

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Materjaliteaduse Instituut

ARGO LUKNER

**LISANDIKIIRGUSE HAPNIKUTUNDLIKKUSE  
MEHHANISM TITAANDIOKSIIDIS**

Magistritöö  
Tahkisefüüsika erialal

Juhendajad: TÜ FI LSL juhataja, PhD Ilmo Sildos  
TÜ FI teadur, PhD Valter Kiisk

Tartu 2007

## SISUKORD

<b>SISSEJUHATUS</b> .....	<b>3</b>
<b>1 METALLOKSIIDID GAASIDE SENSORINA</b> .....	<b>4</b>
1.1 MATERJALI OMADUSED, MIS MÕJUTAVAD PINNAPROTSESSE.....	4
<i>Elementide elektronstruktuur</i> .....	4
<i>Adsorptsiooni ja desorptsiooni kineetika ning oksiidide katalüütiline aktiivsus</i> ...	5
1.2 MATERJALI ÜLDISTE FÜSIKALISTE OMADUSTE MÕJU GAASISENSOORIKAS .....	5
<i>Tsoonstruktuur ja elektrijuhtivus</i> .....	5
<i>Materjalisesed difusiooniprotsessid</i> .....	6
1.3 METALLOKSIIDIDE SPETSIFIILISED OMADUSED SENSORRAKENDUSTEL .....	8
<b>2 Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> NANOMATERJALIDE VALMISTAMISEST JA</b> <b>KARAKTERISEERIMISEST</b> .....	<b>10</b>
2.1 UURITAVAD OBJEKTID JA NENDE VALMISTAMISE METOODIKA.....	10
2.2 SM <sup>3+</sup> :TiO <sub>2</sub> PULBRITE VALMISTAMISJÄRGNE KARAKTERISEERIMINE JA	
OPTIMISEERIMINE PARANDAMAKS MATERJALI HAPNIKUTUNDLIKKUST .....	11
<i>Varieeritavad parameetrid</i> .....	11
<i>Temperatuuri ja Sm<sup>3+</sup> iooni kontsentratsiooni mõju fotoluminestsentsile</i> .....	12
<i>XPS analüüs</i> .....	14
<i>Ramanspektrite analüüs</i> .....	15
<i>Kuivatusrežiimi mõju Sm-i fotoluminestsentsi struktuurile</i> .....	16
<i>Varieeritud parameetrite tulemuslikkus materjali hapnikutundlikkusele</i> .....	18
<b>3 Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> NANOSTRUKTUURSETE MATERJALIDE</b> <b>HAPNIKUTUNDLIKKUSE UURIMINE</b> .....	<b>21</b>
<b>EKSPERIMENTAALSED TULEMUSED</b> .....	<b>21</b>
3.1 FOTOLUMINESTSENTESI JA SENSORMÕÕTMISTE EKSPERIMENDITEHNIKA .....	21
3.2 AEGLAHUTUSEGA SENSORMÕÕTMISED SM <sup>3+</sup> :TiO <sub>2</sub> PULBRITEL.....	23
<i>Sm<sup>3+</sup> iooni fotoluminestsentsi kineetika hapnikus, õhus ja vaakumis</i> .....	23
<i>Sensorefekt kustumiskineetika eriosades</i> .....	24
<i>Hapniku mõju Sm<sup>3+</sup> fotoluminestsentsile otseergastusel</i> .....	25
3.3 DIFUSIOONILISTE PROTSESSIDE ILMINGUD SM <sup>3+</sup> :TiO <sub>2</sub> KILEDES .....	26
3.4 SM <sup>3+</sup> :TiO <sub>2</sub> NANOSTRUKTUURSETE MATERJALIDE PERSPEKTIIVSUS	
GAASISENSOORIKAS. ....	28
<b>TULEMUSTE ARUTELU</b> .....	<b>31</b>
<i>Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> hapniku vakantside difusiooni modelleerimine pulbrites</i> .....	32
<i>Võimalikud üldisemad järeldused</i> .....	34
<b>KOKKUVÕTE</b> .....	<b>35</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>36</b>
<b>TÄNUAVALDUSED</b> .....	<b>37</b>
<b>LISAD</b> .....	<b>38</b>
<i>Lisa 1: Sool-geel pulbrite ja kilede visualiseerimine</i> .....	38
<i>Lisa 2: Võimalik UV valguse mõju difusiooniprotsessidele</i> .....	39
<b>KASUTATUD KIRJANDUS</b> .....	<b>40</b>

## SISSEJUHATUS

Järjest suurenev uute metalloksiidide rakendusvõimaluste uuringud ja püüd nende eeliste ärakasutamiseks gaasisensorites ei tulene mitte pelgalt materjalitehnoloogilisest võidukäigust, vaid ka laienenud arusaamast, millistes metalloksiidide fundamentaalsetes omadustest peitub ümbrusgaasi tajumise mehhanism [1–5]. Sellest tulenevalt oleks vale pidada titaandioksiidi kehvemaks sellistest oksiididest nagu  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Elektri-juhtivusel baseeruvatel gaasisensoritel on trendiks saamas paljude metalloksiidide (sealhulgas  $\text{TiO}_2$ ) täiendav legerimine just eelmainitud metalloksiididega, et veelgi esile tõsta kummagi oksiidid häd omadusi [19,25]. Sellisel lisandamisel on siiski piirdu- tud siirdemetallide 4. ja 5. perioodi elementidega, kuigi pole näidatud, miks suurema järje- arvuga elementide kasutamine  $\text{TiO}_2$ -s lisandaatomitena võiks olla oluliselt vastu- näidustatud muutmaks või võimendamaks tema omadusi gaasisensorina. Nanostruk- tuursetes materjalides (nt. pulbrid), kus laengukandjate transport elektrodideni on ras- kendatud, võiks pakkuda lahenduse lokaalsete ja optiliselt aktiivsete indikaatorite (nt. haruldaste muldmetallide) kasutamine.

Käesoleva magistr töö eesmärgiks oli optilise spektroskoopia vahenditega  $\text{Sm}^{3+}$  ioonidega dopeeritud  $\text{TiO}_2$  nanostruktuursete kilede ja pulbrite sensormehhanismide uurimine. Parema arusaama loomiseks uuritava objekti omadustest ja tajumismehha- nismidest on vaatluse alla võetud ka sool-geel keemia materjalisünteesis seisnevad eri- pärad. Uuriti, missugust rolli mängib termiline järellõõmutamine ja huvituti, kas  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  hapnikutundlikkust mõjutab nanokristalliitide kasv või Sm-i kontsentrat- sioon jne. Kui eelnevalt [43,44] oldi huvitatud titaanoksiidis samaariumi ioonide lumi- nestsentsi sensorilmingute avaldumisest võimalikult laias valikus gaasikeskkondades, siis käesoleva töö eksperimentaalses pooles on pööratud rohkem rõhku selliste nähtuste ja seoste uurimisele, mis võiksid heita valgust titaandioksiidi hapnikutundlikkuse meh- hanismile. Saadud tulemuste põhjal on koostatud teoreetiline mudel protsesside gaasi- tundlikkuse kineetika kirjeldamiseks nanopulbrites.  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  nanomaterjalide ümb- ruskeskkonna tajumisel toimuvate füüsikaliste ja keemiliste protsesside kvalitatiivset mõistmist saaks kasutada hüppelauana antud materjali kõigi unikaalsete omaduste mak- simaalseks ärakasutamiseks.

## 1 METALLOKSIIDID GAASIDE SENSORINA

Iga sensor – sõltumata rakenduseesmärgist ja tajumise füüsilisest mehhanismist – peab koosnema kahest komponendist: tajurist, mis reageerib meid huvitavale stiimulile ja muundurist, mis konverteerib stiimuli mõju tajurile meie poolt kergesti tõlgendatavaks infoks, näiteks elektrisignaaliks. Sageli piirjoont muunduri ja tajuri vahele ei olegi võimalik tõmmata. Käesolevas peatükis püüamegi anda kirjandusepõhjalise ülevaate, missugused binaarsete metalloksiidide omadused annavad nendele materjalidele rakendusliku potentsiaali gaaside tajumisel. Kirjanduse käsitlemisel hoitakse võrdlevat joont antud töö uurimisobjekti, titaandioksiidiga.

### 1.1 Materjali omadused, mis mõjutavad pinnaprotsesse

Iga tahkissensori (ik. *solid-state sensor*) puhul kõige tähtsamad omadused avalduvad ja gaasi tajumine toimub just tahkise pinnal, kus toimub vahetu vastasmõju gaasimolekulidega. Sestap paljude sensormaterjalide uuringul on liigutud järjest suuremat eripinda omavate poorsete materjalide ja nanokristalliliste pulbrite suunas. Kuid antud vastasmõju ei piirdu ainult tahkise pinnaga, vaid mõjutab ka materjali sügavamast sisemust. Sellest tulenevate uute ilmingute kompleksuse tõttu jagab G. Korotcenkov oma ülevaateartiklis [1] metalloksiidide pinnal toimuvad protsessid järgnevalt: adsorptsiooni ja desorptsiooni protsessid, mis annavad pinnale täiendavad katalüütilised omadused [2] või redoksreaktsioonid, mis otseselt muudavad pinnaseisundite hulka ja omadusi. Pinnal toimuvad muutused toovad peaaegu alati kaasa muutused ka materjali sisemuses, mida võiks lahterdada materjali sisesteks difusiooniprotsessideks ja nano-osakeste omavaheisel piirpinnal toimivateks protsessideks (vt. joonist 1 lk. 7). Seega materjali pinnaseisundite hulk (näiteks adsorptsioonikohtade arv) ja stabiilsus (näiteks redoksprotsessidel) on määratud suure osas materjali üldiste keemiliste ja füüsikaliste omadustega.

#### *Elementide elektronstruktuur*

Oluline erinevus siirdemetallide ja klassikaliste A-rühma metallide vahel seisneb selles, et siirdemetallid on võimelised kasutama keemilise sideme moodustamisel oma elektronkatte d-orbitaale, mis annab neile suurel hulgal erinevaid ja lähedase energiaga oküdatsiooniasemeid. Elemendid, mille d-orbitaalidel on rohkem kui 1 elektron, võivad nii oksüdeeruda kui ka redutseeruda, millest tingituna nende stabiilsus gaasilises kesk-

konnas on väike. Seega sensorrakendustel eelistatuid metalloksiidid on nende siirdemetallide elemendid, mille d-alanivoo on kas täielikult täidetud või tühi (nt. ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>). Samas TiO<sub>2</sub> puhul d<sup>0</sup> konfiguratsiooni juures ei ole täiendav oksüdatsioon võimalik ja normaaltingimustel oksüdeerivas keskkonnas on tegemist stabiilse materjaliga [3]. Kahjuks või õnneks esineb siiski materjalis alati lisandeid ja kristallstruktuuri defekte, mis muudavad just siirdemetallide oksiidid tundlikuks ümbruskonnale, sest mainitud defektid on adsorptsioonitsentriteks paljudele molekulaarsetele kompleksidele.

### *Adsorptsiooni ja desorptsiooni kineetika ning oksiidide katalüütiline aktiivsus*

Nimetatud metalloksiidide pinna omadusi on põhjalikult vaadeldud paljudes mahukates ülevaadetes ja raamatutes [4–7]. Paljude metalloksiididel põhinevatel tahkisensorite puhul pole antud protsesside iseloomu täpne kontrollimine kuigi oluline, sest juba temperatuuril  $T \sim 100^\circ\text{C}$  jõuavad adsorptsiooni ja desorptsiooni protsessid termodünaamilisse tasakaalu ja seega gaasimolekuli ja tahkise vaheline laenguvahetuse kiirus (kemisorptsiooni juhul) ei piira enam sensori ajalast reaktsiooni [8] vaid rolli hakkavad mängima juba materjalisesed difusiooniprotsessid. Adsorptsiooni ja desorptsiooni protsessid on aga olulised sensorites, mis otseselt mõõdavad adsorbeerunud gaasi hulka (nt. SAW ja *cantilever*-tüüpi sensorites). Paljud metalloksiidid, näiteks Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> jt. on täiendavalt rakendatavad oma fotokatalüütiliste omaduste tõttu, kus pinnale kemisorbeerunud hapniku molekulide (O<sub>2</sub><sup>-</sup> ja O<sup>-</sup>) reaktiivsust kasutatakse ära teiste muidu vähemaktiivsete ühendite detekteerimiseks. Sellise katalüütilise reaktsiooni tulemusena vabanev energia või elektronid antakse katalüsaatori (kemisorbeerunud hapniku) kaudu edasi põhiale endale (näiteks juhtivuse suuremine) või mõnele optiliselt aktiivsele molekulile [9–11]. Katalüütilised protsessid on aga suuresti sõltuvad katalüüsivate molekulide adsorptsioonikineetikast ja mängides täiendavalt sensorelemendi töötemperatuuri valikuga, saab erinevate keemilise reaktsioonide aktiveerimisenergia tõttu muuta sensori selektiivsust.

## **1.2 Materjali üldiste füüsikaliste omaduste mõju gaaside tajumisele**

### *Tsoonistruktuur ja elektri juhtivus*

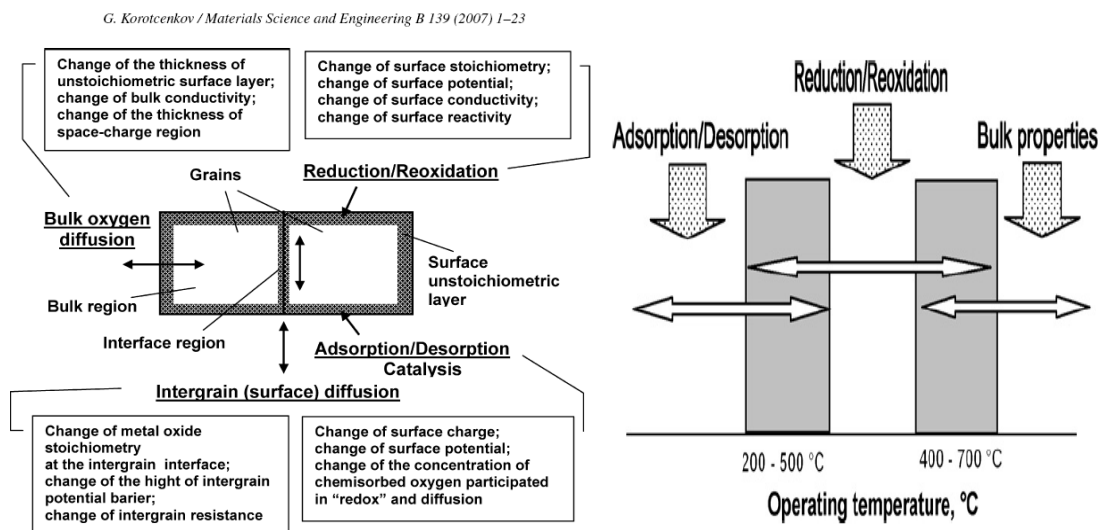
Materjali elektronstruktuur on vastutav väga paljude (eeskätt elektri juhtivuslike) omaduste eest, seda eriti metalloksiididel põhinevate gaasisensorite puhul, sest just pinnal toimuva keemilise reaktsiooni info kantakse lähtuvalt lausmaterjali elektronstruk-

tuuri iseloomust üle mõõdetavateks elektrilisteks või optilisteks omadusteks. Seega head omadused oleksid: 1). suur keelutsooni laius lubamaks kõrgemaid operatsioonitemperatuure, mis kiirendavad gaas-tahkis interaktsiooni tulemusena kulgevaid protsesse nii materjali sees kui pinnal; 2) väikese aktivatsioonienergiaga tsentrid, mis osalevad otseselt tajumismehhanismis. Elektri juhtivusel põhinevatel sensorrakendustel, kus on tüüpiliselt kasutatud leidnud sellised oksiidid nagu  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  ja  $\text{ZnO}$  [12–15], mängib tähtsat rolli materjali elektri juhtivuse tüüp. Nimetatud metalloksiidide võrdlemisi head n-tüüpi elektri juhtivus tuleneb hapniku vakantside olemasolust [16]. Mainitud vakantsidel hapniku kemisorptsioonil materjali juhtivus väheneb, mis on tingitud hapniku omadusest ( $\text{O}_2$  molekuli elektronafiinsusest) nn. lõksustada juhtivustsooni elektrone [17]. Oksiidide juhtivus aga kasvab redutseerivate gaasides, mis reageerivad kas tahkise koostises olevate hapnikuga või täiendavalt pinnale adsorbeerunud hapnikuga [18]. Juhtivuse muutused toimuvad vastupidiselt p-tüüpi juhtivusega metalloksiidides. Siiski seni parimad metalloksiidid redutseerivates ja oksüdeerivates keskkondades töötamiseks on mõlemal juhul n-tüüpi oksiidid [19], sest p-tüüpi metalloksiidid on altimad kaotama kõrgematel temperatuuridel oksiidide koostises olevaid hapnikke kui n-tüüpi juhtivusega metalloksiidid, olles seega palju ebastabiilsemad alusmaterjalina. Siiski eelolevad klassikalised n-tüüpi metalloksiidid kõrgetel temperatuuridel või ka kiiritamisel UV valguse all võivad kaotada täiendavalt tahkise koostises olevaid hapnikeaatomeid [20,21].

