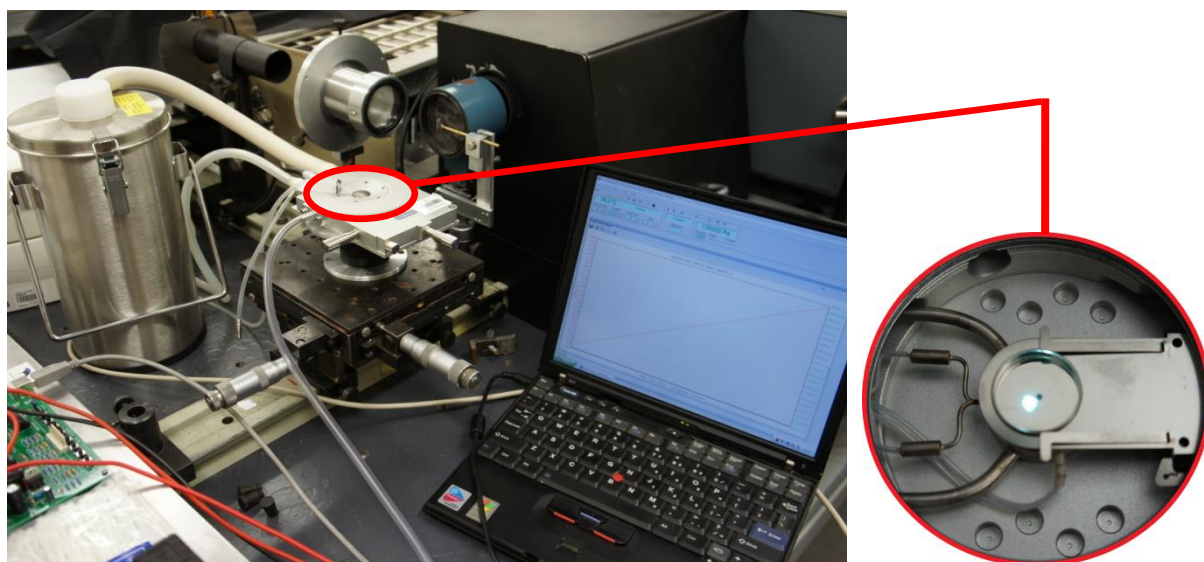
4.2 Termoluminestsentsi ja järelhelenduse mõõtmise katseseade

Valmistatud objektide termoluminestsentsi ja järelhelenduse kvantitatiivseteks uuringuteks koostati originaalne katseseade (joonised 2 ja 3). Ergastamiseks kasutati Ekspla NT340 optilist parameetrilist ostsillaatorit (OPO), millest tulev kiir puhastati parasiitsetest lainepikkustest difraktsioonivõrega ja suunati peeglitega läbi termoraku läbipaistva akna objektile kasutades nn. tagasihajumisgeomeetriat, mille puhul ergastav valguskiir suunatakse objektile samast suunast, kust meid huvitav kiirgus suunatakse analüüsiks spektrograafi. Antud skeemi kasutamine lihtsustab olukorda, kuna elimineerib osaliselt skeemi häälestuse mõjutatavuse objekti täpsest asukohast. Objektidele fokusseeritud kiirgusvõimsuseks oli mõni mW/mm^2 (Joonis 3), millest tulenev luminescentskiirgus juhiti läbi fokuseeriva läätses ja kiirgusfiltri spektrograafi Andor Shamrock 303i sisendpilule. Kiirgusfilter puhastab uuritava luminescentskiirguse OPO-st tulevast ergastuskiirgusest. Spektrograaf oli kiirguste mõõtmiseks varustatud nii fotoelektronkordistiga (FEK) kui ka CCD (*charge-coupled device*) kaameraga, mis võimaldas registreerida spektraallahutusega termoluminestsentsi. Kogu info registreeriti ja töödeldi personaalarvutis. Proovid asusid Linkam THMS350V termorakus. Kui mõõtmiseid viidi läbi allpool toatemperatuuri (kuni -100°C), siis pumbati läbi raku jahutustorude vedela lämmastiku aure, mida madalamal temperatuuril töötati, seda suurem oli volukiirus. Kõrgematel temperatuuridel lülitus sisse ka küttekeha, pumba ja küttekeha töö vahelkorda ja võimsust juhiti läbi temperatuuri kontrolleri arvutiga. Kõik mõõtmised tehti õhu keskkonnas, aga rakk on ka vaakumkindel ja lisaks võimaldab aparatuur ka ümbritseva gaasikeskkonna muutmist kui temast juhtida läbi erinevaid gaase. Kõige tähtsam ja märkismisväärsim aspekt kogu aparatuuri juures on see, et termorakk ei võimaldanud tööd ainult kindlatel temperatuuridel, vaid ka erinevatel konstantsetel temperatuuri muutustel, mis

tegi võimalikuks termoluminestsentsi kõverate mõõtmise (Joonis 9).



Joonis 2. Koostatud katseseadme skeem.



Joonis 3. Katseseade. Monitoril konstantne temperatuuri muutus. Ergastuse all olev pulber.

4.3 Röntgenfluorestsents

Kui materjalile suunata suure energiaga kiirgust, siis võib juhtuda tema aatomite ionisatsioon, mis toimub ühe või rohkema elektroni väljaviskamisel aatomist kui kiirguse energia ületab aatomite ionisatsiooni potentsiaali. Röntgen- ja gammakiired on küllalt suure energiaga, et suruda välja sisemistel orbitaalidel tugevalt seotud elektrone. Elektroni eemaldamine muudab aatomi elektronstruktuuri ebstabiilseks ja kõrgematelt orbitaalidelt „kukuvad“ elektronid madalamale orbitaalile, et täita elektroni lahkumisest tingitud auk. Siirde käigus eraldub footoni kujul energia, mis on võrdne kahe olukorrast osa võtva orbitaali energiatega. Röntgenfluorestsentsiks nimetatakse karakteristiklike sekundaarsete röntgenkiirte emissiooni uuritavalt objektilt, mida pommitatakse kõrge energiaga röntgen- või gammakiirtega.

Antud nähtus on leidnud laialdast kasutust uurimisobjektide keemilise koostise analüüsis. Meetod sobib nii kvantitatiivseks kui ka kvalitatiivseks analüüsiks, kuna elementidel on iseloomulikud kiirgusjooned ja eralduva kiirguse intensiivsus on võrdeline kiirgavate aatomite hulgaga uuritavas objektis [22].

4.4 Hoogenstraateni meetod

Materjalis asuvate elektronlõksude sügavuste määramiseks termoluminestsentsi mõõtmiste kaudu on mitmeid erinevaid meetodikaid. Esimese teoreetilise mudeli esitasid 1941 aastal Randall ja Wilkins, nende teooria järgi on kiirguse intensiivsus I kuumutamise käigus proportsionaalne lõksude kontsentratsiooniga n ja sagedusfaktoriga s , mis näitab elektronide lõksust vabanemise sagedust [6,20].

$$I \propto sn \times e^{\left(-\frac{E_T}{kT}\right)}$$

Selle järgi saadud lõksude sügavuse leidmise valemis on T_m piigi maksimumi asukoht, E_T lõksu sügavus, β kuumutus kiirus ja k Boltzmanni konstant.

$$\frac{\beta E_T}{kT_m^2} = s \times e^{\left(-\frac{E_T}{kT_m}\right)}$$

Selle teooria eelduseks on see, et kõik lõksust vabanenud laengukandjad rekombineeruvad luminestsentsi-tsentris ja taaslõksustumist peetakse tühiseks. Uurides 1948. aastal taaslõksustumise mehhanismi võimalikust töötasid Garlick ja Gibson välja teist järku kineetika

valemi kui nad said mitmete materjalide puhul tundvalt paremaid tulemusi võttes kiirguse intensiivse võrdeliseks n^2 .