### *Materjalisesed difusiooniprotsessid*

Eelnevalt näitasime, et kõigil metalloksiididel on üks iseloomulik omadus, hapniku defitsiit ehk hapniku vakantside olemasolu. Vakantside olemasolust ja nende hulga muutumisest saab veenduda näiteks  $\text{TiO}_2$  puhul ka lihtsal visuaalsel vaatlusel [22], kus suur vakantside kontsentratsioon annab materjalile sinaka värvuse, mis stöhhiomeetria paranemisel läheb üle sinakas-kollaselt valgeks. Antud vakantsid on tingitud kas struktuursetest defektidest või lisanditest, mis võivad paikneda suvaliselt üle kogu aine, siiski materjali pinnal on tõenäoliselt vakantside kontsentratsioon suurim. Sellise oksiidide viimine hapnikurikkasse keskkonda ja hapniku adsorptsioonil pinna vakantsidele, tekitab vakantside kontsentratsioonis gradient, mis põhjustabki vakantside difusiooni lausmaterjali sisemusest pinnale (vastupidi redutseerivas keskkonnas). Antud vakantside difusiooni sõltuvus hapniku osarõhust metalloksiidi ümbruskonnas on kinnitust saanud ka elektri juhtivuse mõõtmisest [23,24]. Metalloksiidide vakantside materjalisesed difu-

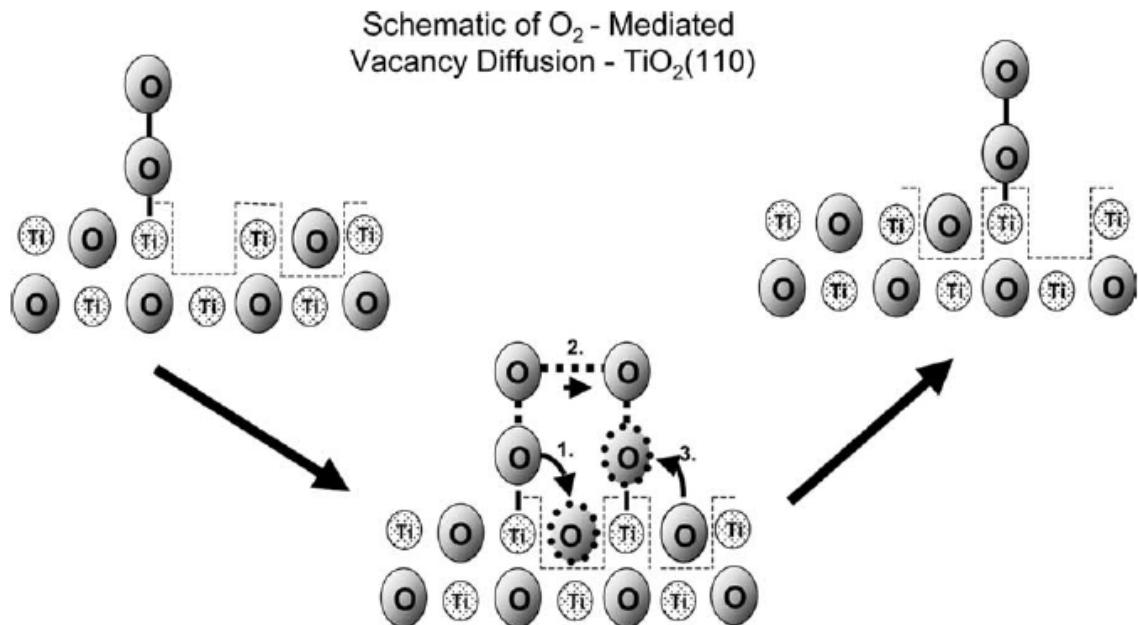
sioon hapniku adsorptsioonil muudabki difusiooninähtused paljude metalloksiidide rakendamise seisukohast kriitiliseks, limiteerides sensori reaktsiooniaja. Sellest lähtuvalt jagunevad kõrgetel operatsioonitemperatuuridel n-tüüpi metalloksiididel põhinevad tajurid kaheks: pinnatundlikeks nagu  $\text{SnO}_2$  ja ruumitundlikeks (i.k. *bulk sensor*) nagu  $\text{TiO}_2$  [25]. Millistel temperatuuridel ja tingimustel hakkavad domineerima difusiooni-protsessid pinnapealsete protsesside üle, sõltub veel mitmetest teistest asjaoludest, mis juba on väga materjalispetsiifilised. Joonisel 1 on aga näidatud käsitletud protsesside domineerimise piirid, sõltuvalt sensori töötemperatuurist.



**Joonis 1:** Metalloksiidide pinnal toimuvad protsessid gaaside tajumisel ja nende mõju polükristallilises aines (vasakul) ja nende domineerimine sõltuvalt tajurelemendi töötemperatuurist (paremal) [1].

Näiteks  $\text{TiO}_2$  puhul on vaatenurk, millega loobutakse vakantside difusiooni kontseptsioonist ja kirjeldatakse nähtusi hoopis  $\text{Ti}^{n+}$  ( $n \leq 3$ ) ionide difusiooniga [26]. Kahtlemata ka sellised liikuvad defektid antud aines esinevad [27-29], kuid siiski metalloksiidmaterjalide sensoromadused on suurel määral seotud kemisorbeerunud hapniku poolt indutseeritud vakantside difusiooniga. Diskuteeritakse, kas  $\text{TiO}_2$  pinnal võib aset leida ka otseselt hapniku vahendusel toimuv vakantside difusioon, mida on püütud ka visuaalselt kinnitada  $\text{TiO}_2$  (110) STM piltidel [30-32]. Sellisest vakantside difusioonist võtavad osa adsorbeerunud hapniku molekulid, mis lihtsalt dissotseerudes vakantsidel [33] ja hiljem rekombineerudes naabervõresõlmes oleva hapnikuga liigutavad sisuliselt vakantse (vt. joonist 2). Eksperimentaalne kinnitus, kas selline ioonjuhtivus pakutud

temperatuuril (juba 300K juures) ja sekunditega mõõdetavas ajaskaalas ka tegelikult toimub, on vaidluse all [30–34]. Kui jah, siis nanopoorsete  $\text{TiO}_2$  materjalide kui gaasi sensorite käsitlemisel, tuleb adsorbeerunud hapniku poolt põhjustatud vakantside difusiooni roll ümber hinnata.



**Joonis 2:** Võimalik hapniku poolt vahendatav vakantside difusiooni  $\text{TiO}_2$  (110) pinnal [30]:

1. samm –  $\text{O}_2^-$  molekuli dissotsatsioon ja vakantsi täitmine; 2 samm – hapniku aatomi transport ja 3. samm – naabervõresõlmest hapniku aatomi võtmine, tekitades uue vakantsi ja adsorbeerunud  $\text{O}_2^-$  molekuli.

### 1.3 Metalloksiidide spetsiifilised omadused sensorrakendustel

Olulisemad ja üldisemad metalloksiidide gaaside tajumist mõjutavad omadused on siinkohal käsitlemist juba leidnud ja antud alapunktis lihtsalt nimetame veel mõningaid materjali- ja valmistamisspetsiifilisi omadusi, soovimata neil pikemalt peatuda. Iga sensori rakendamisel on oluline ka antud sensori pilkajaline stabiilsus: 1) termodünaamiline stabiilsus, eriti kui on tegemist kõrge töötemperatuuriga, välistades faasisiirdelisi ja morfoloogilisi muutusi; 2) keemiline stabiilsus ja inertsus ainete suhtes, mis võiksid püsivalt kahjustada või mõjutada materjali iseloomulikku tajumise mehhanismi sh. ka vajadusel ekraaneering veeauru muutuste eest jne. Vahest olulisemad ja rohkem üldise-



mad omadused, mis mõjutavad nii sensori stabiilsust ja paljudel juhtudel isegi tundlikust, on materjali valmistamisespetsiifikast tulenevad iseärasused: näiteks kas tegemist on tööstuslikult kergesti või raskesti sünteesitava ja hiljem vastavaks rakenduseks töödeldava materjaliga, kui hästi antud viisil materjal säilitab oma valmistamisel sünteesitud kuju jne, kas on tegemist amorfse, klaasja, polükristallilise või monokristallilise ainega, pulbri või kilega. Pulbrite puhul tuleks arvestada graanulite suuruse dispersiooni, kuidas nad omavahel on ühendatud, nanopallide puhul poorsuse astet ja poorse võrgustiku mikrostruktuur (pooride ja kanalite diameetrid jms). Kilede puhul kehtivad üldjoontes analoogsed nõudmised. Kõik need võivad mõjutada näiteks difusiooniprotsesse, adsorptsioonikineetikat jne, kuid nende kõigi arvestamine rakenduslikust seisukohast oleks liigne ressursside raiskamine ja parim viis asjale läheneda oleks ikkagi samm-sammult. Ka samm-sammult on püütud käesoleva töö järgnevas osas välja selgitada Sm-ga dopeeritud  $\text{TiO}_2$  nano-pulbrite ja kilede hapnikutundlikkuse mehhanismi tagamaid ja kirjandusepõhjal on uuritava lähtematerjali,  $\text{TiO}_2$  puhul tegemist omaduste poolest ühe eesrindlikuma oksiidmaterjaliga sensorrakendusteks.

## 2 $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$ NANOMATERJALIDE VALMISTAMISEST JA KARAKTERISEERIMISEST

Käesolevas peatükis anname ülevaate uuritud  $\text{Sm}^{3+}$  ioonidega lisandatud titaandioksiidi mikro- ja nanostruktuursete katseobjektide (õhukeste kilede ja pulbrite) valmistamise meetodikast, nende karakteriseerimisest ning materjali termilise järeltötluse tulemustest. Siinjuures esitame vaid üldised tähelepanekud sünteesi ja järeltötluse toimest materjali optilistele ja struktuursetele omadustele laskumata diskussiooni seonduvate füüsikaliste mehhanismide üle.

### 2.1 Uuritavad objektid ja nende valmistamise meetodika

Antud töö raames uuritud materjalide valik ja valmistamismetoodika ning sellest tulenevalt ka nende makro- ja mikroskoopilised omadused varieerusid ulatuslikult. Eelneva töö tulemusena sai aatomkihtsadestuse meetodil kasvatatud kiledele eelistatud nn. sool-geel (i.k. *sol-gel*) meetodil valmistatud kilesid ja pulbreid. Seda eelkõige sellepärast, et sool-geel meetodil valmistatud objektid ilmutasid märkimisväärset tundlikkust ümbritsevale keskkonnale. Sool-geel meetod on ka lihtsamini realiseeritav, saavutatavad on kõrgemad lisandikontsentratsioonid (lisandi tugevam mõju) ja objekte on võimalik valmistada suures mahus.

Õhukeste ja nanokristalliliste kilede ja pulbrite valmistamine keemilisel sool-geel meetodil on osutunud eriti perspektiivseks, kuna tegemist on kiire ja aparatuuriliselt vähenõudliku meetodiga, mis omab suurt potentsiaali tööstuslikus tootmises, sestap on paljud uurimiserühmad pühendunud just sool-geel meetodil kilede uurimisele ja võimalike rakenduste väljatöötamisele.

Anname nüüd kokkuvõtliku kirjelduse, kuidas valmisid antud töös Sm-ga lisandatud  $\text{TiO}_2$  sool-geel objektid. Objektide valmistamise meetoditest saab täpsemalt lugeda V. Reedo magistriltööst [35] ja temaatiliselt veebileheküljelt [36]. Sobiv metalloksiidi lähtematerjal saavutati vee lisamisega  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ -i (titaan(IV)butoksiid) lahusele kontsentreeritud HCl ja n-butanoolis (moolsuhtes 1:0,03:13). Samaariumi lisamiseks lahustati  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  titaan(IV)butoksiidile lisatavas vee ja n-butanooli lahuses (moolsuhtes 0,003:1-0,013:1). Kilede valmistamiseks lisati lahusele 12 g heksaani, et aeglustada  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  polümerisatsioonireaktsiooni. Saadud lähteaine kanti vurrkatmise (i.k. *spin-coating*) või sukelduspindamise (i.k. *dip-coating*) teel eelnevalt atsetooniga puhastatud

kõrgkvaliteetsetele kvartsalustele. Enne iga tsükli kordumist kuumutatakse alust koos tema peal oleva sooliga 1 min jooksul 200°C juures, et geel hüdroloüüsuks ja tahkestuks. Tsüklite arv varieerus vahemikus 1–15 saavutamaks mitmesuguse paksusega kilesid.

Pulbrite saamiseks tuleb eelnevalt valmistatud lähtelahust tilgutada kuuma destilleeritud vette (temperatuuriga 70 °C, mis aurustab lahustiks oleva heksaani). Tekkinud kolloidlahusest saadakse peale settimist, filtreerimist ja kuivatamist nanokristalne pulber. Kõik objektid vajasisid valmistamisjärgselt täiendavat termilist töötlemist, mis viidi läbi hapnikku sisaldavas keskkonnas temperatuuride vahemikus 200–1000°C paarikümnest minutist kuni paari tunnini. Lõõmutamine tagas geeli täieliku polümerisatsiooni ja kristallstruktuuri moodustumise ning kõikvõimalike lahusti jääkide eemaldamise. Ellipsomeetrilised mõõtmised näitasid, et valminud kiled on paksusega 3 nm kuni 50 nm, andes kile kasvukiiruseks keskmiselt ~ 3 nm ühe kasvutsükli kohta. Kilede murdmisnäitaja oli umbes ( $n \sim 2,25$ ) andes tunnistust materjali olulisest poorsusest. Ramanhajumise mõõtmised näitasid, et kõik TiO<sub>2</sub> objektid olid anataasi faasis ja kristalliidi suurus pulbrite puhul oli orienteeruvalt 5–10 nm.

## **2.2 Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> pulbrite valmistamisjärgne karakteriseerimine ja optimeerimine parandamiseks materjali hapnikutundlikkust**

### *Varieeritavad parameetrid*

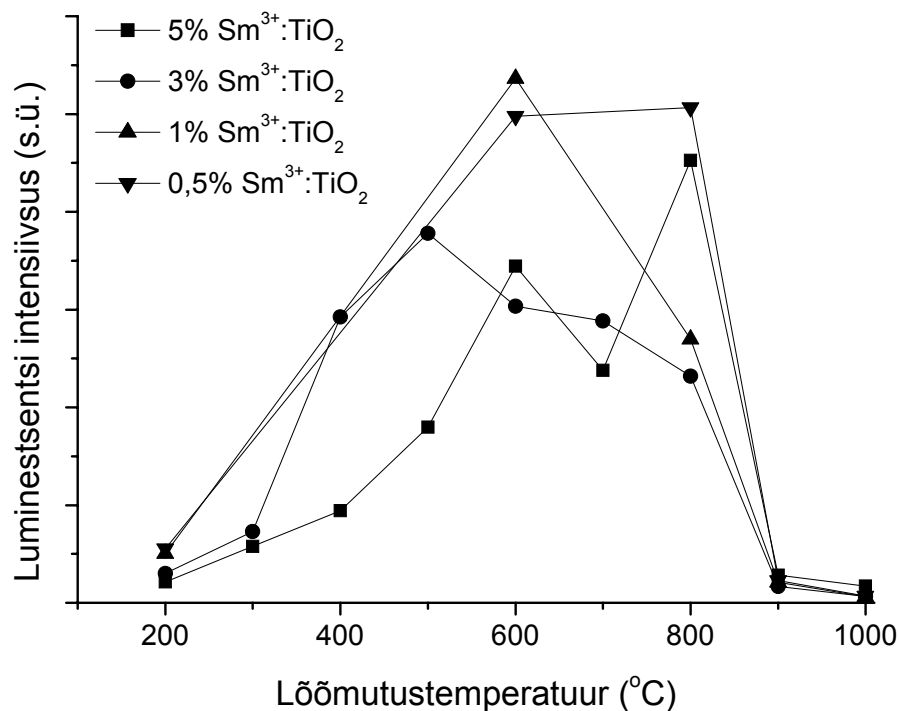
On arusaadav, et keskkonnatundlike materjalide uurimise juures tuleb arvestada, et sageli määravad materjali headuse just mitmed valmistamise iseärasustest tekkivad mikro- ja makroparameetrid nagu kristalliidi suurus, lisandi kontsentratsioon jne. Soolgeel meetodi puhul lisandub täiendava parameetrina keemiliste reaktsioonide kulgemise aeg. Selgitamiseks välja kas ja millised parameetrid omavad kasulikku mõju Sm-ga dopeeritud titaanoksiidi sensoromadustele, sai valmistatud rida erineva kontsentratsiooni ja kuivatamisrežiimiga pulbreid. Pulbreid sai eelistatud eelkõige seetõttu, et nad ilmutasid parimat tundlikkust hapniku suhtes, on alusevabad ja lihtsalt valmistatavad erinevalt kiledest ning suur materjali hulk tagas alati piisava tugevusega luminesentssignaali olemasolu. Antud pulbreid sai uuritud käesoleva töö raames luminesentspektroskoopia, ramanspektroskoopia ja XPS spektroskoopia vahenditega. Täiendavalt on uurimisobjekte visualiseeritud optilise, AFM ja SEM mikroskoobi all.

Optimiseerimaks materjali hapnikutundlikke omadusi varieeriti järgmisi parameetreid:

- Samaariumi kontsentratsiooni põhiaine suhtes (vahemikus 0,5–5 mol%)
- Pulbri kuivatamisrežiimi (pooled objektid kuivasid spontaanselt 1 nädala jooksul lahtises plasttopsis, teine pool objektidest hoiti kuu aega kinniselt vesilahuses ja seejärel kuivatati kiirelt 4 tunni jooksul.)
- 15. minutilise termilise järeltötluse mõju hapnikku sisaldavas keskkonnas temperatuurivahemikus 200–1000°C.

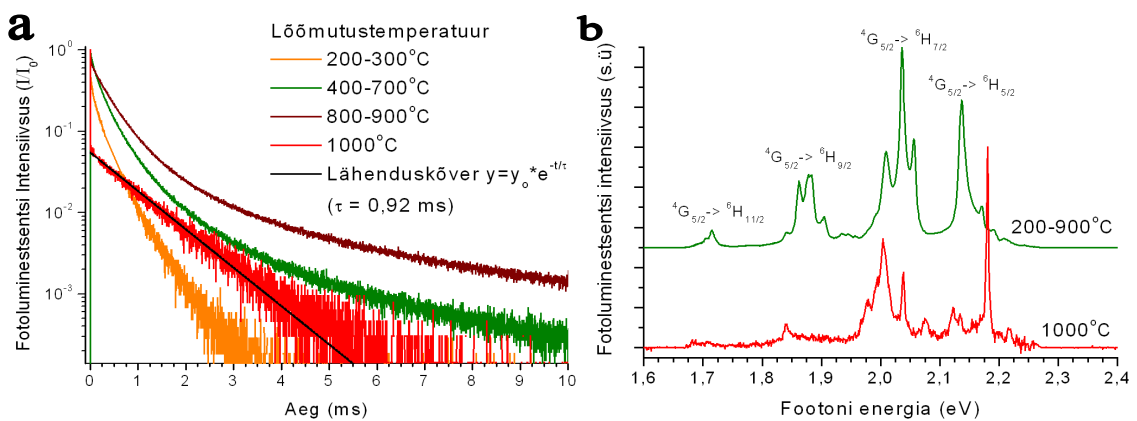
#### *Temperatuuri ja $\text{Sm}^{3+}$ iooni kontsentratsiooni mõju fotoluminestsentsile*

Mainitud parameetritest suurimat mõju antud materjali kiiruslikele omadustele avaldas termiline järeltöötlus. Sool-geel meetodika oma valmistamisviisi iseärasustest tingituna vajab pikaajalist termilist järeltötlust, et vabaneda orgaanilistest lahustitest ja üleliigsetest reaktsiooni lähteainetest/produktidest. Antud objektide optimaalne lõõmutustemperatuur jäi vahemikku 600–800°C (vt. joonist 3). Erineva kontsentratsiooniga objektide kogumi puhul ei täheldatud selget seaduspära, kuid ilmnes trend, et kõrgema Sm-i kontsentratsiooniga objektid (kontsentratsioon 3% ja rohkem) on Sm-i fotoluminestsentsi (FL) intensiivsus keskmiselt madalam.



**Joonis 3:** Sool-geel pulbrite termilise järeltötlamise mõju Sm-i fotoluminestsentsi intensiivsusele titaandioksiidi tsoon-tsoon ergastusel (lainepikkus 350nm).

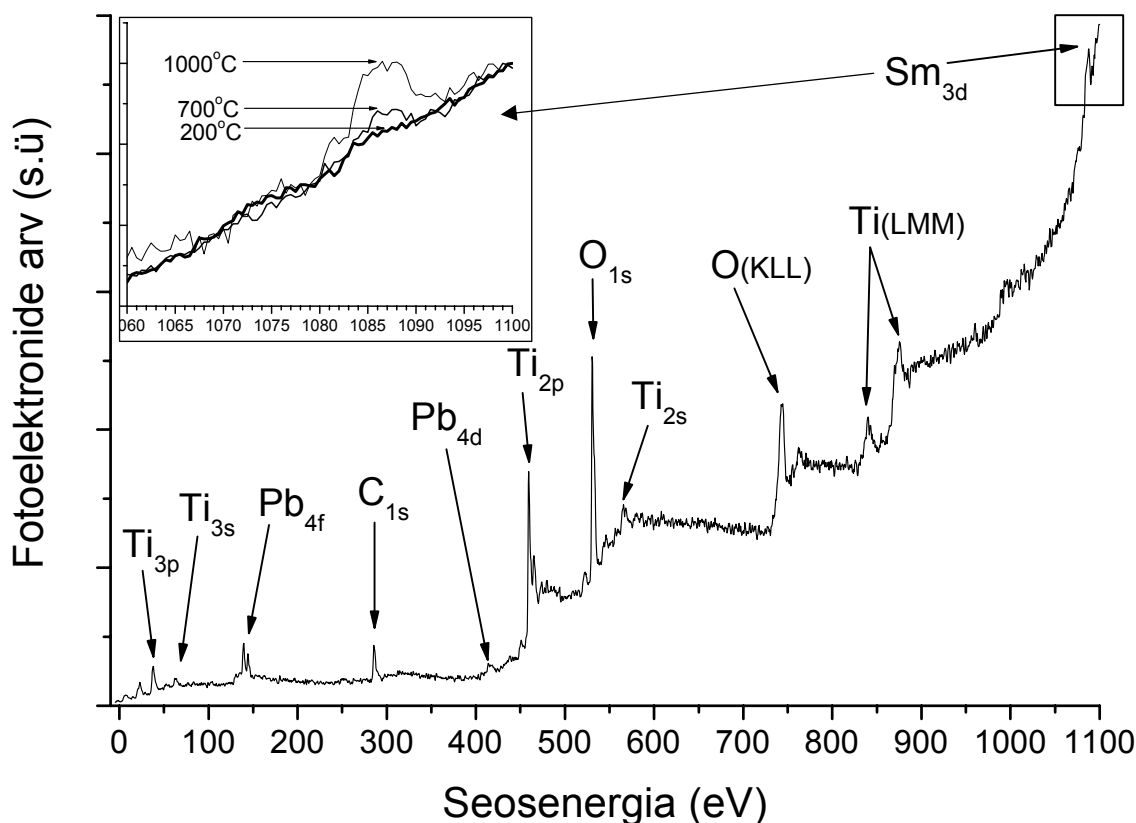
Mõõtes samades punktides Sm-i kustumiskineetikat õhu atmosfääris TiO<sub>2</sub> tsoon-tsoon ergastamisel (vt. joonist 4.a) täheldati, et lõõmutustemperatuuri kasvamisega kaasneb Sm<sup>3+</sup> luminesentskiirguse eluea pikenemine (Sm<sup>3+</sup> luminesentskiirguse kustumiskineetika mitte-eksponentsiaalsest iseloomust TiO<sub>2</sub>-s pikemalt antud töös lk. 23), mis annab tunnistust lisandi mittekiirguslike üleminekute vähenemisest. Sellisele järeldusele annab kinnitust ka Sm-i intensiivsuse sõltuvus lõõmutustemperatuurist, aga seda kuni temperatuurini 800-900°C, mil enamike pulbrite puhul oli toimunud järsk intensiivsuse vähenemine (etteruttavalt olgu mainitud, et TiO<sub>2</sub> faasisiire anataasi modifikatsioonist rutiili toimus siin esitatud pulbritekomplekti puhul temperatuurivahemikus 900–1000°C). Kuumutades objekti lühiajaliselt 1000°C juures, toimub märgatav muutus nii kustumiskineetikas kui ka spektris (vt. joonist 4.b). Kustumiskõver omab 100-200 ns kiiret langust, millele järgneb eksponentsiaalne kustumine ( $\tau \sim 0,92$  ms). 1000°C-sel lõõmutamisel tekkinud muutust võib tõlgendada mitmeti. Esiteks, tegemist võib olla Sm-i ionide kogunemisega aine pinnale, sest ei ionraadiuse ega ka laengu mõttes ei asetu Sm<sup>3+</sup>ioon mugavalt põhiale Ti<sup>4+</sup> võresõlme. Teiseks, TiO<sub>2</sub> faasisiire anataasi faasist rutiiliks muudab põhiale elektronergastuste (vabade laengukandjate ja eksitonseisundite) liikuvust ja eluiga või tekkivad uut tüüpi defektid (näiteks Ti<sup>3+</sup> teke lõõmutamisel oksüdeerivas atmosfääris [27-29,37]), mis annulleerivad ergastusülekande viivituspõhjused. Teatavat selgust antud probleemi lubasid anda XPS mõõtmised.



**Joonis 4:** Sool-geel pulbrite termilise järeltöötlemise mõju Sm<sup>3+</sup> fotoluminesentsile TiO<sub>2</sub> tsoon-tsoon ergastamisel (ergastav lainepikkus: 350 nm): **a)** kustumiskineetika sõltuvalt lõõmutusastmest; **b)** spektrid erinevates lõõmutusetappides. Kõik mõõtmised on läbi viidud õhus.

## XPS analüüs

Röntgenfotoelektronide spektroskoopia (i.k. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* ehk XPS) [38] pakub hea võimaluse uurida materjali pinnalähedast keemilist koostist (pakusteni kuni  $\sim 30$  Å). Loomulikult pole antud meetod kõikide keemiliste elementide suhtes sama tundlikkusega ja määrata lisandi hulka pinnal põhiaine suhtes võib osutada oodatust keerulisemaks, kui lisandi protsentuaalne hulk on väike (siinjuures 5% puhul on tegemist väikese hulgaga) või lisandi seosenergiad peaks langema põhiaine Auger' elektronide energiaga samasse suurusjärku. Antud töö raames sai TÜ Füüsika Instituudi Röntgenspektroskoopia Pinnalabori sisseseade ja töötajate abil mõõdetud 5%  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  XPS spektrid kolmes lõõmutusastmes (vt. joonist 5). Kuigi Sm-i puhul röntgenfotoelektronide neeldumisristlõige on oluliselt väiksem kui titaani ja hapniku puhul ja Sm-i 3d alakihhi neeldumisriba asub titaandioksiidi sekundaarsete Auger' elektronidega samas piirkonnas, on selgelt täheldatav  $1000^\circ\text{C}$ -ni lõõmutamisel Sm-i 3d (seosenergiaga 1085 eV) kihist tulevate elektronide arvu suurenemist võrreldes  $200^\circ\text{C}$  ja  $700^\circ\text{C}$ -ni lõõmutatud objektidega.



**Joonis 5:** 5%  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  XPS spekter, kus esinevad ribad on tuvastatud joon. näidatud elementidele. Täppisvaatel on kujutatud  $\text{Sm}_{3d}$  fotoelektronriba intensiivsuse kasv lõõmutustemperatuuri tõusul, mis annab tunnistust Sm-i sekretsioonist materjali pinnale.

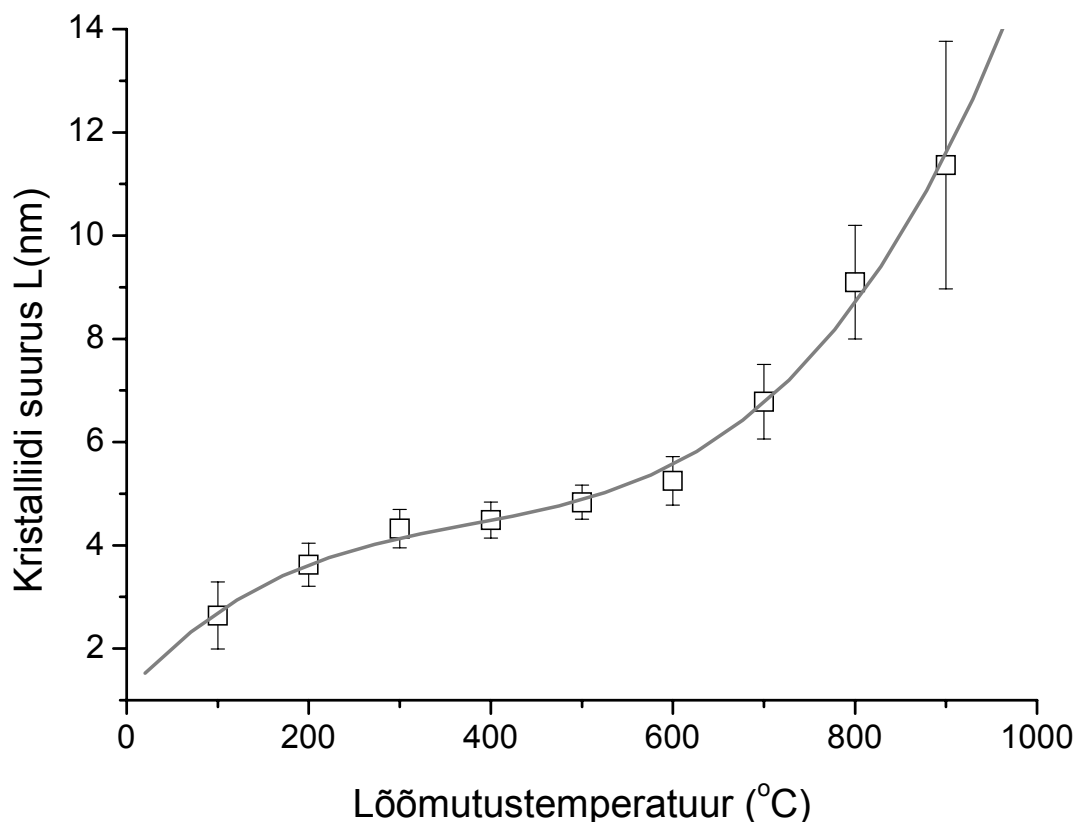
## Ramanspektrite analüüs

Termilise järeltöötus omab olulist rolli ka materjali kristallstruktuuri kujunemisel. Erilist huvi pakub kristalliitide kasvamine just nano-pulbrite puhul, kus võiks eeldada, et suuremad pulbri terad on tegelikult kokkupaakunud nano- ja mikrokristalliidid (vt pilte optilise ning SEM mikroskoobiga Lisas 1. lk. 38), mis moodustavadki nanopoorse võrgustiku, andes materjalile suure eripinna. Käepärase ja lihtsa meetodi kristalliidi kasvu jälgimiseks igas lõõmutusastmes pakkus ramanspektroskoopia (mikroraamanseadme tööpõhimõttest saab täpsemalt lugeda M. Moppeli bakalaureusetööst [39]). Nimelt mõõtes titaandioksiidi anataasi kombinatsioonhajumise spektri, saab määrata anataasi kõige intensiivseima riba ( $E_g$  144  $\text{cm}^{-1}$ ) nihke või laiuse järgi anataasi kristalliidi suurus [40, 41]. Joone laiuse  $\Gamma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) järgi avaldub kristalliidi suurus  $L$  (nm) järgmiselt:

$$L = \left( \frac{k_2}{\Gamma - \Gamma_0} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

kus  $\Gamma_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) on suures anataasi monokristallis  $E_g$  (144  $\text{cm}^{-1}$ ) riba laius,  $\alpha$  ja  $k_2$  röntgen-difraktsiooni ja raamanmõõtmisi siduvad skaleerimisparameetrid.

Loomulikult selliselt kristalliidi suuruse täpne määramine pole võimalik, sest on vaja teha rida võrdlusmõõtmisi monokristallil (arvestamaks lisandi rolli ja aparaatfunktsiooni panust ramanhajumisriba laiusesse) ja teatavaid teoreetilisi lähendusi nanokristalliidi foononite dispersiooni modelleerimisel, kuid antud töös huvituti ainult trendist ja uuriti kristalliidi kasvamise käiku. Joonisel 6 on toodud  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  ramanspektritest määratud 144  $\text{cm}^{-1}$  riba laiuse alusel leitud kristalliidi suurused, kus riba laiuse saamiseks lähendati katseandmed Lorentzi kontuurile. Kõigi pulbrite puhul sõltumata Sm-i kontsentratsioonist või kuivatamise režiimist, langesid katsepunktid määramatuse piires kokku.



**Joonis 6:** Sool-geel pulbrite termilise järeltöötlemise mõju pulbrite kristalliidi suurusele. Määratud anataasi intensiivseima riba ( $E_g$  144  $\text{cm}^{-1}$ ) laiuse järgi. Vajalikud konstandid:  $k_2=114,21$ ;  $\Gamma_0 = 7,81 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\alpha = 1,54$  saadi S. Kelly töö [40] tulemuste lähendamisel. Katsepunktid lähendati polünoomile, et illustreerida ilmnenud trendi.