$$I \propto sn^2 \times e^{\left(-\frac{E_T}{kT}\right)}$$

Kasutades Randall-Wilkinsi või sellega seotud meetodeid jääme hätta kahe probleemiga. Esiteks ei tea me kineetika järku, mõned piigid lähenduvad paremini esimesele järgule, mõni vajab aga korraliku tulemuse saamiseks teist järku kineetika kasutamist, vaja oleks kasutada üldist mudelit. Teiseks probleemiks on lõksude sügavuses suurt rolli mängiva s suuruse teadmatus, väga tihti on s küll võrreldav võre vibratsioonilise sagedusega, aga on sõltuvuses temperatuuriga ja seetõttu muutub termoluminestsentsi mõõtmiste käigus. Mõlemast probleemist saame mööda kasutades Hoogenstraateni meetodit, mis küll põhineb esimest järku kineetikal, aga kehtib ka üldiste järkude korral seni kuni kineetiline järk püsib konstantsena. Hoogenstraateni meetodi puhul korratakse termoluminestsent mõõtmisi mitmel erineval kuumutus kiirusel β_i [23,24]. Lõksude sügavuse leidmise valemi järgi nihkub piigi asukoht erinevatele temperatuuridele T_{mi} koos temperatuuri kiiruse muutusega. Iga erineva kiiruse jaoks saame kirjutada erineva võrrandi.

$$\frac{\beta_i E_T}{kT_{mi}^2} = s \times e^{\left(-\frac{E_T}{kT_{mi}}\right)}$$

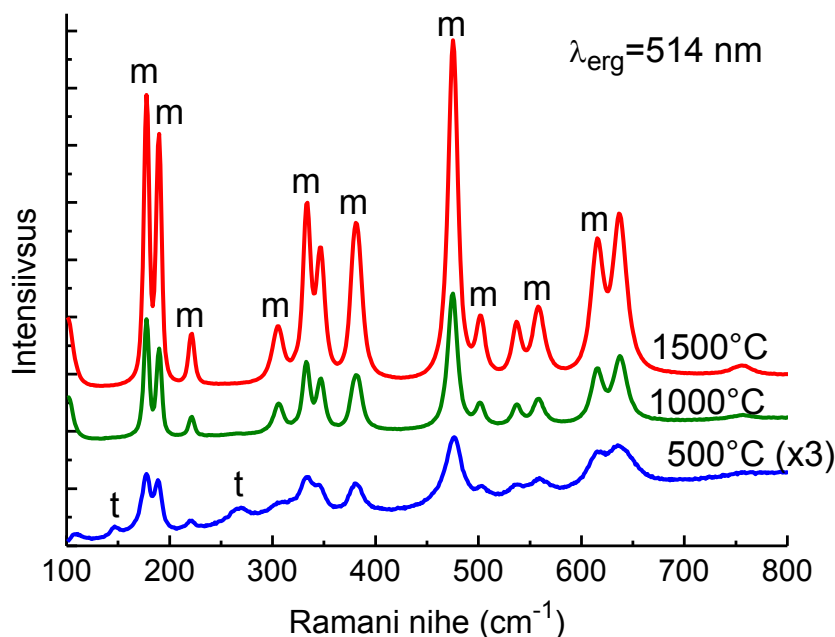
Täielikult saame elimineerida s -i tehes graafiku ordinaatteljega $\ln(T_{mi}^2/\beta_i)$ ja abstsisssteljega $1/T_{mi}$. Saadud katsepunktid lähendatakse sirgega ja antud sirge tõus ongi võrdne lõksu aktivatsiooni energiaga ehk lõksu sügavusega.

5 Tulemused ja analüüs

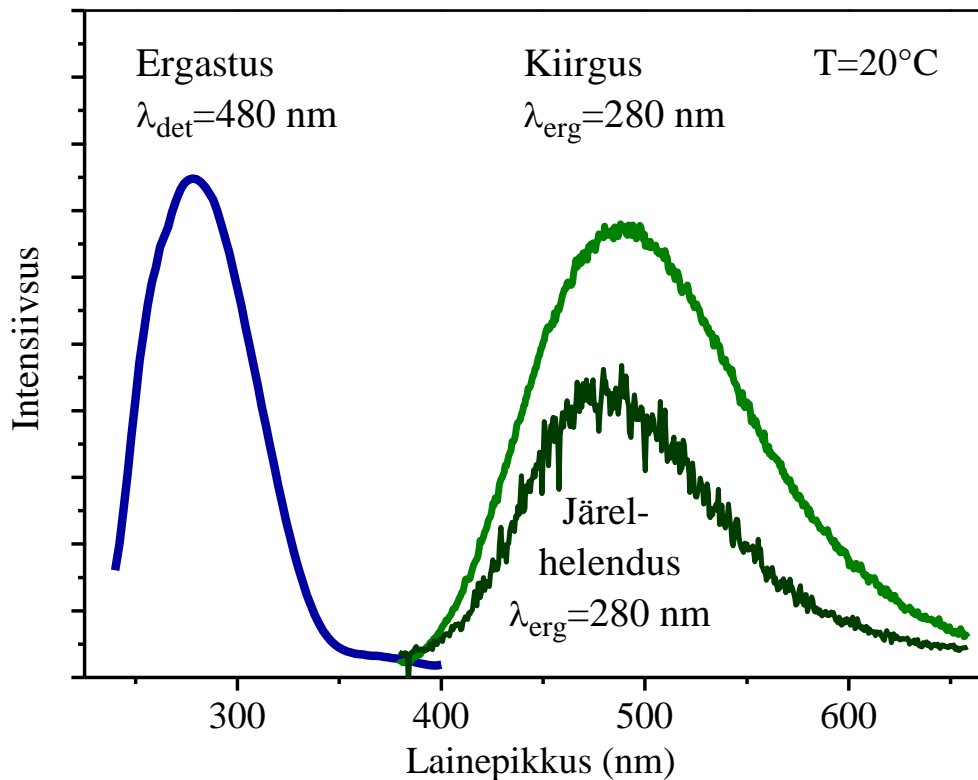
5.1 Katseobjektide karakteriseerimine

Saadud Ramani spektrid näitavad (Joonis 4), et kui lõõmutamis temperatuur on olnud 1000°C või rohkem, siis on pulbrites kujunenud üsna puhas monokliinne struktuur, nagu oli ka oodata. Ainult proovides, mis olid lõõmutatud 500 ja 750°C juures ilmnis tetragonaalset struktuuri ja arvatavasti mitte täielikku kristallisatsiooni, mida näitasid hajumise märgatavalt nõrgem intensiivsus ja taust. XRD (*X-ray diffraction*) analüüs kinnitas eelnevaid tulemusi, 500°C proov koosnes peamiselt tetragonaalsest faasist kristalliitide suurusega ~9 nm ja 1000°C juures lõõmutatud pulbris oli monokliinne faas juba dominantne kristalliitide suurusega 35 nm. Ainult proovides, mis olid lõõmutatud 1000, 1250 ja 1500°C juures ilmnis korralik järelhelenduse efekt.

Fotoluminestsentsi spektrid näitavad, et proovide spektrid on tüüpilise laiaribalise kujuga, ergastusspektri maksimumiga 280 nm ja kiirgusspektri maksimumiga 480 nm (Joonis 5). Proovides, mis olid lõõmutatud 1000, 1250 ja 1500°C juures ilmnis pikaajaline isegi palja silmaga jälgitav järelhelenduse efekt, st pärast ergastuse lõppu objekt kiirgas valgust veel minutite jooksul. Osutus, et järelhelenduse kiirgusspekter jääb samaks (vt joonis 5).