#### *Kuivatusrežiimi mõju Sm-i fotoluminestsentsi struktuurile*

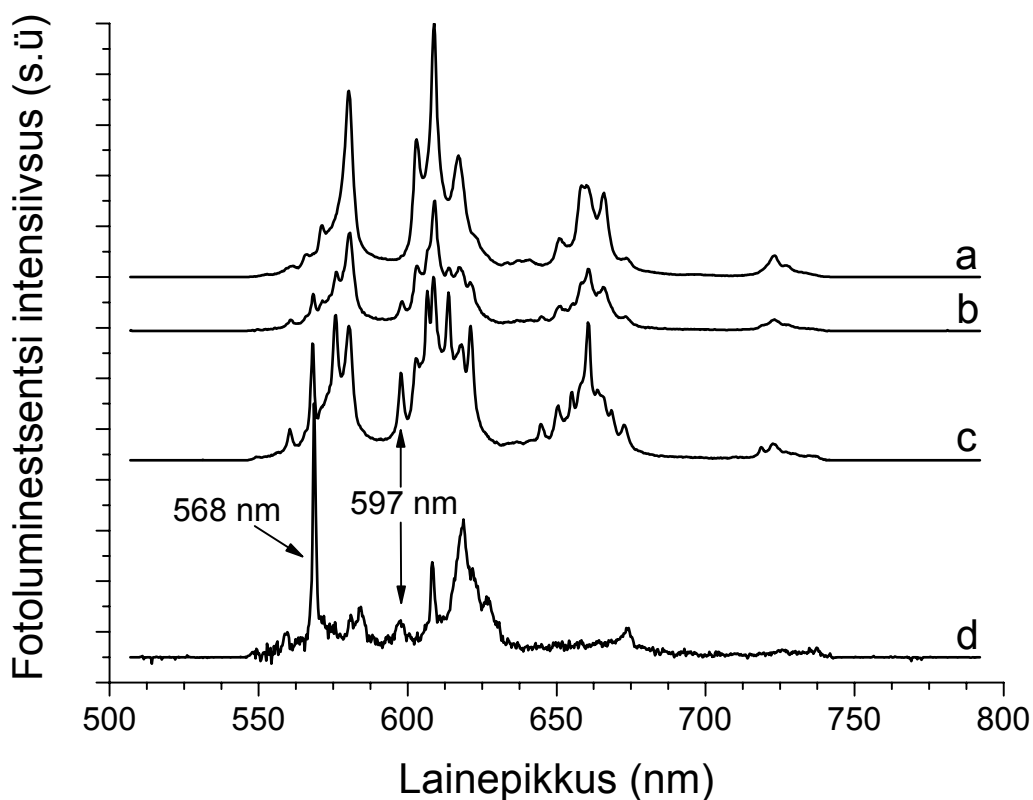
Viimase parameetrina sai varieeritud pulbrite kuivatamise režiimi. Sool-geel meetodil valmistatud objektide vahepealne staadium hõlmab endas polümeerisatsiooni-reaktsioone, mis lähtematerjali sünteesi jooksul (~1 tund) ei jõua lõpuni kulgeda ja nende reaktsioonide kulgemise aeg ning ulatus (ehk polümeerisatsiooni aste) sõltub lähteainete koordinatsioonarvust ja hüdrolüüsi astmest (täpsemalt hüdrolüüsiks võimeliste sidemete ja veemolekulide suhtest). Seega ühel osal pulbriest lasti spontaanselt kuivada peale valmimist, teine pool hoiti kinnises anumaskes vee lahuses 45 päeva ja seejärel kuivatati 4 tunni jooksul. Võis eeldada, et selline pikendatud vesilahuses olev sool-geel materjal saavutab parima võimaliku identsuse ideaalse titaandioksiidiga, mis lisandatud  $\text{Sm}^{3+}$ -ga (ideaalis asenduslikult). Paraku nagu hiljem selgus, vesilahuses olev samaariumi sool, selle asemel et anda läbi hüdrolüüsi keemilist side titaanbutoksiidiga,



eelistab lahustuda vees. Hilisemal vee aurustumisel tekkib titaanodiksiidi ja samaariumi soola teatav füüsiline segu, mis termilise järeltöötamise käigus (kui põlevad välja orgaanilised lahusti jäägid ja tekkivad pinna lähedale radikaalsed kompleksid), tekib esialgselt välja lahustunud Sm-il taas võimalus luua keemilist sidet titaandioksiidiga. Kuna materjalisised keemilised sidemed on eelnevalt juba formeerunud TiO<sub>2</sub> enda oligomeeride vahel, siis väljalahustunud Sm-il pole muud võimalust, kui siduda end antud nanokristalliidi pinnal olevate katioonse alamvõre täitmata sõlmedega, moodustades keemilist sidet termilisel töötlemisel väljapõlenud/aurustunud alkoholi, alkoksü- ja hüdroksüülrühmade poolt vabanenud kohtades.

Kuivatusrežiimi olulised erinevused avaldusid nii Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> FL-spektrite intensiivsuses (spontaanselt kuivanud pulbrites oli samaariumi FL intensiivsus kuni 3 korda suurem) kui ka peenstruktuuris (vt. joonist 7), andes tunnistust oluliselt erinevast Sm<sup>3+</sup> iooni lokaalsest ümbrusest. Ramanhajumises täheldatud anataas-rutiili faasisiire toimus spontaanselt kuivanud pulbrite puhul temperatuurivahemikus 900-1000°C, siis kaua vesilahuses olnud pulbrite puhul oli faasisiire juba pea täielikult lõppenud 900°C-l. Sm titaandioksiidis on tuntud kui antaasi modifikatsiooni stabiliseerija, oluliselt varem algav faasisiire, kui seda toimus võrdlusobjektidel, annab tunnistus Sm-i olulisest väiksemast hulgast lausmaterjali sisemuses. Kui spontaanselt kuivanud sool-geel pulbrite puhul on Sm<sup>3+</sup>-i FL spektri kuju identne aatomkihtsadestamise meetodil valmistatud ja seejärel implanteeritud kiledele [42], siis pikalt vesilahuses olnud pulbrites on spektri peenstruktuur oluliselt erinev. Peale lõõmutamist 1000°C juures erinevused FL spektri kujus erinevate kuivatusrežiimidega objektide vahel kaovad. Võib märgata, et pikalt vesilahuses olnud pulbrite spektrites esineb juba lõõmutuse varajases staadiumis rida spektrijooni (568 nm ja 597 nm), mis on olemas ka 1000°C-ni lõõmutatud objektides (vt. joonist 7).

Nimetatud tähelepanekud annavad alust arvata, et pikalt vesilahuses olnud pulbrites eksisteerib mitu erinevat Sm<sup>3+</sup> kiirgustsentrit. Peale lõõmutamist 1000°C juures aga Sm ionide lokaalne ümbrus ühtlustub mõlemat tüüpi pulbrites. Tuginedes XPS andmetele ja eeldusele, et pikalt vesilahuses olevatel pulbritel on pinnapealsete ja materjalisestest Sm ionide suhe suurem kui seda on spontaanselt kuivanud pulbritel, võib teha järelduse, et lõõmutustemperatuuri lähenemine titaanoksiidi faasisiirde temperatuurile toob kaasa Sm-i ionide üsna kiire sekretsiooni materjali pinnale, kus antud ioonid kas deaktiveeruvad või nende kaudse ergastumise efektiivsus langeb drastiliselt.



**Joonis 7:** Pulbri kuivatamisrežiimi mõju  $\text{Sm}^{3+}$  FL-spektrile  $\text{TiO}_2$  tsoon-tsoon ergastamisel (ergastav lainepikkus: 350 nm) erinevates lõõmutusetappides:

Spontaanselt kuivanud pulbri luminesentsspektrid lõõmutamisel temperatuuride vahemikus 200–900°C kujutab spekter (a) ja lõõmutustemperatuuril 1000°C spekter (d).

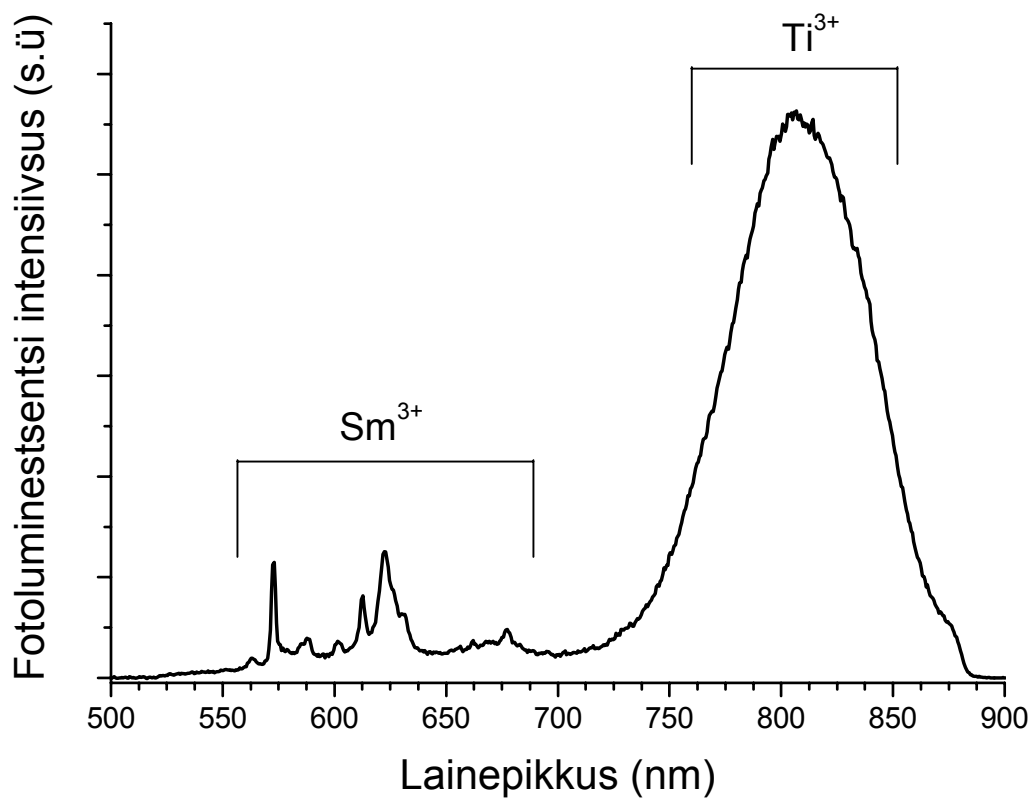
Pikalt vesilahuses olnud pulbrile vastavaid luminesentsspektreid lõõmutamisel temperatuuride vahemikus 200–700°C kujutab spekter (b), lõõmutustemperatuuril 800°C spekter (c) ja lõõmutamistemperatuuridel 900–1000°C spekter (d). Ära on toodud ka karakterseid jooned 568 ja 597 nm, mille ilmingud pikalt vesilahuses olnud pulbrites on varakult märgata.

#### *Varieeritud parameetrite tulemuslikkus materjali hapnikutundlikkusele*

Nüüd kus on näidatud kuidas erinevad valmistamisel varieeritavad parameetrid avaldavad mõju Sm-i fotoluminesentsile titaandioksiidis, pöördume põhiküsimuse poole, kas antud parameetrid omavad ka positiivset mõju  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  FL-i hapnikutundlikkusele. Antud materjalide hapnikutundlikkus seisneb selles, et  $\text{Sm}^{3+}$  FL intensiivsus korreleerub hapniku olemasoluga ümbruskonnas, selgelt on eristatavad intensiivsuse järgi üksteisest keskkonnad: hapnik, vaakum ja õhk [43,44]. Loomulikult ja eriti pulbrite mõõtmisel tuleb arvestada asjaolu, et materjali hulk, mis asus nikkelvõrgus,

varieerus erinevatel lõõmutusetappidel ja erinevate pulbrite puhul (erinevast küvetist, kus küveti paksus tagas stabiilsema materjali hulga). Seega antud töö autor ei huvitunud absoluutsetest muutustest vaid huvitus rohkem  $\text{Sm}^{3+}$  FL-i intensiivsuse käigu kujust üleminekul ühest keskkonnast teise. Paraku kvantitatiivseid järeldusi otseselt antud mõõtmistest teha ei saa. Nii erinevate kontsentratsioonide kui lõõmutustemperatuuride juures ainsaks ühiseks omaduseks oli  $\text{Sm}^{3+}$  luminesentsi üldine intensiivsus, mis määras modulatsiooni sügavuse ümbruskonna vaheldumisel. Seega näib, et  $\text{Sm}^{3+}$  ioon  $\text{TiO}_2$ -s on puhtalt indikaatoriks titaandioksiidi ja ümbruskonna vahelise reaktsiooni jälgimisel. Seega hetkel parim uurimisobjekt  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  sool-geel materjalide hapnikutundlikkuse jälgimiseks oleks järgmine: Sm-i protsentuaalne kontsentratsioon põhiaine suhtes ei ületa oluliselt 1 atm% ja valmistamisjärgne termiline järeltöötlus on koheselt läbi viidud temperatuurivahemikus 600–800°C.

Uudse tulemusena antud eksperimentidest õnnestus näha karakterset  $\text{Ti}^{3+}$  kiirgusriba (815 nm) titaandioksiidis (vt. joonist 8). Paljude teiste pulbrite ja kilede samm-sammult õhu atmosfääris lõõmutamisel kuni 1000°C  $\text{Ti}^{3+}$  kiirgusriba ei täheldatud. Selle põhjus võis seisneda selles, et neid pulbreid lõõmutamistemperatuuride vahel korduvalt ei vakumeeritud (ei redutseeritud) ja taaseksponeeritud hapnikurikas keskkonnas. Nimelt K. Suriye jt. töö põhjal [27], eksponeerides valmistamisjärgsel lõõmutamisel (kristalliseerumise ajal) sool-geel materjali hapnikurikas atmosfääris, kus orgaaniliste ja anorgaaniliste jääkide (alkoholid, alkoksü- ja hüdroksüülrühmad) taasoksideerumisel tekitatakse pinnalähedased  $\text{Ti}^{3+}$  defektinivood, mis aktiveeruvad alles lõõmutustemperatuuridel 800–1000°C [29].  $\text{Ti}^{3+}$  defektinivoode energeetilise paigutuse tõttu  $\text{TiO}_2$  tsooni suhtes, peetakse neid oluliseks haruldaste muldmetallide ergastumiseks vajalike autokaliseeritud eksitonide rekombineerumiskohaks [28].  $\text{Sm}^{3+}$  ionide FL intensiivsuse järsku vähenemist samas lõõmutustemperatuuride vahemikus võib just otseselt siduda  $\text{Ti}^{3+}$  tüüpi defektide tekkega. Sarnast  $\text{Sm}^{3+}$ iooni fotoluminesentsi kustumist täheldati ka  $\text{Cr}^{3+}$ -ga dopeeritud sool-geel kilede puhul, kus objektidel, millel oli kroomi kontsentratsioon võrreldav või suurem kui samaariumi kontsentratsioon põhiainesuhtes,  $\text{Sm}^{3+}$ iooni FL iseloomulik kiirgus puudus.



**Joonis 8:** Ti<sup>3+</sup> karakterse kiirusriba ilmingud Sm<sup>3+</sup> fotoluminesentsspektris TiO<sub>2</sub> sool-geel pulbri tsoon-tsoon ergastusel (lõõmutustemperatuur: 1000°C).

### **3 Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> NANOSTRUKTUURSETE MATERJALIDE HAPNIKUTUNDLIKKUSE UURIMINE**

#### **EKSPERIMENTAALSED TULEMUSED**

Antud peatükis anname ülevaate hapniku mõjust Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> pulbrite ja kilede fotoluminestsentsile, nii viimase intensiivsuse ajalisele käigule hapnikku sisaldavas keskkonnas kui ka luminestsentsi ajalisele kustumiskineetikale. Laiema eesmärgina on püütud heita valgust antud materjalideringi hapnikutundlikkuse olemusele ja mehhanismidele, mis võimaldavad Sm<sup>3+</sup> ioonil jälgida TiO<sub>2</sub> ja ümbruskeskkonna vaheliste reaktsioonide tasakaalu ja nende seisundite rolli Sm<sup>3+</sup> ergastumisel põhiaine vahendusel.

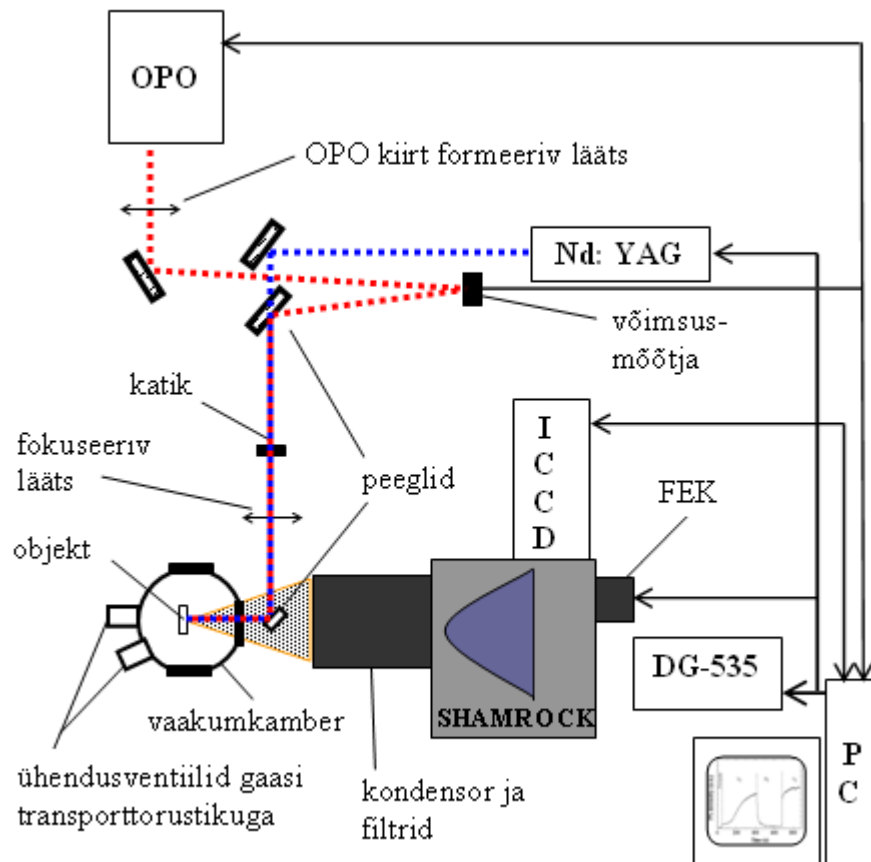
#### **3.1 Fotoluminestsentsi ja sensormõõtmiste eksperimenditehnika**

Fotoluminestsentsi ja sensormõõtmiste eksperimendiskeem on toodud joonisel 9. Uuritavate objektide tsoon-tsoon ergastamiseks kasutati Nd:YAG impulsslaseri kolmandat harmoonikut 3,49 eV (355 nm) impulsside sagedusega 5 kHz ja impulsi pikkusega ~10 ns. Viivis anti ette digitaalselt viivis-generaatorilt DG-353, mida sai juhtida arvuti abil. DG-353 andis ette ka taktimpulssse ICCD kaamera katiku avamiseks ja sulgemiseks. Objektihooldjalt ja aluselt tuleva fooni vähendamiseks oli ICCD kaamera katiku lahti oleku ajaaken viivitatud 1–2 µs ja akna laius oli ~0,2 ms (laseri sagedusega määratud maksimum). Ergastusspektrite mõõtmiseks ja lisandi otseergastuseks kasutati Nd:YAG poolt pumbatavat optilise parameetrilise ostsillaatoril (OPO) töötavat Ekspla NT-342/1/VE laserit (muudetav lainepikkuste vahemik 210–2300 nm, pulsi laius 5ns, energiaga 0,5–150 µJ, kordussagedusega 10–20 Hz), mille juhtimine käis läbi arvuti jadapordi. Formeerimaks paremaks OPO-st tuleva kiire ristlõiget, paigutati kiire teele täiendav lääts. Võimsust mõõdeti püroelektrilise võimsusmõõtjaga (OPHIR-PE9-F), mis täitis skeemis ka peegli rolli. Laserkiir viidi peeglite abil ja fokuseeriti läätsega objektile, mis asus toatemperatuurises vaakumkambris. Fotoluminestsentsi registreerimiseks on kasutada firma Andor Technology poolt toodetud ICCD kaamera, mis võimaldas teha ka aeglahutuspektroskoopiat ajalise lahutusega kuni 5 ns. Omamüra vähendamiseks jahutati detektorit termoelektriliselt kuni –20°C-ni. Kustumiskineetika mõõtmiseks kasutati footonloendussüsteemi, mis koosnes Hamamatsu fotoelektronkordistajast (H8259-01) ja arvutisse paigutatud mitmekanalise loendurkaardist ajalise lahutusega

kuni 100 ns. Registreeritava kiirguse spektraalne lahutamine toimus Andor Shamrock SR-303i spektromeetri abil, mille sisendpilu ette oli paigutatud kondensor ja optilised filtrid hajunud/peegeldunud laservalguse blokeerimiseks.

Eksperimendikambri vakumeerimiseks kasutati eelvaakumpumpa (HACOC 2HBP-5D), mis saavutas mõne sekundi jooksul kogu süsteemis rõhu  $< 1$  mbar. Plastikvoolikud ühendasid erinevad süsteemi osad (vaakumkamber, kraanid, ballooneid) kokku ja manomeetri ülesanne oli pelgalt vaid ühenduskohtade hermeetilisuse kontrollimine. Antud eksperimendialase ülesseade piiratus tõttu tegeleti ainult kolme gaasilise keskkonna mõju uurimisega: puhta hapniku, õhu (kuivatatud kujul võib lugeda puhtalt  $O_2$  ja  $N_2$  segu) ja kolmandaks keskkondade vahetamiseks tekitatav eelvaakumpumba hõrendus, mida käesolevad töös nimetame „vaakumiks.”

Pulberobjekti fotoluminestsentsi mõõtmiseks paigutati uuritav pulber kas kõrgkvaliteetsesse kvartsküvetti või sensormõõtmiseks väikesse (5 mm x 5 mm) nikkelvõrku, võrgusilmaga  $\sim 50 \mu\text{m}$ .



**Joonis 9:** Eestergastusega fotoluminestsentsi mõõtmise katseskeem.

Kuna Sm spektri kuju ei ilmutanud mingit sõltuvust ümbruskonnast, siis hea signaali-müra suhtega sensorsignaali saamiseks integreeriti Sm kiirgust kogu spektri ulatuses (vt.  $\text{Sm}^{3+}$ -i spektrit  $\text{TiO}_2$ -s jooniselt 7 lk. 18). Kõik antud töö raames läbiviidud sensorefekti uuringud toimusid toatemperatuuril. Tulemused töödeldi rakendustarkvaraga MathCad 13 ja Origin 7.5.

### 3.2 Aeglahutusega sensormõõtmised $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$ pulbritel

Materjalide valmistamist kirjeldavas osas toodud põhjendused, miks sai eelistatud sool-geel meetodil valmistatuid poorseid objekte, sealhulgas sool-geel pulbreid kiledele, on kõik olulised ja kehtivad, kuid mitmeti on tegemist ka pragmaatiliste põhjustega. Tegeleti ju materjaliteadusliku uurimisega, mis põhines  $\text{Sm}^{3+}$  luminesentsi intensiivsusel põhineval hapniku tajumisel ja seega püüti maksimeerida  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  luminesentsi intensiivsust, mis on lihtsamalt realiseeritav suuremate pulbrikoguste kui paksemate kileobjektide puhul. Alternatiivseks viisiks on luminesentsi intensiivsuse asemel mõõta viimase ajalise kineetikat, mis on vähem tundlik intensiivsuse ajaliste fluktuatsioonidele, samas aga aparatuuriliselt ja arvutustehnoloogiliselt nõudlikum.

*$\text{Sm}^{3+}$  iooni fotoluminesentsi kineetika hapnikus, õhus ja vaakumis*

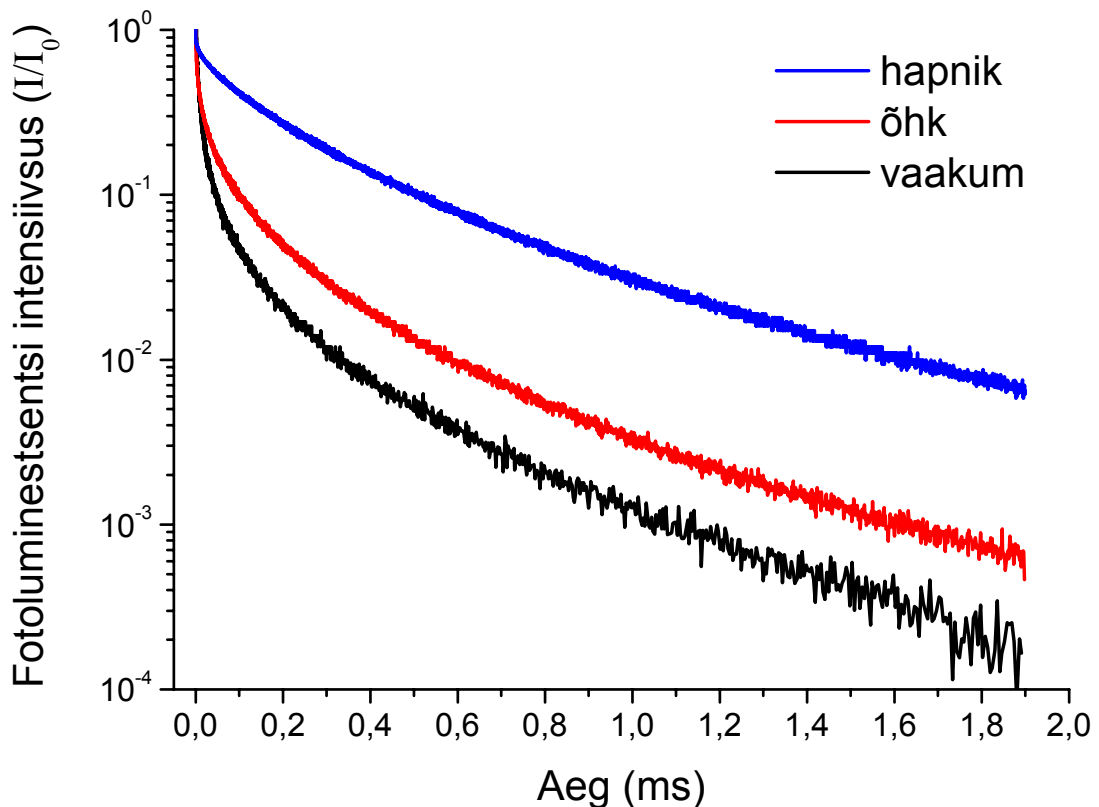
$\text{Sm}^{3+}$  iooni fotoluminesentsispekter  $\text{TiO}_2$  tsoon-tsoon ergastusel omab karakteristlikke kiirgusribasid, mis on interpreteeritud kui üleminekuid energiaseisundilt  $^4\text{G}_{5/2}$  energiaseisunditele  $^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^6\text{H}_{9/2}$ ,  $^6\text{H}_{11/2}$  [45] (vt. joonist 4.b lk. 13) ja käesolevate katseobjektide puhul on vastavate üleminekute kustumiskineetikad olnud identsed. Eelnevalt näitasime, et kustumiskineetika käik sõltub tugevalt objekti lõõmutusastmest, kuid osutub et ka hapniku hulgast gaasilises ümbruses. Joonisel 10 on toodud  $\text{Sm}^{3+}$  iooni fotoluminesentsi järelhelenduse kineetika, kust on täheldatav vaakumis toimuv kiire kustumine läheb sujuvalt üle aeglaselt kustuvaks sabaks hapnikus, andes tunnistust hilistunud energiaülekandest. Kustumiskõverate käik on lähedane venitatud kustuvale

eksponentfunktsioonile:  $I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$  või Bleasdale-Nelder'i astmefunkt-

sioonile:  $I(t) = I_0 \cdot \frac{1}{(a + \gamma \cdot t)^n}$  (viimane on kasutust leidnud bioloogiliste protsesside

modelleerimisel nagu taimede kasvukiirused), kuid vaadeldavates uurimisobjektides

toimivate optiliste protsesside keerukus ei võimalda hetkel anda selget füüsikalist interpretatsiooni nendele lähendusfunktsioonidele. Sestap on piiratud kvalitatiivse analüüsiga. Väikestel hapniku hulkadel täheldatav kustumiskõvera kiire esiosa prevaleerimine annab tunnistust, et kustutamine ei mõjutata koheseid energiaülekandeid vaid viivitatuid energiaülekandeid. Viivituse põhjused võiksid olla tingitud tekitatud laengukandjate vajadusest difundeeruda Sm-ni, et energiaülekanne toimuks.



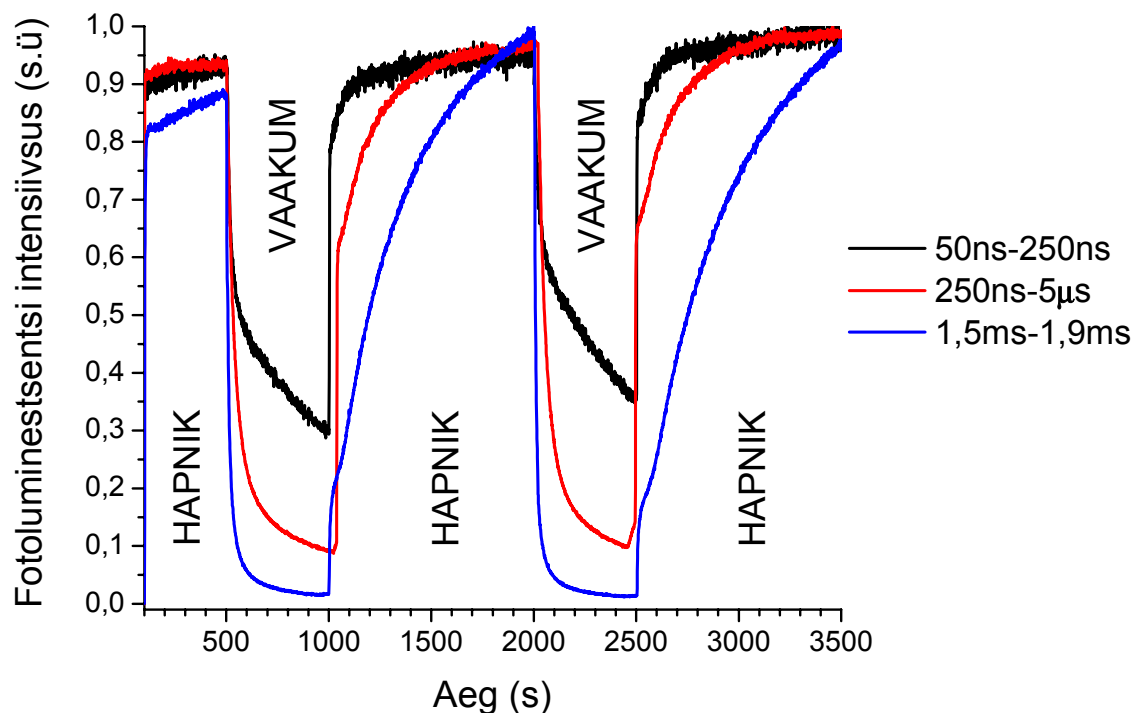
**Joonis 10:**  $\text{Sm}^{3+}$ iooni fotoluminesentsi kustumiskineetika hapnikus, õhus ja vaakumis ergastus 355nm.

#### *Sensorefekt kustumiskineetika eriosades*

Täiendavalt uuriti  $\text{Sm}^{3+}$  FL intensiivsuse muutust hapnik-vaakum keskkonna vaheldumisel kustumiskineetika erinevates osades (vt. joonist 11). Kustumiskineetika ülikiire algusosa (esimesed 50–250 ns) reageerib kiirelt ümbruskonna muutustele, nagu näitab kiire taastumine hapnikus peale vahepealset vakumeerimist. See osa kustumiskineetikast võiks seega olla seotud pinnalähedaste Sm ionidega, mille puhul mittekiirguslike üleminekute osakaal on arusaadavalt suurem. Liikudes kustumiskineetika saba-



ossa suureneb intensiivsuste erinevus hapnikus ja vaakumis ning pulbri tasakordsel eksponeerimisel hapnikule toimub aeglane küllastumine, mis võib kesta 10. minutitest kuni tundideni. Selline aeglane käitumine viitab difusioonilisele päritolule. Jooniste 10 ja 11 põhjal võiks püstitada hüpoteesi, mille kohaselt TiO<sub>2</sub>-s leiavad aset mõnesugused UV-kiirgusega aktiveeritavad ja ümbruskonnaga kontrollitavad difusioonprotsessid (tõenäoliselt hapniku difusioon vakantside vahendusel), mis omakorda mõjutavad energiaülekandes osalevaid laengukandjaid.

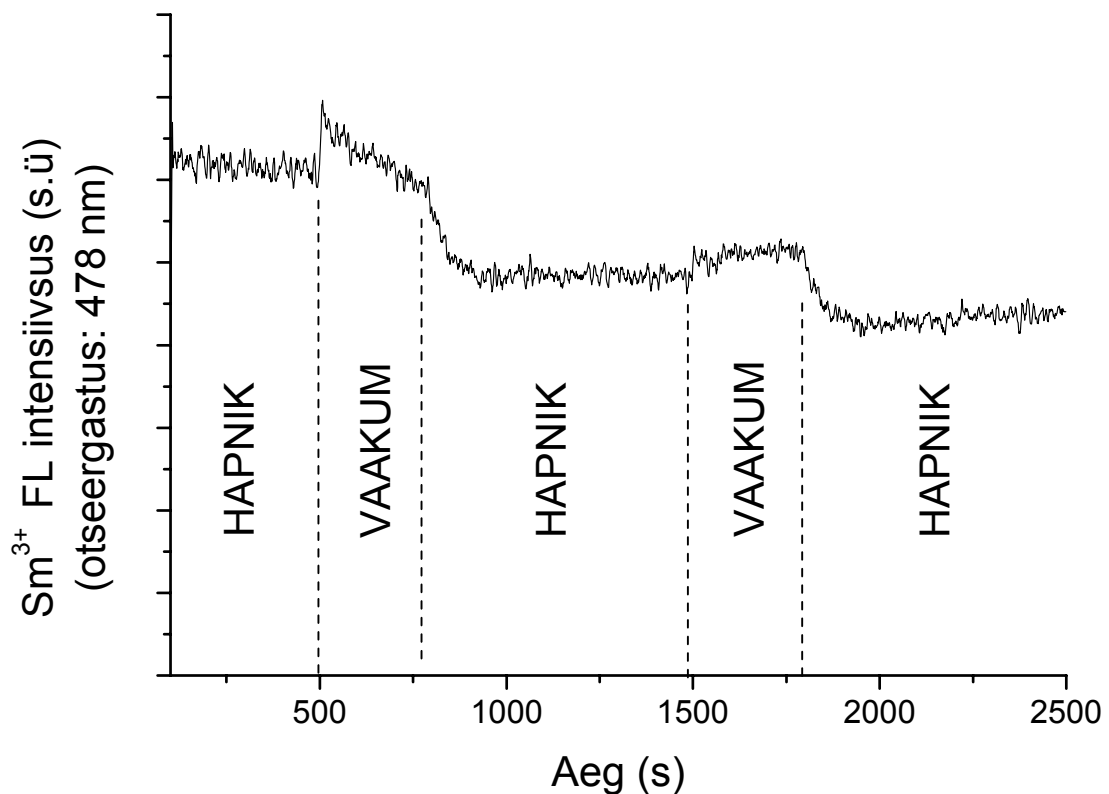


**Joonis 11:** Normeeritud Sm<sup>3+</sup> iooni fotoluminesentsi ajaline käik hapnik-vaakum-hapnik tsüklites. Lähtuvalt kustumiskineetikast on mõõdetud sensorsignaali ajaliseltselt selektiivselt kolmes piirkonnas: kustumiskineetika kiires otsas (50–250 ns), sellele järgnevas piirkonnas (250 ns – 5 µs) ja kustumiskineetika sabaosas (1,5–1,9 ms).