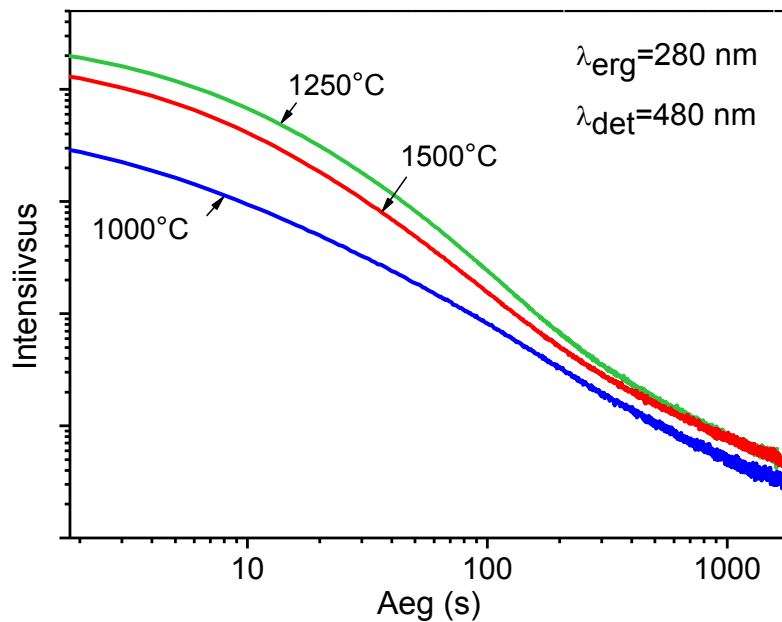
Joonis 4. Erinevatel temperatuuridel lõõmutatud ZrO₂ pulbrite Ramani spektrid (välja arvatud 750 ja 1250°C). Märgitud on monokliinse (m) ja tetragonaalse (t) faasi piigid.



Joonis 5. 1250°C juures lõõmutatud ZrO_2 pulbri ergastus- ja kiirgusspekter.

5.2 ZrO_2 pulbrite järelhelenduse kestvus

Järelhelenduse kvantitatiivseks kirjeldamiseks toatemperatuuril (21°C) mõõdeti fotoelektronkordistiga peale iga objekti kolme minutist kiiritamist 280 nm ergastusega järelhelenduse integraalse intensiivsuse käiku ajas. Kõige intensiivsem esialgne järelhelendus ilmnes pulbril, mis lõõmutatud 1250°C juures (Joonis 6), kuid peale ~500 sekundit on 1250 ja 1500°C proovi kustumised praktiliselt identsed, samas 1000°C püsib terve aja jooksul nõrgem. Kustumisprofiilide üldine kuju on fundamentaalselt erinev igasugusest monoeksponentsiaalsest kustumisest (isegi ka eksponentide summast), mida näitab nende pea lineaarne käitumine topelt logaritmilises skaalas (Joonis 6). See näitab, et me ei saa järelhelendust tingivate lõksudest vabanevate elektronide jaoks kasutada esimest järku kineetika mudelit ja toimub märgatav taaslõksustumine.



Joonis 6. ZrO₂ pulbrite järelhelenduse kestvus.



Joonis 7. ZrO₂ pulber järelhelendumas mõned sekundid peale ergastuse lõppu.

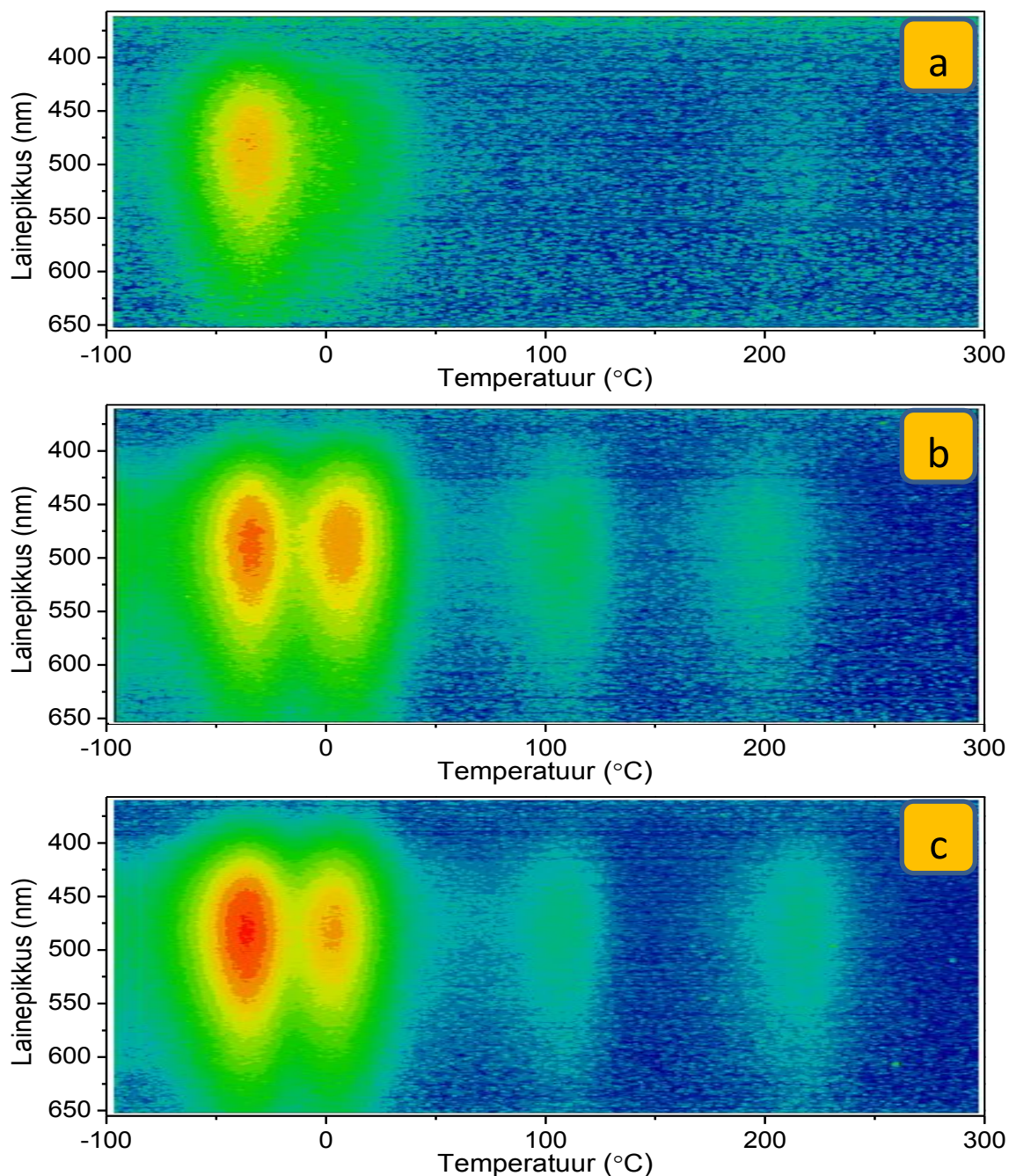


Joonis 8. ZrO₂ pulber järelhelendumas ~10s peale ergastamist.

5.3 Spektraallahutusega termoluminestsents

Enne mõõtmisi viidi läbi elektronlõkse tühjendav protsess 300°C juures, seejärel jahutati termorakk -100°C peale, kus toimus kolme minutiline laadimine 280 nm ergastuse all. Peale seda registreeriti spektraallahutusega termoluminestsentsi pildid (Joonis 9). Kui temperatuuri muutumise kiiruseks oli valitud 20°C/s (mis on tähtis faktor, kuna piikide asukohad sõltuvad sellest tugevalt), siis tõid termoluminestsentsi pildid vahemikus -100 kuni

300°C välja 1000 ja 1250°C juures lõõmutatud proovide jaoks neli piiki maksimumide asukohtadega -35, 5, 110 ja 220°C (Joonis 9a, joonis 9c). 1250°C proov ühtib kolme esimese piigi puhul teiste pulbritega, aga viimane on märgatavalt nihkes ja asub 205°C peal (Joonis 9b). Vaadeldavas temperatuuride vahemikus ei toimu mingit spektraalset muutust, millest võime järeldada, et pulbrite kiirguse põhjustab ainult üks kindel luminesentsi tseenter.