#### *Hapniku mõju Sm<sup>3+</sup> fotoluminesentsile otseergastusel*

Sm<sup>3+</sup> iooni otse ergastuseks kasutati OPO poolt genereeritavat lainepikkusega 478 nm, mis ergastusspektri põhjal vastab Sm-i otseergastusriba maksimumile. Ergastusel 478 nm on mõõdetud Sm<sup>3+</sup> iooni loomulik kiirguslik eluiga ( $\tau \sim 270 \mu\text{s}$ ) ja hapnikutundlikkus vaakum-hapnik-vaakum tsüklites (vt. joonist 12). Antud joonisel näeme, et Sm-i FL käik on risti vastupidine eelnevale joonisele: hapnikus toimub kustumine, vaakumis

teatav intensiivsuse kasv. Siinjuures peab ära märkima, et olgugi otseergastuse tingimustes Sm-i luminesentsisignaali ja fooni suhe oli kümneid kordi suurem kui Sm-i kaudsel ergastamisel, siis Sm-i TiO<sub>2</sub> tsoon-tsoon ergastusel on FL intensiivsus ümbruskonnaga muutuste suhtes kordades tundlikum. Kahjuks ei ole eksperimentaalseid andmeid, kas tundlikkuse erinevus on tingitud eelpool diskuteeritud kiirete ja aeglase protsesside erinevusest Sm-i FL kustutamise mehhanismist või tegemist on sama protsessi erineva ilminguga.

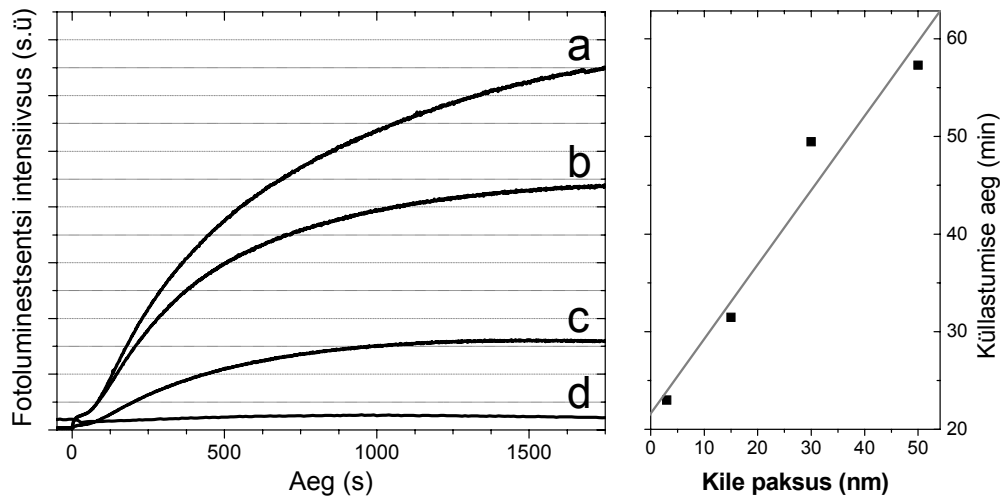


**Joonis 12:** Sm<sup>3+</sup>iooni FL-i integraalne intensiivsuse käik hapnik-vaakum-hapnik keskkonna vaheldumisel otseergastusel (478 nm) TiO<sub>2</sub> pulbris (tegemist on sama objektiga, kui joonisel 11 toodud tulemuste mõõtmisel).

### 3.3 Difusiooniliste protsesside ilmingud Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> kiledes

Saamaks täiendavat kinnitust, kas hapnik-vaakum-tsüklites ilmnenud aeglase protsesside puhul on ikka tegemist difusiooniga, pöördui kontrollitud paksustega kilede poole. Nimelt difusioonilised protsessid peaksid olema tundlikud vähemalt kahele parameetile: kristalliidi suurusele ja temperatuurile (viimane mõjutab difusioonikonsstanti). Käesoleval juhul piirduti esimese parameetri varieerimisega, vaadeldes sensor-

signaali käitumist sool-geel sukelduspindamise meetodil valmistatud erineva paksusega kiledes. Kilede paksusi hinnati ellipsomeetria kaudu, mis näitas, et ühe kastmistsükli käigus kasvab kile paksus keskmiselt 3. nm võrra. 3, 15, 30 ja 50 nm paksuste kiledel mõõdetud  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  FL-i ajas küllastumine  $\text{TiO}_2$  tsoon-tsoon ergastamisel hapniku atmosfääris on toodud joonisel 13.



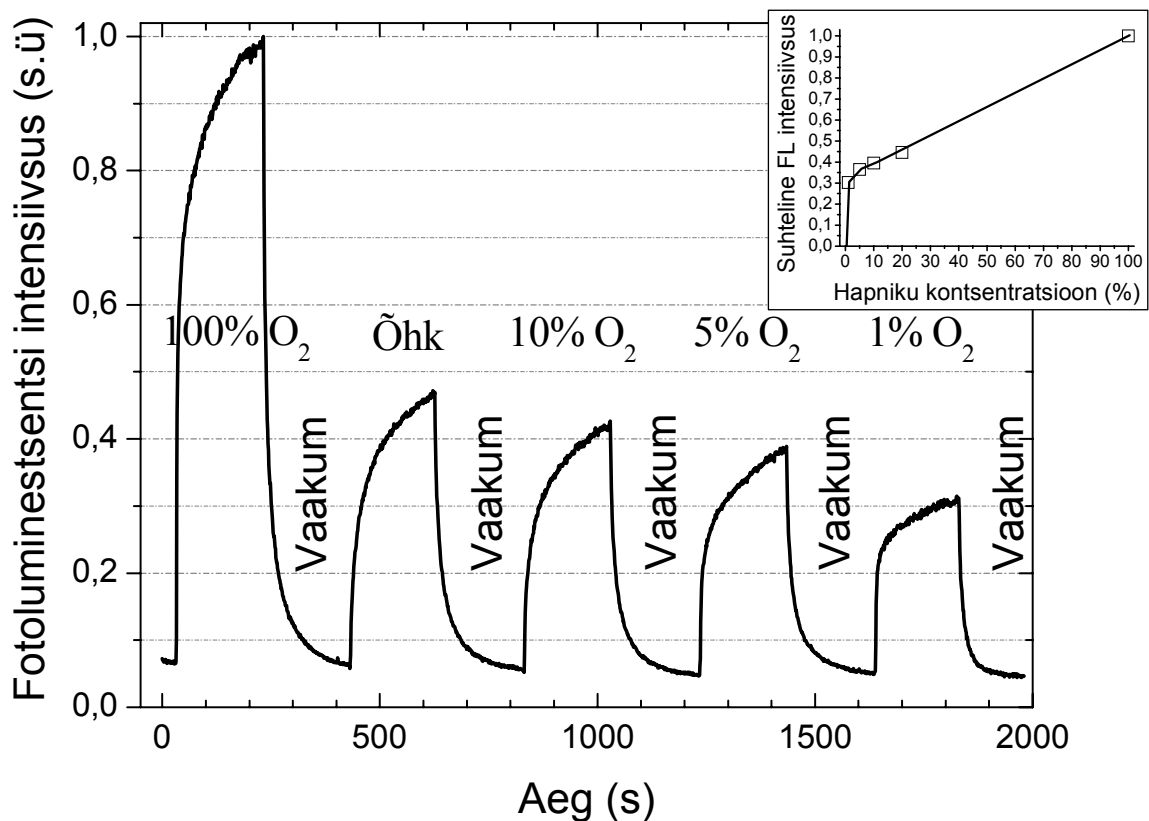
**Joonis 13:** Sool-geel sukeldumispindamise meetodil valmistatud  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  kilede FL-i ajas küllastumine  $\text{TiO}_2$  tsoon-tsoon ergastamisel hapniku atmosfääris sõltuvalt kile paksusest vasakpoolsel graafikul: a) 50nm, b) 30nm, c) 15nm ja d) 3nm ja hinnatud protsessi küllastumise aega (paremal).

Saadud tulemuste ekstrapoleerimisel logaritmiliselt kasvava Elovich-Roginsky valemi alusel on hinnatud antud protsessi küllastumisaega (ajategurid vastavalt: ~1,1 min, ~5,5 min, ~7,1 min ja ~10,3 min). Elovich-Roginsky seaduses [46] on lähtutud eeldusest, et hapniku kemisorptsioon pooljuhi pinnale on eksponentsiaalset vähenev, mis on tingitud hapniku adsorptsioonil tekkiva negatiivse pinnalaengu ( $\text{O}_2^-$  ja  $2\text{O}^-$ ) ja pooljuhis positiivse ruumlaengu tekkest, mis loob potentsiaalbarjääri uute elektronide liikumiseks pinnale. M. Low oma ülevaates, kus ta kajastas gaaside kemisorptsiooni tahkistele [47] viitas Elovichi-Roginsky valemi kasutamisel, et selline logaritmiline tõus osutab ka mitmetele difusiooni poolt domineeritud protsessidele.

### 3.4 $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$ nanostruktuursete materjalide perspektiivsus gaasisensorina.

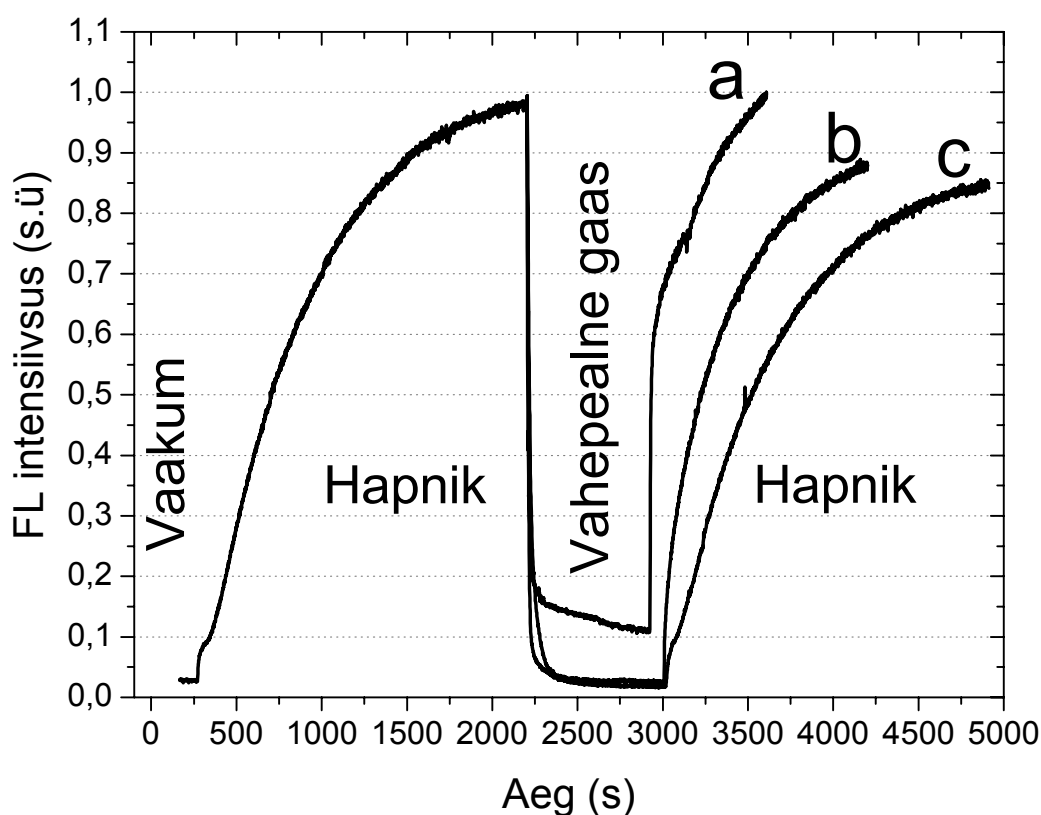
Käesolevas alapunktis eesmärgiks ei ole täiendavalt anda eksperimentaalset tulemusi kõnealuse materjali hapniku tundlikkuse mehhanismide olemuse kohta, vaid pigem demonstreerida uurimisobjektide perspektiivseid omadusi.

Joonisel 14 on toodud võrdlevalt  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  kilede FL-i ajaline käik erinevatel hapniku kontsentratsioonidel lämmastikus (100% = puhas hapnik). Antud doseerimine toimus manuaalselt manomeetri järgi, täites hapnikuga ühendustorustiku manomeetri määrgini (suhtes 1:0,5:0,1), seejärel avati kraan, lasti hapnik objektiruumi ning enne objektiruumi täitmist lämmastikuga normaalrõhule, fikseeriti orienteeruvalt hapniku osarõhu hulk normaalrõhust. Sellise doseerimise ülempiiri (~10%) määrati ühendustorustiku ja objektiruumi ruumalade suhtega. Saadud numbrilised väärtused on suuresti orienteeruvad, lähedasemad on aga hapniku kontsentratsioonide suhtarvulised väärtused.



**Joonis 14:** Illustratiivne  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  pulbrite FL-i hapnikutundlikkusest varieeritud puhtast hapnikust (100%  $\text{O}_2$ ) kuni ~1% hapniku osarõhuni lämmastikus (toodud protsentuaalsed kontsentratsioonid on suhtarvult ligilähedasemad kui arvilise väärtuse poolest).

Uuritavate materjalide puhul on täheldatud ka teatavat nn mälu efekti, mis seisneb selles, et nii sool-geel kiled kui ka pulbrite FL-i ajaline käik on sõltuvalt objektist kergelt mõjutatud eelnevate vaakum-hapnik-õhk tsüklite rohkusest ja pikkusest sh ka sellest, kui aktiivselt on viimase 24-48 tunni jooksul antud objektiga eksperimenteeritud. Nimetatud mõju Sm-i FL-le avaldub identsete tsüklite kordamisel ilmnev teatav luminesentsi intensiivsuse kasvav või kahanev trend. Sellise „mälu” kustumiseks on sageli vaja jätta objekt kuni mitmeks päevaks normaaltingimustele. Antud mälule iseloomulik käitumine ilmnes, kui võrreldi Sm-i iooni FL-i intensiivsuse kustumist vakumeerimisel ja läbipuhumisel inertsete gaasidega (N<sub>2</sub>, Ar, He) ning järgneval taastumisel hapnikuga läbipuhumisel (vt. joonist 15).



**Joonis 15:** Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> kilede FL-i mälulik käitumine: Esimese 2000 s jooksul on näha FL taastumist hapnikus pärast vakumeerimist. Edasiselt on näidatud, kuidas ilma vakumeerimata hapniku välja puhumine „vahepealse gaasiga” kustutab Sm-i luminesentsi, kus vahepealseks gaasiks juhul **a**) kasutati N<sub>2</sub> gaasi, juhul **b**) kasutati Ar gaasi ja juhul **c**) He gaasi. Vastupidine „vahepealse gaasi” välja puhumine hapnikuga toob kaasa sõltuvalt erineva FL intensiivsuse taastumiskäigu.

Lisaks vakumeerimisele kustub Sm-i luminescentskiirgus hapniku ära puhumisel N<sub>2</sub>, Ar või He gaasiga, taas uhtudes objektiruumi pidevalt hapnikuga on taastumiskõved eri gaaside puhul erinevad. Kiireim taastumine hapnikuga läbipuhumisel toimub N<sub>2</sub>, samas hapnikuga He gaasi ärapuhumisel toimuv sarnasus on lähedasem taastumisele vahepealsest vakumeerimisest. On täheldatav küll teatav korrelatsioon molekuli/aatomi suurusega, kuid selle täpsem tõlgendamine on hetkel ebaselge.

## TULEMUSTE ARUTELU

Esitatud eksperimentaalsed tulemused näitavad, et nanopoorse  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  hapnikutundlikkust tingivad protsessid on äärmiselt mitmepalgelised ja selle kõiki aspekte kirjeldava mudeli püstitamine ei ole praeguste teadmiste juures realistlik. Situatsiooni komplitseerib põhiliselt asjaolu, et Sm-i fotoergastus on kaudne (läbi põhiaine), samuti on UV kiiritust tarvis ka hapnikutundlikkuse esilekutsumiseks (otseergastusel on sensoriefektid tuimad ja pigemini vastupidised). Seega toimuvad siin paralleelselt mitmed fotoindutseeritud protsessid, mille eksperimentaalne eraldamine on keeruline,

Sm-i ja üldse haruldaste muldmetallide kaudse ergastuse mehhanismide kohta  $\text{TiO}_2$ -ga sarnastes oksiidmaterjalides puudub universaalne teooria, sest põhiaine elektronergastuste (elektronid, augud, vabad ja seotud eksitonid jms.) iseloom on isegi sama aine erinevates faasides oluliselt erinev (nt. rutiilis eksisteerib vaba eksiton, anataasis aga eksiton autolokaliseerub). Laia keelutsooniga materjalide korral on väga levinud resonantne energiaülekanne autolokaliseeritud eksitonilt lisandile. Pooljuhtide puhul on näidatud jällegi vabade eksitonide või ka individuaalsete laengukandjate lõksustumist lisandiooni lähedusse ja järgnevat Auger' energiaülekannet. Mõlemal juhul on vaja fotoergastatud elektronergastuste difusiooni lisandini, kus rekombineeruda.