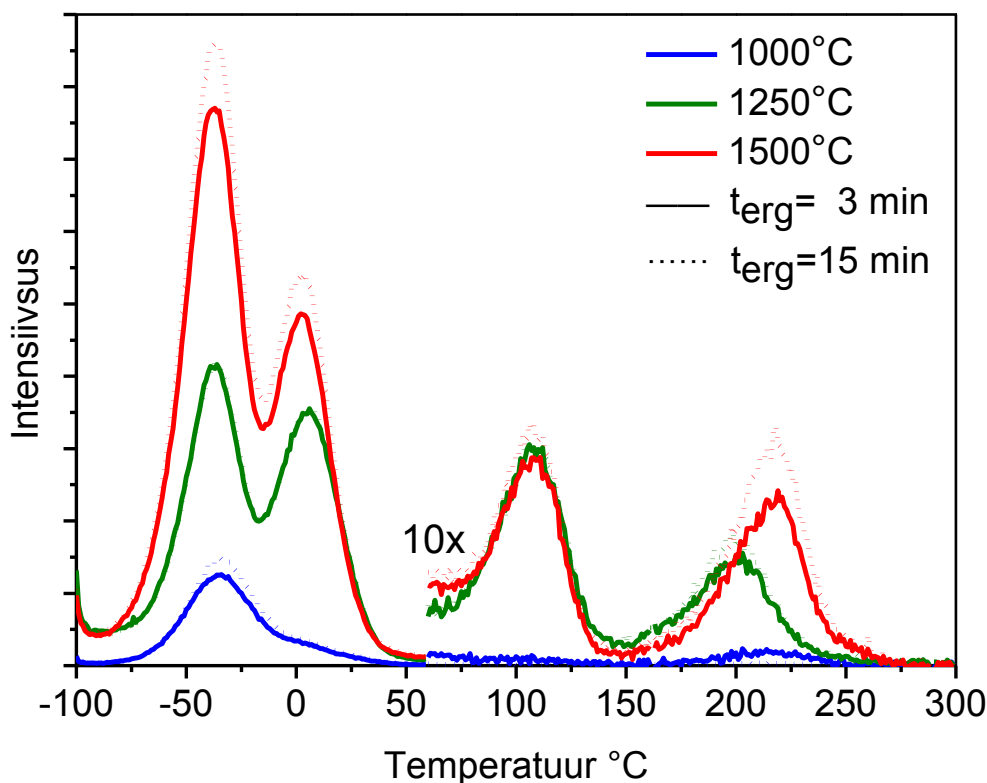


Joonis 9. Spektraallahutusega termoluminesentsents eri lõõmutus temperatuuriga pulbrite jaoks. a) 1000°C, b) 1250°C ja c) 1500°C. Piltidele rakendati gamma teisendust kõrgtemperatuursete piikide paremaks nähtavuseks ($I = \sqrt[4]{I_0}$).

5.4 ZrO₂ pulbrite termoluminestsentsi kõverad

Enne kõiki mõõtmisi viidi läbi elektronlõkse tühjendav protsess 300°C juures, seejärel jahutati termorakk -100°C peale, kus toimus kolme või viieteist minutiline laadimine 280 nm ergastuse all, temperatuuri muutumise kiiruseks oli 20°C/s.

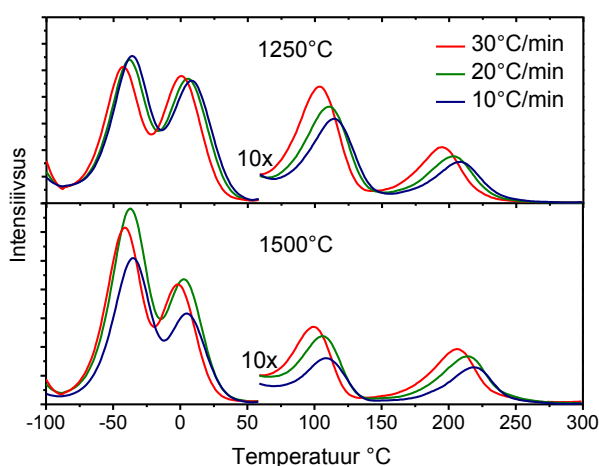
Kaks madalatemperatuurset piiki kasvavad süstemaatiliselt koos uuritavale proovile rakendatud lõõmutustemperatuuri tõusuga (Joonis 10), aga 110°C piik jääb 1250 ja 1500°C juures lõõmutatud proovi puhul pea identseks. See tähelepanek korreleerub nende pulbrite järelhelenduste kustumiste identsete sabadega (Joonis 6) ja tõestab, et just sellele piigile vastav elektronlõks on vastutav toatemperatuuril ilmneva järelhelenduse aeglase kustumise eest. Kõik 1000°C juures töödeldud proovi piigid jäävad teistele märgatavalt alla. Kui pikendati märgatavalt laadimise aega, kolmelt minutilt viieteistkümnele, siis erilist kiirguse intensiivsuse kasvu ei registreeritud, 1250°C proov jäi praktiliselt muutumatuks (Joonis 10), siis võib väita, et antud eksperimentide tingimustes on 3 minutit küllaldane aeg, et lõksud korralikult laetud saaks. Kui laadimiseks kasutati tsoon-tsoon ergastamist (210 nm), siis pulbrite termoluminestsentsi kõverad säilitasid samad profiilid, mis joonisel 10.



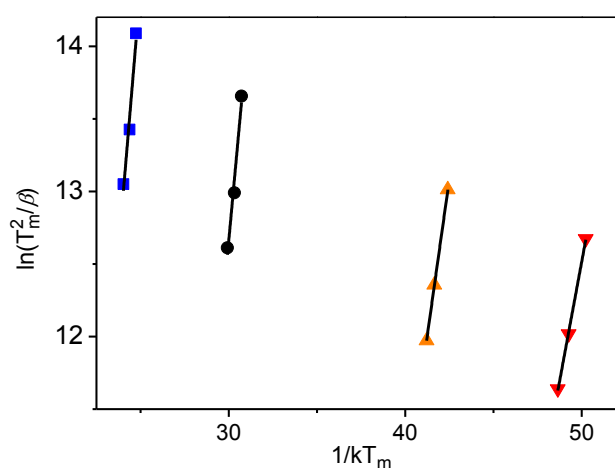
Joonis 10. ZrO₂ pulbrite termoluminestsentsi kõverad peale 3 või 15 minutulist laadimist valgusega 280 nm.

5.5 Lõksude sügavuste määramine

Lõksude aktivisatsiooni energiatega leidmiseks kasutati Hoogenstraateni meetodit [6,20,23,24]. Selleks oli vaja esmalt mõõta termoluminestsentsi kõverad erinevatel temperatuuri muutuse kiirustel ja seejärel sealt välja lugeda piikide maksimumide asukohad (Joonis 11). Nende abil sai konstrueerida Hoogenstraateni graafikud (Joonis 12), mille tõusud annavad meile lõksude sügavused (Tabel 1). Ümardades vea piirides (erinevate sirgete standardmääramatused 0.02-0.2 eV) saame kolme esimese lõksu aktivisatsiooni energiatega 0.65, 0,9 ja 1,35 eV, aga kuna neljanda lõksu sügavused on märgatavalt erinevad, nagu oli ka oodata märgatavast omavahelisest nihkest (Joonis 10), siis tundub, et saadud aktivisatsiooni energiad kirjeldavad kahte erinevat lõksu. DFT (Density Functional Theory) arvutused ennustavad HfO_2 -s, mis on struktuurilt ZrO_2 -ga väga sarnane, negatiivselt laetud hapniku vakantside aktivisatsiooni energiatega 0.56 ja 0.76 eV [25]. See võib seletada meie poolt arvatud madalamate lõksude päritolu, aga sügavamad lõksud ei paista olevat vastavuses ühegi lihtsa hapniku vakantsiga, mis tähendab, et nende tekke põhjusi tuleb veel mujalt otsida. Lõksude sügavusi on ka arvatud arvuti programmiga üldise kineetika mudeli järgi termoluminestsentsi kõvera dekonvolutsiooni teel (Tabel 2). Nagu näha annab Hoogenstraateni meetod tunduvalt usutavamad tulemused kui viidatud programm [26], kuna selle järgi on IV lõksu sügavused eri pulbritel suuruselt isegi lähedasemad kui I ja II, mis on ilmselgelt väär.



Joonis 11. Termoluminestsentsi kõverad erinevatel kuumutus kiirustel.



Joonis 12. Hoogenstraateni graafik 1250°C juures lõõmutatud proovi jaoks.

Tabel 1. Hoogenstraateni meetodiga saadud lõksude sügavused.

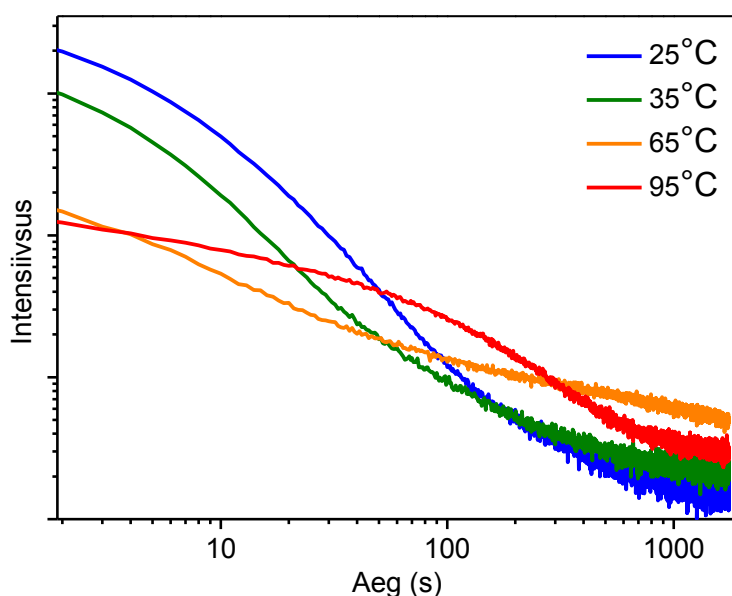
| | I | II | III | IV |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| 1250°C | 0.66 eV | 0.93 eV | 1.32 eV | 1.45 eV |
| 1500°C | 0.67 eV | 0.88 eV | 1.37 eV | 1.65 eV |

Tabel 2. Termoluminestsentsi kõvera dekonvolutsiooni teel saadud lõksude sügavused.

| | I | II | III | IV |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| 1250°C | 0.36 eV | 0.70 eV | 0.93 eV | 1.20 eV |
| 1500°C | 0.47 eV | 0.82 eV | 0.91 eV | 1.23 eV |

5.6 Järelhelenduse kustumise sõltuvus töötemperatuurist

Teades nüüd, et meil on kindlate aktivatsiooni energiatega lõksud, saime vaadata, kuidas muutub järelhelenduse kustumise profiil olenevalt sellest, millises seisundis me energeetiliselt mingi lõksuga võrreldes olime ehk järelhelenduse sõltuvust ümbritseva keskkonna temperatuurist. Uurides toatemperatuuril pikka järelhelendust põhjutava lõksu (1.35 eV) ümbrust (Joonis 13), siis näeme, et kõige stabiilsema kustumise saame 65°C juures oleva ümbruskeskkonna jaoks, 1000 s jooksul väheneb intensiivsus vaid ligikaudu 10 korda, kui minna kõrgemale temperatuurile (95°C), siis töötab lõks alguses veelgi stabiilsemalt, aga kiire kukkumine saabub varem ja sügavuselt järgmise lõksu tühjenemine hakkab selgelt eristuma. Veel kõrgematele temperatuuridele minnes hakkas joonisel 13 toodud areng ennast kordama, kuna jõuti üha lähemale juba järgmisele lõksule, erinevuseks vaid väiksem intensiivsus, mida oli ka termoluminestsentsi kõverate piike vaadates oli oodata (Joonis 10). Kui me oleksime võimelised lõksusügavuste kindlaks disainimiseks, siis saaksime optimeerida kindla järelhelenduse omadustega materjali, näiteks biomarkerite jaoks inimeste uurimiseks oleks vastuvõetav stabiilne, ligikaudu 10 minuti pikkune, kustumine kehatemperatuuril (~35°C) [2].

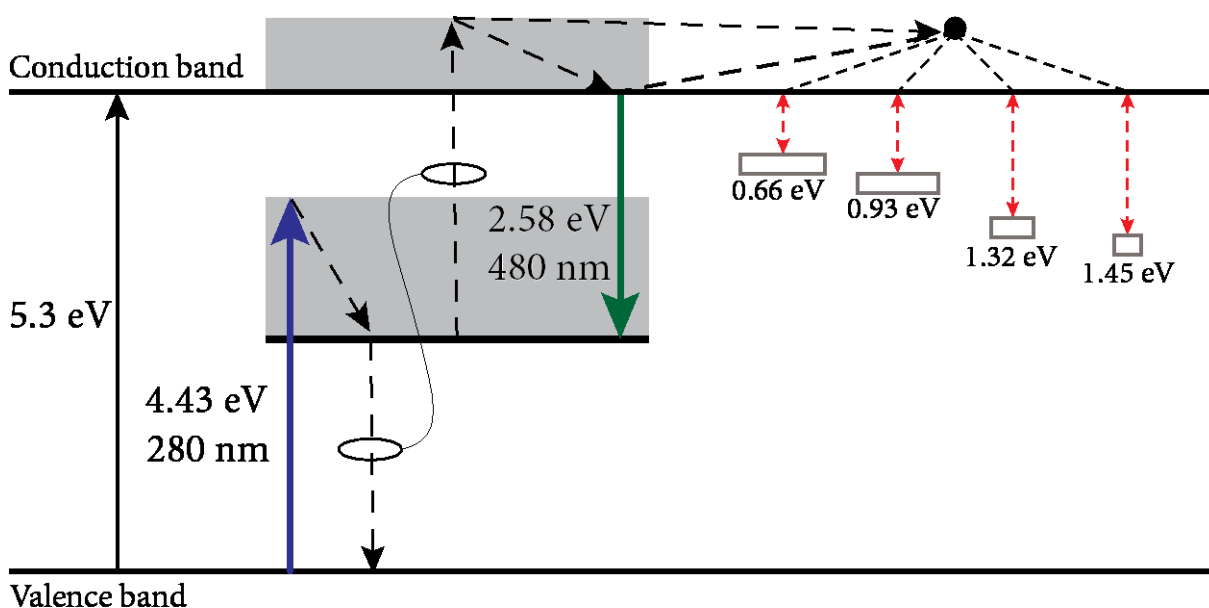


Joonis 13. 1250°C juures lõõmutatud pulbri järelhelendused erinevatel ümbritseva keskkonna temperatuuridel peale 3 minutilist laadimist 280 nm ergastusega.