Üldiselt võib ette kujutada vähemalt kahte mehhanismi, mille kaudu hapnikusisaldus ümbrusgaasis võiks mõjutada lausmaterjali sisemuses toimuvaid protsesse. Esiteks, on hästi teada, et adsorbeerunud hapnikumolekulide osalusel toimuvad pinnareaktsioonid, mille tulemusena seotakse elektrone aine pinnale. Suure eripinnaga materjalide korral võib see oluliselt mõjutada laengute bilanssi aine sees. Käesoleval juhul ei nähta siiski võimalust, kuidas see efekt võiks juhtida katses nähtud viisil Sm iooni kiirgusomadusi. Teiseks, on mõeldav, et vakantside kui põhiliste oksiidmaterjalis esinevate defektide hulk ja difundeerumine on mõjutatav nii hapniku osarõhuga ümbruskeskkonnas kui ka mitmesuguste fotoindutseeritud protsessidega aine sees ja pinnal. Lausmaterjalis avaldub difusioon arusaadavalt alles suhteliselt kõrgetel temperatuuridel, kuid arvestades katses vaadeldud ajamastaapi, võivad nanomaterjalides difusiooniefektid avalduda juba toatemperatuuril, eriti kui neid protsesse on võimalik stimuleerida UV-valguse koostoimega (vt. pilte Lisas 2 lk. 39). Defektid  $\text{TiO}_2$  kristallis kontrollivad ergastusülekannet põhiaainest või ergastatud Sm ionide mittekiirguslikku kustutamist (kustumiskineetika joonisel 10 viitab viimase variandi realiseerumist).

Juhul kui Raman-spektritest järeldatud 10 nm suurusjärgus kristalliidi suurus on tõepärane, võib kujutleda ka võimalust, et sensorefektis ongi põhiliselt aktiivsed pinnalähedased lisandioonid, millel võiks olla märgatav osakaal kiirguses. Seega valgusega aktiveeritud defektide difundeerumine on mõeldav nii lausmaterjalis kui ka pind-difusioonina piki nanopoorseid kanaleid materjali sisse.

### *Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> hapniku vakantside difusiooni modelleerimine pulbrites*

Saamaks mingitki täiendavat kinnitust difusioonimehhanismi tõepärasuse kohta, on järgnevalt esitatud üks lihtne mudelarvutus. Sellejuures on tehtud järgmised oletused sensorefekti hapnikutundlikkuse kohta.

- Vakantsid TiO<sub>2</sub> kristallis kontrollivad ergastatud Sm ioonide mittekiirguslikku kustutamist vastavalt Stern-Volmeri laadsele seadusele

$$\frac{I_0}{I} = 1 + KC,$$

kus  $C$  on vakantside kontsentratsioon ja  $K$  on konstant.

- Vakantside generatsioon või annihilatsioon aine pinnal on kontrollitav hapniku osarõhuga gaasilises ümbruses.

Modelleerimaks vakantside difusioonilist käitumist pulbris, mille nanokristalle loeme antud lähenduses sfäärilisteks (raadiusena  $a$ ), tuleb ära lahendada vastavate ääretingimustega difusioonivõrrand sfäärilistes koordinaatides. Difusioonivõrrandi

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D\nabla^2 C = 0$$

lahendiks on funktsioon  $C(r,t)$ , mis annab vakantside ruumkontsentratsiooni ajahetkel  $t$  kaugusel  $r$  kera keskpunktist. Antud töös (kasutatud lahendust allikast [48]) arvestame ainult radiaalset difusiooni, seega on konstantsed ääretingimused:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad C(r=a,t) = C_s, \quad C(r,t=0) = C_0$$

Esimene tingimus tuleneb sümmeetriast, teine konstantsest väliskontsentratsioonist  $C_s$  kera pinnal ja kolmas ühtlasest algkontsentratsioonist  $C_0$ . Antud ülesande täpne lahend ei avaldu elementaarfunktsioonide kaudu, kuid on võimalik välja kirjutada järgneva rea kujul:

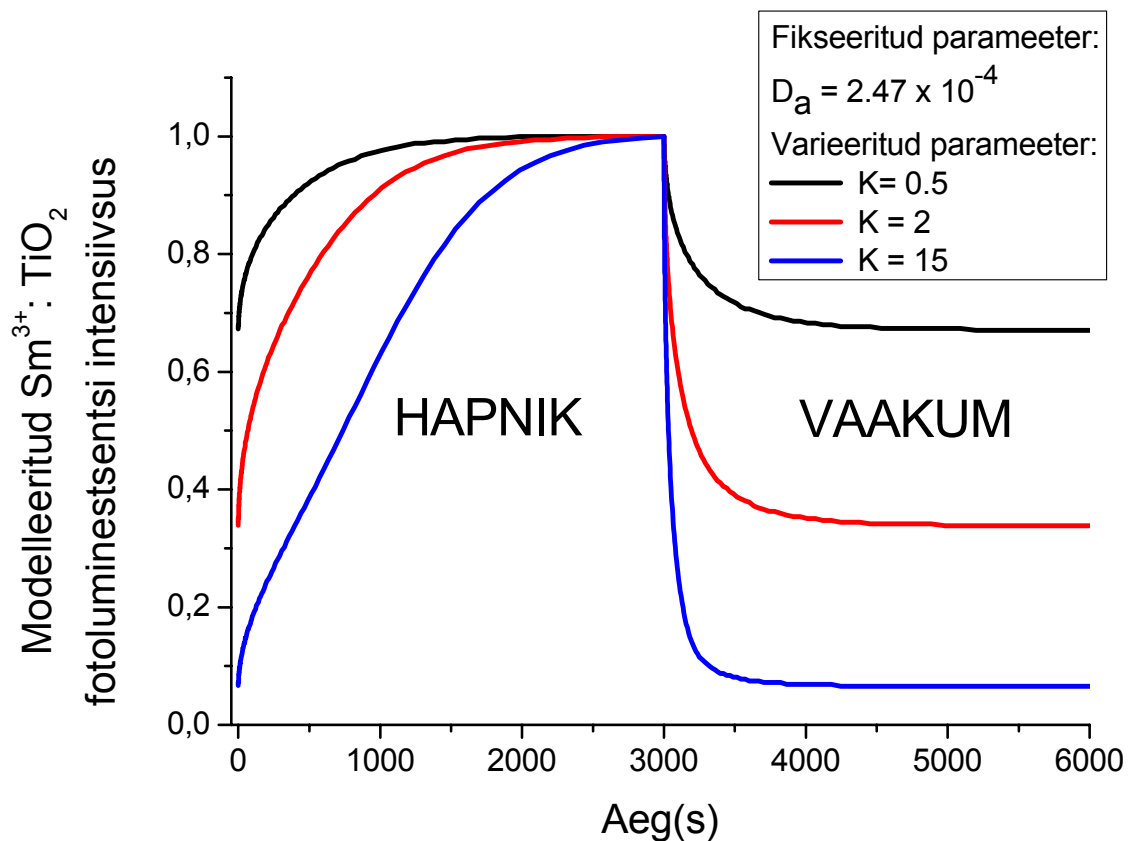
$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{\pi nr}{a}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 Dt}{a^2}\right),$$



kus  $D$  on difusioonikonstant. On mõistlik normeerida kontsentratsioon nii, et  $0 < C < 1$ . Kui ümbruskeskond on vaakum, siis  $C_S = 1$ , hapnikus aga  $C_S = 0$ . Sõltuvate parameetrite vähendamiseks läheme difusioonivõrrandis üle uutele muutujatele  $R = r/a$  ja  $D_a = D/a^2$ . Seega jääb meil järgi kaks sõltumatut parameetrit  $D_a$  ja  $K$ , mida saab varieerida. Kuna  $C$  sõltub kaugusest  $R$  ja  $Sm$ -i intensiivsus omakorda  $C$ -st, siis vaadeldava  $Sm$  intensiivsuse leidmiseks tuleb integreerida üle kogu kerakujulise kristalliidi ruumala:

$$I \propto \int_0^1 \frac{R^2}{1 + KC(R,t)} dR$$

Vastavalt parameetrite  $D_a$  ja  $K$  valikule saadi numbriliste arvutuste tulemusena järgmised  $Sm^{3+}:TiO_2$  FL-i normeeritud intensiivsuste käiku iseloomustavad kõverad vaakum-hapnik ja hapnik-vaakum üleminekul (vt. joonist 16).

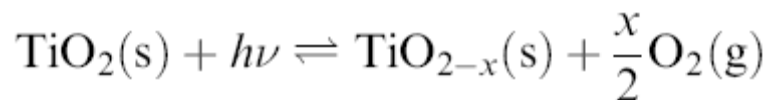


**Joonis 16:**  $Sm^{3+}:TiO_2$  mudelarvutused üleminekul vaakumist hapnikku ja hapnikust vaakumi fikseeritud parameetril  $D_a$  ja kolmel kustutamisparameetri  $K$  väärtusel. Difusioonivõrrandis arvesse võetavate realliikmete arv  $n = 150$ . Kristalliidi raadiusel  $a = 5$  nm, mille põhjal sai hinnatud difusioonikonstandiks:  $D \approx 6 \times 10^{-17} (cm^2/s)$ .

Joonisel toodud difusioonikonstanti hinnati suurusjärguliselt arvestades, et difundeeruva osakese poolt läbitud ruutkeskmise vahemaa ajavahemiku  $t$  jooksul on  $d = \sqrt{Dt}$ . Kuigi tegemist on teoreetilise mudeliga, mille otsene kasutamine katseandmete lähendamisel pole hetkel piisavalt põhjendatud, siis arvutuslikult saadud ja mõõdetud samaariumi luminesentsi signaalide vahel esineb sarnast käitumist, kui sobilikult valida kustutamisparameeter  $K$  ja difusiooniparameeter  $D_a$  (võrdle joonisega 11). Seega esimeses lähenduses, püstitatud hüpoteesidel on alust kirjeldamaks  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  pulbrite sensoromadusi difusioonil põhineva mudeliga.

#### *Võimalikud üldisemad järeldused*

Eespool sõnastatud hüpoteesidele vakantside tekke ja difusiooni kohta on antud ka palju sisulisi põhjendusi, kuid nende kinnitamine antud töös poleks olemasoleva eksperimentaalse informatsiooni näol piisavalt õigustatud. Püüame siinkohal selgitada eespoolpüstitatud mehhanismi täpsemat olemust. Hapniku adsorptsioonil  $\text{TiO}_2$  pinnale tekitavad  $\text{O}_2^-$  ja nende võimalikul dissotseerumisel UV valguse mõjul saame O- reaktiivsed kompleksid, mis rekombineeruvad pinna hapniku vakantsidega [32]. Täiendaval valguse toimel (elektroni kandmisel üle O-alamvõrest Ti-alamvõresse) tekitatakse ka aines  $\text{O}^-$  ioonsed või ka pinnal O kompleksid, mis pinnal rekombineerudes lähevad üle gaasifaasi, suurendades materjalis hapniku vakantside hulka [21]:



Valguse mõjul ja adsorbeerunud hapnike vahendusel toimub vakantside pinddifusioon poorses keskkonnas juba toatemperatuuril [30,32] ja materjali sisemuses  $\text{O}^-$  ioonide difusioonina nn.ioonjuhtivusena [49]. Hapniku kõrgetel osarõhkudel on antud tasakaal nihutatud tugevalt adsorptsiooni poole, mis vähendab vakantside arvu pinnal ja tekitab hapniku vakantsidele materjali sisemuses ja väljaspool ergastavat laserkiirt kontsentratsioonigradiendi. Eeldades, et hapniku vakantsid on otseselt seotud aines laengukandjate lõksustamise ja seega  $\text{Sm}^{3+}$  FL kustutamisega, siis vakantside difusioonikiirus on see, mis limiteerib sensorsignaali reaktsiooniaja. Sõltuvalt valguse intensiivsusest ja hapniku osarõhust materjali kohal, saavutatakse nimetatud protsesside vahel tasakaal.

## KOKKUVÕTE

### LISANDIKIIRGUSE HAPNIKUTUNDLIKKUSE MEHCHANISM TITAANDIOKSIIDIS

Argo Lukneri magistritöö tahkisefüüsika erialal

Käesolevas töös uuriti  $\text{Sm}^{3+}$ -ga aktiveeritud  $\text{TiO}_2$  pulbrite ja fotoluminesentsi (FL) spektraalpiirkonnas 550–850 nm kasutades ergastusallikana põhiliselt 355nm laserkiirgust. Läbiviidud töö eksperimentaalsed tulemused ja järeldused võib kokku võtta alljärgnevalt:

- $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  pulbrite termiline järeltöötlus temperatuuridevahemikus 200–1000°C mõjutab kristalliitide suurust, Sm-i FL-i intensiivsust ja viimase ajalise kustumise kineetikat  $\text{TiO}_2$  tsoon-tsoon ergastusel.
- XPS ja luminesentsspektrite analüüs kinnitas  $\text{Sm}^{3+}$  iooni sekretsiooni materjali pinnale kõrgetel lõõmutustemperatuuridel, mis tõenäoliselt tingib ka Sm-i FL kustumise.
- $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  impulssergastusega FL kustumiskineetika mõõtmine näitas, et Sm-i FL intensiivsus kustub erineva kiirusega hapnikus, õhus ja vaakumis. Mainitud erinevused avalduvad ilmekamalt just kustumiskineetika lõpuosas, olles kõige aeglasem hapnikus ja kiireim vaakumis.
- Aeglahutusega  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  FL-i sensormõõtmised kustumiskineetika erinevates osades hapnik-vaakum-hapnik tsüklitel näitasid, et pinnalähedased protsessid kuuluvad kustumiskineetika kiirese algusesse ja kustumiskineetika lõpuosa määravad protsessid omavad aeglast difusioonilist iseloomu.
- $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  kontrollitud paksustega kilede (paksused 3–50 nm) FL-i mõõtmised hapnikus annavad ka tunnistust difusiooniliste protsesside mõjust antud materjalis.
- Lähtuvalt eksperimentaalsetest tulemustest püstitati hüpotees, et hapniku vakantsid kristallis kontrollivad ergastusülekanne Sm-le põhjainest või ergastatud Sm-i mittekiirguslikku kustutamist ning vakantside hulk aines on kontrollitav hapniku osarõhuga gaasilises ümbruses ja nende difusioon on stimuleeritud UV kiirgusega.
- Koostati teoreetiline mudel hapniku vakantside difusiooni kirjeldamiseks pulbrites, mille arvutuslikud tulemused olid sarnased mõõdetud  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  FL intensiivsuse muutustega hapnik-vaakum üleminekul.

## SUMMARY

### OXYGEN SENSING MECHANISMS OF IMPURITIES EMISSIONS IN TITANIUMDIOXIDE

Master Thesis by Argo Lukner

In these thesis, the photoluminescence (PL) of Sm doped TiO<sub>2</sub> films and powders in the spectral range of 550-850 nm was investigated under 355 nm pulsed laser excitation. The collected experimental data and the conclusions made thereof are as follows:

- The thermal annealing carried out in the temperature range of 200–1000°C noticeably affected the crystallite size of the Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> powders, the intensity and decay kinetics of PL of Sm<sup>3+</sup> under the band-to-band excitation of a TiO<sub>2</sub> host.
- The analysis of XPS and luminescence spectrums indicated a noticeable segregation of Sm impurities onto the surface at annealing temperatures close to 1000°C. It is probably the cause of the quenching of the PL intensity of Sm ions at these annealing temperatures.
- The PL decay times of Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> powders depended strongly on the ambient gaseous environment (oxygen, air, vacuum). The lifetime of Sm<sup>3+</sup> was longest in oxygen and shortest in vacuum.
- Time-resolved measurements of PL intensity of Sm<sup>3+</sup> in oxygen-containing gaseous environments indicated that the surface processes contributed the most to the rapid initial part of the PL decay kinetics whereas the slowly decaying tail exhibited slow diffusion-controlled nature.
- The diffusion-controlled processes were also evident when measuring the PL saturation times of Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> films with thicknesses ranging from 3 to 50 nm.
- Based on the observed experimental data it was proposed that the oxygen vacancies in titaniumdioxide crystals influence either the energy transfer from the host lattice to the Sm<sup>3+</sup> ions or the non-radiative decay of excited Sm ions and the content of oxygen vacancies is controlled by the oxygen partial pressure in ambient atmosphere and also UV-light is assumed to stimulate the vacancy-diffusion in titania.
- An theoretical model was put together to represent oxygen vacancy diffusion in spherical TiO<sub>2</sub> particles, which qualitatively agreed with the experimentally found Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> PL intensity changes in oxygen-vacuum transitions.