6 Võimalikud kiirgustsentrivid ja järelhelenduse mehhanism

6.1 Kiirgustsenter vakants?

ZrO₂ luminesentsenti tsentriteks peetakse, kas sisemisi defekte (hapniku vakantsid) või ebapuhtusest tingitud Ti³⁺ lisandeid. Vaatleme esimest juhtu Ergastamine ZrO₂-s 280 nm vastab elektroni tõstmisele valentstsoonist defektidest põhjustatud tsooni, kus defektideks on suurima tõenäosusega hapniku vakantsid [18]. Sellele järgnev rekombinatsioon tingib defekti ergastumise, elektroni delokalisatsioon on võimalik tänu defekti lõksustunud oleku ja juhtivus tsooni kattumise tõttu (Joonis 14). Järelhelendavaks kiirgustsentrivid oleks sel juhul sama hapniku vakants, mis saab nüüd oma ergastuse lõksudest vabanenud elektronidelt.

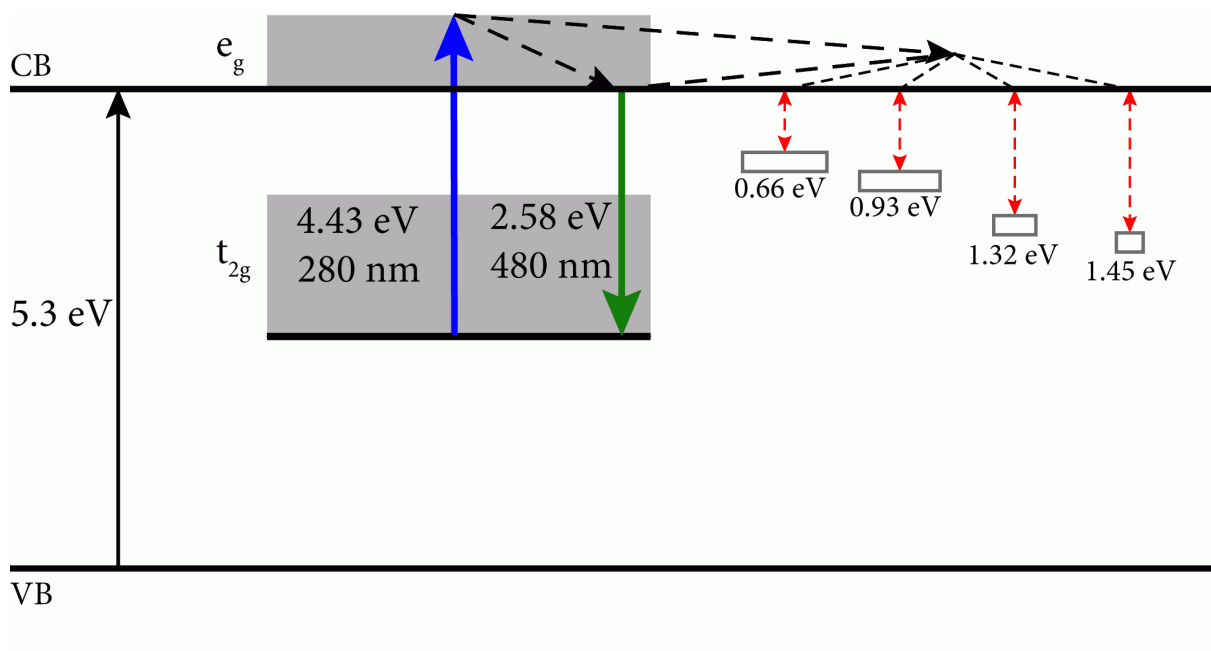


Joonis 14. Järelhelenduse skeem kui kiirgustsentrivid on hapniku vakants.

6.2 Kiirgustsentrivid Ti³⁺?

Et teada saada kui palju meie proovides vältimatut titaani on valmistasime vurrkatmise meetodil samadest lähtematerjalidest, millest eelnevalt olid uuritavad pulbridki tehtud ~500 nm paksuse kile, mis lõõmutati sarnaselt pulbritele 2 tundi 1000°C juures, mõõtsime Ramani spektri, mis langes kokku pulbri omaga ja viisime seejärel läbi XRF uuringud. Siinkohal tuleb mainida, et ka valmistatud kilel ilmnes järelhelenduse efekt. XRF aparaadiga Rigaku ZSX 400 registreerisime Ti K α joont ZrO₂ kiles. Võrdluseks kasutasime aatomkihtsadestamise teel

kasvatatud puhas 0.5 nm paksusega TiO₂ kilet. Nendes katsetes mõõdetud ja summeeritud piikide intensiivsuste võrdluste kaudu jõudsime tulemuseni, et meie materjalides on maksimaalselt ~0.034% titaani. Võime konstrueerida oletusliku järelhelenduse skeemi, mis toimib algul toodud põhimõttelise skeemi sarnaselt (Joonis 1), kuid kus on luminesentsi tsentriks Ti³⁺, mille elektronid ergastatakse tripletsest olekust singletsesse (Joonis 15).



Joonis 15. Järelhelenduse oletuslik skeem, kui kiirgustsentriks Ti³⁺.

Seda skeemi toetavad tööd [1,9 ja 17], vakantskiirguritel põhinevat aga tööd [8,16,18 ja 19]. Kumb skeem realiseerub meie uuritavates ainetes, vajab edasist tööd, selle väljaselgitamine avab ka tee sihipäraseks ZrO₂-l baseeruva järelhelenduva materjali disainiks.

7 Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli selgitada ZrO_2 perspektiiv järelhelenduva materjalina. Selle eesmärgi saavutamiseks tuli koostada originaalne termoluminestsentsi mõõteseade, mille abil oleks võimalik kindlaks teha: erinevate luminescentsi tsentrite arv, elektronlõksude sisaldus sõltuvana lõõmutustemperatuurist, lõksude sügavused ja lõksude seos järelhelendusega.

- Registreerides laiendatud temperatuuride vahemikes spektraallahutusega termoluminestsentsid veendusime, et monokliinsed ZrO_2 nanopulbrid sisaldavad ainult ühte kindlat luminescentsitsentrit.
- XRF mõõtmiste kaudu leidsime, et meie proovides esineb väike, kuid mittetühine kogus titaani (~0.034%) ja ei saa täielikult välistada, et Ti^{3+} on luminescentsitsentriks.
- Saime teada, et kõrgemate lõõmutustemperatuuridega suudame tekitada rohkem elektronlõkse ja muuta sügavaima lõksu energeetilist väärtust.
- Tuvastati viis lõksu aktivisatsioonienegiatega 0.65, 0.9, 1.35, 1.45 ja 1.65 eV.
- Kusjuures 1.35 eV lõks põhjustab toatemperatuuril pikka järelhelendust.
- Leiti, et teatud töötemperatuuridel (65 ja 95°C) on ZrO_2 nanopulbritel küllaltki stabiilsed ja aeglase kustumisega järelhelendused kestusega kuni 20 minutit.
- Järeldasime, et ZrO_2 on tõepoolest paljulubav pika järelhelendusega materjal edasisteks modifitseerimisteks ja uuringuteks.

8 Edasised plaanid

- Saavutada väga pika (tundides) järelhelendusega materjal.
- Selgitada üheselt luminesentsitsentri olemus.
- Täielikult aru saada pikka helendust tingivate sügavate lõksude algupärast.
- Modifitseerida materjalide sünteesiprotsessi, et suurendada kasulike lõksude osakaalu, mis põhjustavad pikka järelhelendust.

9 Summary

Afterglow and thermoluminescence of ZrO₂ nanopowders

The aim of this work was clarify the perspective of ZrO₂ as a long afterglow material. To achieve this goal we had to set up an original thermoluminescence measuring equipment, which would be able to determine: the number of different luminescence centers, the dependence of electron trap concentration on the annealing treatment, the depths of the traps and their relations to the afterglow.

- Wavelength-resolved thermoluminescence in an extended temperature range revealed that *m*-ZrO₂ nanopowders contain a single prevalent luminescence centre.
- XRF measurements showed that there was a small, but non-negligible amount of titanium (0.034%) in our samples and that we can't rule out the possibility that Ti³⁺ is the luminescence centre.
- It was established that amount of electron traps is increased and the depth of the deepest trap is changed by increasing the annealing temperature.
- Five traps with activation energies 0.65, 0.9, 1.35, 1.45 and 1.65 eV were found.
- The 1.35 eV trap was correlated with the long afterglow at room temperature.
- It was found that at certain surrounding temperatures (65 and 95°C) ZrO₂ nanopowders have quite stable and slow decay of afterglow up to 20 minutes.
- The ZrO₂ occurred to be a promising afterglow material for future modifications and research.

10 Tänuavaldused

Täna väga oma juhendajaid Ilmo Sildost ja Valter Kiiska nende nõuannete ja suure abi eest. Samuti täna väga Kathriin Utti proovide valmistamise eest. Täna Arne Kasikovi, Peeter Ristlaidi ning Aivar Tarret XRF ja Hugo Mändarit XRD mõõtmiste läbiviimise eest.

11 Kasutatud kirjandus

1. José M. Carvalho, Lucas C. V. Rodrigues, Jorma Hölsä, Mika Lastusaari, Luiz A. O. Nunes, Maria C. F. C. Felinto, Oscar L. Malta and Hermi F. Brito, „Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 “, *Optical Materials Express*, (2012), Vol. 2, p. 331-340
2. Thomas Maldiney, Daniel Scherman, and Cyrille Richard, „Persistent Luminescence Nanoparticles for Diagnostics and Imaging“, *Journal of the American Chemical Society*, (2012), Vol. 2
3. Hermi F. Brito, Jorma Hölsä, Högne Jungner, Taneli Laamanen, Mika Lastusaari, Marja Malkamäki and Lucas C.V. Rodrigues, „Persistent luminescence fading in $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, R^{3+}$ materials: a thermoluminescence study“, *Optical Materials Express*, (2012), Vol. 2, p. 371-381
4. Yan Conga, Bin Lia, Bingfu Lei, Wenlian Li, „Long lasting phosphorescent properties of Ti doped ZrO_2 “, *Journal of Luminescence*, (2007), Vol. 162, p. 822-826
5. B.P. Chandra, „Persistent mechanoluminescence induced by elastic deformation of $ZrO_2:Ti$ phosphors“, *Journal of Luminescence*, (2010), Vol. 130, p. 2218-2222
6. Koen Van den Eeckhout, Philippe F. Smet and Dirk Poelman, „Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review“, *Materials*, (2010), Vol. 3, p. 2536-2566
7. Cuimiao Zhang and J. Lin, „Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications“, *Chemical Society Reviews*, (2012), Vol. 41, p. 7938–61
8. Cuikun Lin, Cuimiao Zhang, and Jun Lin, „Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO_2 Powders Prepared via the Pechini-type Sol-Gel Process“, *The Journal of Physical Chemistry*, (2007), Vol. 111, p. 3300-3307

9. Zhilong Wang, Jiachi Zhang, Guisen Zheng, Yongqi Liu, Yali Zhao, „The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic ZrO₂ by annealing“, *Journal of Luminescence*, (2012), Vol. 132, p. 2817-2821
10. Shang-Chou Chang and Ching-Shen Su, “Relationship between ultraviolet radiation induced thermoluminescence and crystalline structure of ZrO₂“, *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, (1993), Vol. 127, p. 207-213
11. A. G. Evans, R. M. Cannon, „Toughening of brittle solids by martensitic transformations“, *Acta Metallurgica*, (1986), Vol. 34, p. 761–800
12. X. Q. Cao, „Ceramic materials for thermal barrier coatings“, *Journal of the European Ceramic Society*, (2004), Vol. 24
13. Michele Bianchi, Alessandro Russo, Nicola Lopomo, Marco Boi, Maria Cristina Maltarello, Simone Sprio, Matteo Baracchiab and Maurilio Marcacciab, „Pulsed plasma deposition of zirconia thin films on UHMWPE: proof of concept of a novel approach for joint prosthetic implants“, *Journal of Materials Chemistry B*, (2013), Vol.1, p. 310-318
14. Larsson, Christel, „Zirconium dioxide based dental restorations. Studies on clinical performance and fracture behaviour“, *Swedish dental journal*, (2011), Issue 213, p. 9-84
15. http://www.alibaba.com/showroom/zirconium-dioxide-price_2.html, viimati uuendatud 25.05.2013
16. K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, „Intrinsic defect related luminescence in ZrO₂“, *Journal of Luminescence*, (2011), Vol. 131, p. 2058-2062
17. Yan Cong, Bin Li, Xiao-jun Wang, Bingfu Lei and Wenlian Li, „Synthesis and optical property studies of nanocrystalline ZrO₂:Ti long-lasting phosphors“, *Journal of The Electrochemical Society*, (2008), Vol. 155, p. 195-198

18. Valter Kiisk, Sven Lange, Kathriin Utt, Tanel Tätte, Hugo Mändar, Ilmo Sildos, „Photoluminescence of sol–gel-prepared hafnia“, *Physica B*, (2010), Vol. 405, p. 758-762
19. Yan Cong, Bin Li, Shumei Yue, and Di Fan , „Effect of Oxygen Vacancy on Phase Transition and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline Zirconia Synthesized by the One-Pot Reaction“, *The Journal of Physical Chemistry* , (2009), Vol. 113, p. 13974-13978
20. S. W. S McKeever, *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, 1988, p.90-95
21. Don Lancaster, *Thermoluminescence Theory & Applications*, Electronics World, 1969, p. 43-46
22. Peter Brouwer, *Theory of XRF: Getting acquainted with the principals*, PANalytical B.V, 2010, p. 7-10
23. Koen Van den Eeckhout, Adrie J. J. Bos, Dirk Poelman and Philippe F. Smet, „Revealing trap depth distributions in persistent phosphors“, *Physical Review B*, (2013), Vol. 87, 45126
24. Z. X. Shen, B. Mauz and A. Lang, „Source-trap characterization of thermally transferred OSL in quartz“, *Journal Of Physics D-Applied Physics*, (2011), Vol. 44, 295405
25. D. Muñoz Ramo, J. L. Gavartin, and A. L. Shluger, „Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO₂ calculated with periodic and embedded cluster density functional theory“, *Physical Review B*, (2007), Vol. 75, 205336
26. K. S. Chung , H. S. Choe, J. I. Lee, J. L. Kim and S. Y. Chang, „ A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves“, *Radiation Protection Dosimetry*, (2005), Vol. 115, p. 345-349

12 Lisad

Antud töö tulemused on esitatud konverentsil FM&NT 2013 posterettekandena (lisa 1) ja suunatud edasi trükki.

INTRODUCTION

Phosphors with persistent photoluminescence (PL) are potentially important components of sustainable energetics. Moreover, nanoparticles with persistent afterglow can be used as fluorescent biolabels for *in-vivo* medical research [1] or for various displays and signing applications in dark environments [2]. Wide-gap oxides ZrO₂ and HfO₂ with low phonon frequencies are perspective matrices for optical doping. Nanomaterials of these oxides have revealed a PL with afterglow in the time frame of hundreds of seconds [3].

Aim of the work is to find more accurate depths and distributions of electron traps in monoclinic ZrO₂ in extended temperature range depending on the annealing temperature and the relation to afterglow. Wavelength-resolved thermoluminescence (TL) was measured to test for the number of luminescence centers.

SAMPLES AND EXPERIMENTAL

ZrO₂ nanopowders were prepared by sol-gel technique based on fast hydrolysis and polymerisation of zirconium(IV)butoxide. The samples were then annealed at 1000, 1250 and 1500°C for 2 hours.

PL emission and excitation spectra were recorded with Fluoromax 4. TL spectra were measured by combined heating/cooling stage and a spectrometer with CCD and PMT while tunable pulsed OPO light source was used for excitation.

RESULTS

Wavelength-resolved TL (Fig. 1) shows that the PL of ZrO₂ retains its spectral shape with maximum at 480 nm over the temperature range of -100 to 300°C revealing two stronger glow peaks below and two weaker glow peaks above room temperature.