## **TÄNUAVALDUSED**

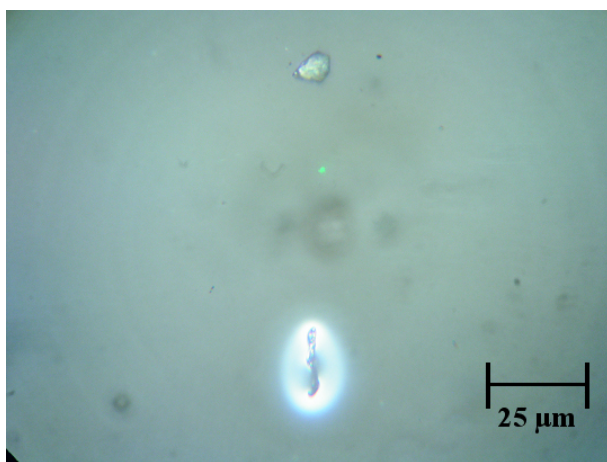
Kasutan siinkohal meeldivat võimalust avaldada tänu ja tunnustust inimestele, kes aitasid kaasa selle töö valmimisele.

Suurimad tänud juhendajatele Ilmo Sildosele ja Valter Kiisale, kelle kaasabil käesolev töö valmis. Väärtuslikku abi eksperimentide teostamisel ja eksperimenditehnika alasel konsultatsioonil andsid teadur Leonard Mattisen (TÜ FI RSL XPS mõõtmised) ja doktorant Martti Pärs (TÜ FI LSL mikroraamanseade). Suure tänuga pöördusin ka doktorant Valter Reedo poole, kes konsulteeris ja abistas sool-geel kilede ja pulbrite valmistamise protsessis ning visualiseeris AFM ja SEM mikroskoopidel saadud materjalid. Lisaks tänan Uppsala Ülikooli ellipsomeetriliste mõõtmiste võimaldamise eest ja Eesti Nanotehnoloogia Arenduskeskust.

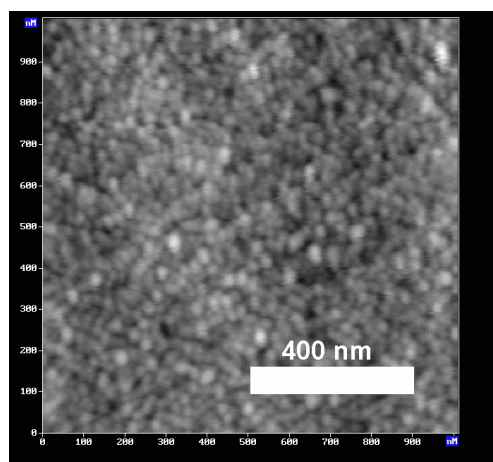
## LISAD

### *Lisa 1: Sool-geel pulbrite ja kilede visualiseerimine*

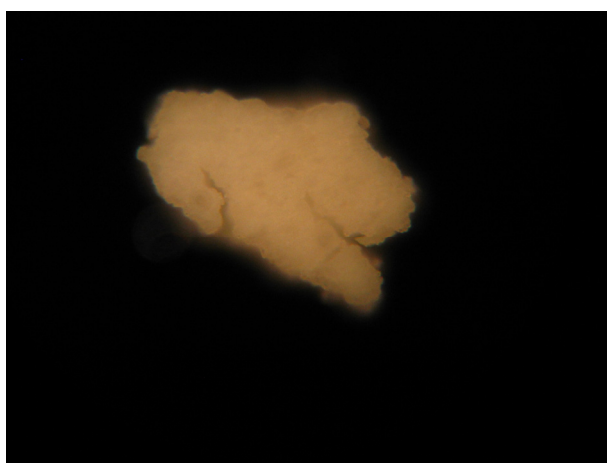
Vasakus tulbas on toodud pildid, mis tehtud uuritavatest objektidest läbi optilise mikroskoobi 50-kordsel suurendusel vaadatuna (joonised 1 ja 3). Kui valgusmikroskoobis näivad kiled ja pulbrid täiesti erinevad, üks ühtlase läbipaistva keskkonnana, teine ebamääraselt kokkupaakunud graanulitena, siis objektide sarnasus ilmneb kilede AFM ja pulbrite SEM pildidel, kus on selgelt täheldatav polükristalliline struktuur (joonised 2 ja 4).



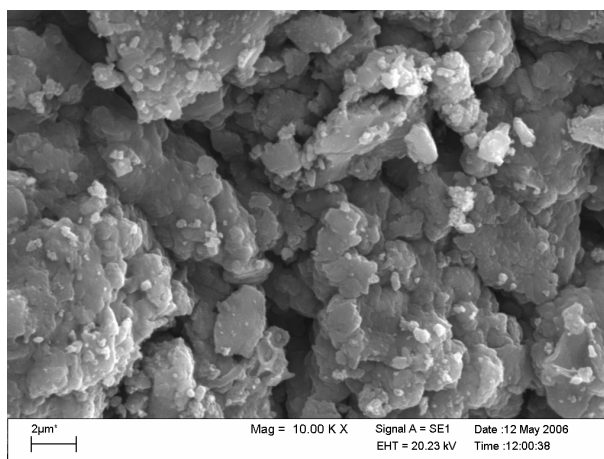
**Joonis 1:** Sukelduspindamisel (10 tsükli) saadud  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  kile (suurendus 50X).



**Joonis 2:** AFM pilt  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  kilest (hinnatud suurendus  $\sim 50\,000\text{X}$ )



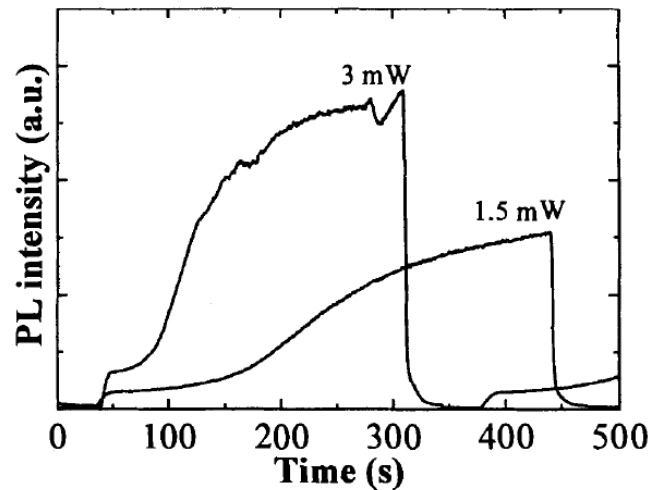
**Joonis 3:**  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  pulber optilise mikroskoobi all (suurendus 50X).



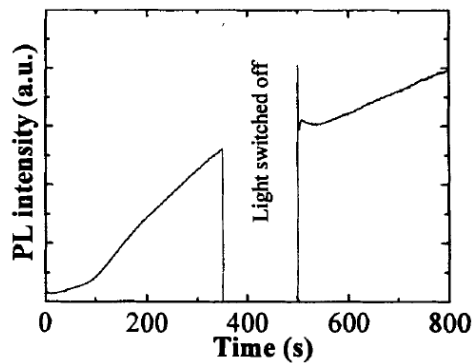
**Joonis 4:**  $\text{Sm}^{3+}:\text{TiO}_2$  pulber SEM mikroskoobi all (suurendus 10 000X).

*Lisa 2: Võimalik UV valguse mõju difusiooniprotsessidele*

Valguse võimalikust mõjust annab tunnistust ka varasemalt publitseeritud töö [43] (V. Reedo, S. Lange, V. Kiisk, A. Lukner, T. Tätte, I. Sildos, Proceedings of SPIE 5946 (2005) 59460F), millest siinjuures esitame kaks pilti, kus on näidatud nii valguse intensiivsuse mõju sool-geel meetodil valmistatud kiledel, kui ka protsessi peatumine valguse puudumisel.



**Figure 5.** Kinetics of the PL intensity in the air in dependence on the average excitation power.



**Figure 3.** Increase of the PL intensity during the irradiation of a sol-gel film in air. Prior to the measurement, the sample was kept in the air for several hours.

## KASUTATUD KIRJANDUS

---

- [1] G Korotcenkov, *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice*, Materials Science and Engineering. B, Vol **139** (2007), 1-23.
- [2] Jinjun Shi, *Recent developments in nanomaterial optical sensors*, Trends in Analytical Chemistry, Vol **23**, No 5, (2004) 351-360.
- [3] M.A. Henderson, W.S. Epling, C.L. Perkins, C.H.F. Peden, Interaction of Molecular Oxygen with the Vacuum-Annealed TiO<sub>2</sub>(110) Surface: Molecular and Dissociative Channels, J. Phys. Chem. B **103** (1999) 5328 -5337
- [4] A.M Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, Chem. Rev. **95** (1995) 735-758
- [5] M.A. Henderson, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, Surface Science Reports **46** (2002) 1-308
- [6] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports **48** (2003) 53-229
- [7] A. Davydov, *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, Wiley & Sons Publishing, United States (2003).
- [8] V. Brynzari, G. Korotchenkov, S. Dmitriev, *Simulation of thin film gas sensors kinetics*, Sensors and Actuators B: Chemical **61**, (1999) 143-153.
- [9] Z. Zhang, K. Xu, W.R.G. Baeyens, X. Zhang, *An energy-transfer cataluminescence reaction on nanosized catalysts and its applications to chemical sensors*, Anal. Chimica Acta, Vol. **535**, Issues 1-2 (2005) 145-152 .
- [10] Jinjun Shi, *Recent developments in nanomaterial optical sensors*, Trends in Anal. Chem., Vol. **23**, No. 5, (2004).
- [11] X. Cao, Z. Zhang, X. Zhang, A novel gaseous acetaldehyde sensor utilizing cataluminescence on nanosized BaCO<sub>3</sub>, Sensors and Actuators B **99** (2004) 30–35.
- [12] A. Brajsa, K. Szaniawska, *The photoconductivity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films*, Optical Materials **26** (2004) 151-153
- [13] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri, Sensors and Actuators B **65** (2000) 260–263.
- [14] A. Hoel, J Ederth, J. Koniczky, P. Heszler, L.B. Kish, E. Olsson, C.G Granqvist *Conduction invasion noise in nanoparticle WO<sub>3</sub>/Au thin-film devices for gas sensing applications*, Smart Materials and Structures **11** (2002).
- [15] T.S. Rantala, T.T Rantala, V. Lantto, *Computational studies for the interpretation of gas response of SnO<sub>2</sub> (110) surface*, Sensors and Actuators B **65** (2000) 375-378.
- [16] C.Damm, F.W. Müller, G. Israel, S. Gablenz, *Structural influences on the photoelectric properties of TiO<sub>2</sub>*, Dyes and Pigments **56** (2003) 151-157
- [17] J. Nelson, A.M. Eppler, I.M. Ballard, *Photoconductivity and charge trapping in porous nanocrystalline titanium dioxide*, J. Photochem. And Photobio. A: Chemistry **148** (2002) 25-31
- [18] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, Electrical behavior of SnO<sub>2</sub> thin films in humid atmosphere, Sensors and Actuators B **54** (1999) 197–201.
- [19] K. Zakrzewska, M. Radecka, M. Rekas, *Effect of Nb, Cr, Sn addition on gas sensing properties of TiO<sub>2</sub> thin films*, Thin Solid Films **310** (1997) 161-166.
- [20] V. Lantto, T. T. Rantala and T. S. Rantala, Atomistic understanding of semiconductor gas sensors, Journal of the European Ceramic Society, Vol **21** (2001) 1961-1965.



- 
- [21] R. Amade, P. Heitjans, S. Indris, M. Finger, A. Haegerb and D. Hesseb, *Influence of gas atmosphere and temperature on the conductivity and the photoconductivity of a TiO<sub>2</sub> single crystal in the surface region*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8** (2006), 777–782.
- [22] Parker J.C, R. W. Siegel, Optical determination of the oxygen stoichiometry of nanophase metal-oxide materials Proceedings of the Acta Metallurgica Conference on "Materials with Ultrafine Microstructures ", Atlantic City, New Jersey, October 1-5, 1990.
- [23] F. Mauvy, J. M. Bassat, E. Boehm, P. Dordor, J. C. Grenier and J. P. Loup, Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation—correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient, Journal of the European Ceramic Society, Vol **24**, (2004), 1265-1269.
- [24] M. Radecka, P. Sobas and M. Rekas, *Ambipolar Diffusion in TiO<sub>2</sub>*, Solid State Ionics, Vol **119** (1999) 55-60.
- [25] K. Zakrzewska K, *Gas sensing mechanism of TiO<sub>2</sub>-based thinfilms*, Vacuum **74** (2004) 335–338.
- [26] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, M. A. Hendersonb and D. R. Jennisonc, *Oxygen-induced restructuring of rutile TiO<sub>2</sub>(110): formation mechanism, atomic models, and influence on surface chemistry*, Faraday Discuss., **114** (1999), 245-258.
- [27] K. Suriye, P. Praserttham, B. Jongsomjit, *Control of Ti<sup>3+</sup> surface defect on TiO<sub>2</sub> nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation and its application in photocatalysis*, Applied surface Science **253** (2007), 3849-3855.
- [28] C.W. Jia, E.Q. Xie J.G Zhao, Z.W. Sun, A.H Peng, *Visible and near-infrared photoluminescence of europium-doped titania film*, Journal of Applied Physics **100**, (2006), 023529.
- [29] C.W. Jia, J.G Zhao, H.G. Duan, E.Q. Xie, *Visible photoluminescence from Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanofibers by electrospinning*, Materials Letters (2007) *in press*.
- [30] R. Schaub, E. Wahlström, A. Rönnau, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Oxygen-Mediated Diffusion of Oxygen Vacancies on the TiO<sub>2</sub> (110) Surface*, Science Vol. **299** (2003).
- [31] S. Wendt jt, *Oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub>(110) and their interaction with H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>: A combined high-resolution STM and DFT study*, Surface Science **598** (2005) 226–245.
- [32] E. Wahlström jt, *Electron Transfer-Induced Dynamics of Oxygen Molecules on the TiO<sub>2</sub> (110) Surface*, Science Vol. **303** (2004), 511-513.
- [33] W.S. Epling, C.H.F Peden, M.A. Henderson, U. Diebold *Evidence for oxygen adatoms on TiO<sub>2</sub> resulting from O<sub>2</sub> dissociation at vacancy sites*, Surf. Sci. **412/413** (1998) 333-343.
- [34] T. L. Thompson, O. Diwald and J. T. Yates, *Molecular oxygen-mediated vacancy diffusion on TiO<sub>2</sub>(1 1 0)-new studies of the proposed mechanism*, Chemical Physics Letters, Vol **393** (2004), 28-30.
- [35] V. Reedo, *Madaladimensionaalsete optiliste materjalide valmistamine sool-geel-meetodil*, Magistritöö, Tartu, 2004.
- [36] H. Schmidt, M. Menning, *Wet Coating Technology for Glass* (<http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm> (külastatud 16.04.2007)).
- [37] R. Plugaru, A Cremades, and J Piqueras, *The effect of annealing in different atmospheres on the luminescence of polycrystalline TiO<sub>2</sub>*, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) S261-S268.

- 
- [38] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, University Press, Cambridge, Great Britain (1988) 21-24.
- [39] M. Moppel, *Konfokaalse mikroskoobi arendamine Raman ja mikroluminestsentsi spektrite mõõtmiseks*, Bakalaureusetöö, Tartu 2005.  
([http://www.physic.ut.ee/~moppel/Tokumentideta/Konfokaalse\\_mikroskoobi\\_arendamine\\_Raman\\_ja\\_mikroluminestsents\\_spektrite\\_m%F5%F5tmiseks.pdf](http://www.physic.ut.ee/~moppel/Tokumentideta/Konfokaalse_mikroskoobi_arendamine_Raman_ja_mikroluminestsents_spektrite_m%F5%F5tmiseks.pdf) külastatud 20.04.2007)
- [40] S. Kelly, F.H. Pollak, Micha Tomkiewicz, *Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO<sub>2</sub> Aerogels*, J. Phys. Chem. B 1997, **101**, 2730-2734.
- [41] D. Bersani, P. P. Lottici, *Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO<sub>2</sub> nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **72** (1), 1998, 73-75.
- [42] V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Tätte, M. Kirm, J. Aarik, *Photoluminescence characterization of pure and Sm<sup>3+</sup>-doped thin metaloxide films*, Applied Surface Science **247** (2005) 412-417.
- [43] V. Reedo, S. Lange, V. Kiisk, A. Lukner, T. Tätte, I. Sildos, *Influence of ambient gas on the photoluminescence of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> films*, Proceedings of SPIE **5946** (2005) 59460F.
- [44] A Lukner, *Gaasikeskkonna mõju lisandioonide kiirgusele Sm<sup>3+</sup>:TiO<sub>2</sub> kiles: rakendusvõimalusi hapniku sensorika*, Bakalaureusetöö, Tartu 2005.  
([http://www.physic.ut.ee/~a0lucky/diplomid/Lukner\\_baktoo2005.pdf](http://www.physic.ut.ee/~a0lucky/diplomid/Lukner_baktoo2005.pdf))
- [45] S. Lange, *Haruldaste muldmetallide ioonid metalloksiid-kiledes: fotoergastusmehhanismide uuringud*, Magistritöö, Tartu, 2005
- [46] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, University Press, Cambridge, Great Britain (1988) 221-231.
- [47] M.J.D. Low, *Kinetics of Chemisorption of gases on solids*, Chem. Rev. **60** (1960) 267-308.
- [48] B. Serin and R. T. Ellickson, *Determination of Diffusion Coefficients*, Journal of Chemical Physics, Vol **9** (1941), 742-747.
- [49] J. A. Kilner, *Fast oxygen transport in acceptor doped oxides*, Solid State Ionics **129** (2000) 13-12.