According to TL glow curves (Fig. 2) the amounts of all four glow peaks generally strongly increase with the rise of annealing temperature. However, there is practically no change in the 110°C glow peak when comparing the 1250 and the 1500°C samples. The location of the highest temperature glow peak of the 1250°C sample shifts to lower temperature compared to the other samples. When extending the charging time from 3 min to 15 min, the intensity of glow peaks increases only slightly.

The afterglow decay curves (Fig.3) indicate that the 1000°C sample has the weakest afterglow whereas the 1250°C sample shows the slowest initial decay and the strongest afterglow.

In order to obtain more accurate estimates for the trap depths, we used Hoogenstraaten method [4], which relates the TL peak temperature shifts and heating rates (Fig. 4). The slope of the line fitted to data points, $\ln(T_m/\beta)$ versus $1/(kT_m)$, reveals the activation energies of the traps as follows: I-0.66 eV, II-0.93 eV, III-1.32 eV, IV-1.45 eV for the 1250°C sample and I-0.67 eV, II-0.88 eV, III-1.37 eV, IV-1.65 eV for the 1500°C sample.

SUMMARY & CONCLUSIONS

1. Wavelength-resolved TL reveals that single luminescence center is responsible for the emission over the temperature range of -100 to 300°C.
2. Higher annealing temperatures increased the number of electron traps immensely and slightly changed their depth.
3. Strong afterglow is mainly due to the 110°C TL peak. It is possible that the 5°C peaks contribute to the initial decay of the afterglow. Since 1250°C TL glow peaks are equal (III) or weaker (I,II,IV) than for the 1500°C sample, the difference in afterglow must come from the peak locations.
4. It was also possible to obtain satisfactory glow curve fitting with general order kinetics (not shown) by assuming the trap depths provided by Hoogenstraaten method [5]. It can be concluded that there is no substantial dispersion of trap depths.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was carried out with the financial support of Estonian Science Foundation (Grant 8699) and European Regional Development Fund (Center of Excellences „Mesosystems: Theory and applications“. TK114)

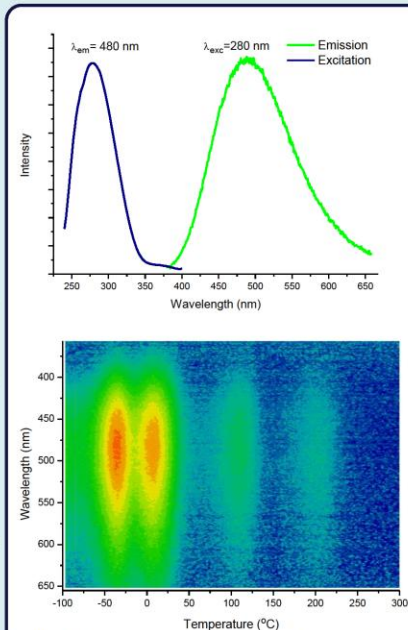


Figure 1. Upper panel: Excitation and emission spectra of ZrO₂ at room temperature. Lower panel: wavelength-resolved (TL) glow curve of sample annealed at 1250°C after charging at 4.43 eV for 3 minutes. For better visibility of the emission caused by the deeper traps, a gamma correction has been applied to the image.

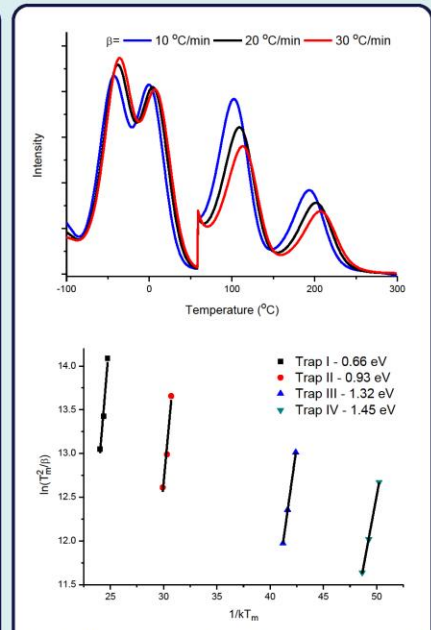


Figure 4. Upper panel: Effect of heating rate on TL glow curve of ZrO₂ annealed at 1250°C. Right half of the graph is multiplied by 10 for better visibility. Lower panel: Hoogenstraaten plots for different traps in sample which was annealed at 1250°C. Lines were linearly fitted to the data.

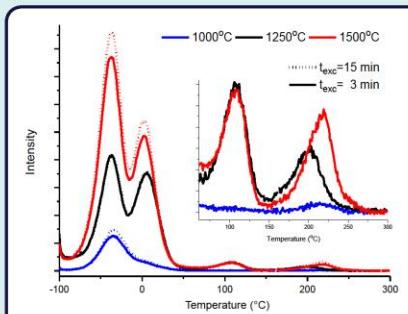


Figure 2. The TL glow curves of ZrO₂ nanopowders after charging at 4.43 eV for 3 and 15 minutes. Inset shows magnified deeper traps.

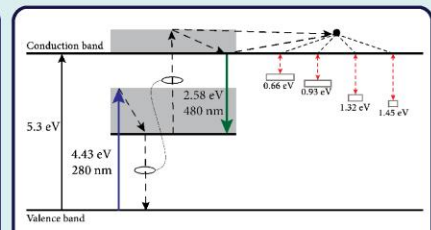


Figure 5. Proposed PL and its afterglow mechanism for studied ZrO₂ (energies shown for the sample annealed at 1250°C). Excitation at 280 nm corresponds to promoting an electron from valence band to the defect level (most probably an oxygen vacancy). Subsequent recombination leads to the excitation of the defect. Delocalization of electron takes place due to an overlapping of the excited level with the conduction band [6].

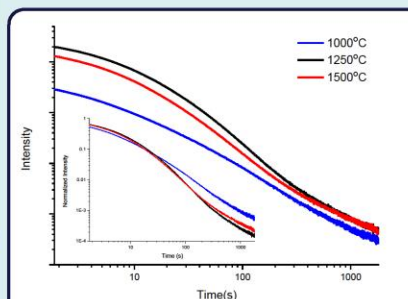


Figure 3. The afterglow decay curves of the non-doped ZrO₂ materials at room temperature after charging at 4.43 eV for 3 minutes. Intensities are measured at spectra maximum of emission band (480 nm).

REFERENCES

1. Le Masne de Chermont, Q. Chanéac, C. Seguin, J. Pellé, F. Maltrejean, S. Jolivet, J.P. Gourier, D. Bessodes, M. Scherman, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **104**, (2007), 9266–9271
2. Hermi F. Brito, Jorma Hölsä, Högne Jungner, Taneli Laamanen, Mika Lastusaari, Marja Malkamäki and Lucas C.V. Rodrigues, *Optical Materials Express*, **2**, (2012), 287–293
3. José M. Carvalho, Lucas C. V. Rodrigues, Jorma Hölsä, Mika Lastusaari, uiz A. O. Nunes, Maria C. F. C. Felinto, Oscar L. Malta, and Hermi F. Brito, *Optical Materials Express*, **2**, (2012), 331–340
4. S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, 1988, 90-95
5. K.S. Chung, H.S. Choe, J. Lee, J.L. Kim, S.Y. Chang, *Radiation Protection Dosimetry*, **115**, (2005), 345–349
6. Valter Kiisk, Sven Lange, Kathriin Utt, Taneli Tatté, Hugo Mandar, Ilmo Sildos, *Physica B*, **405**, (2010), 758–762

13 Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Laurits Puust

sünnikuupäev: 10. August 1990

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „ZrO₂ nanopulbrite järelhelendus ja termoluminestsents“, mille juhendajad on Ilmo Sildos ja Valter Kiisk
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartu **27.05.2013**