

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Füüsika Instituut

Laurits Puust

**Monokliinse  $ZrO_2$  fotoluminestsentsi ning termiliselt ja optiliselt  
stimuleeritud luminestsentsi uuringud**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: TÜFI vanemteadur PhD Valter Kiisk

TÜFI LSL laborijuhataja PhD Ilmo Sildos

TÜFI Mobilitas vanemteadur Dr. hab., PhD Yury Orlovskiy

Kaitsmisele lubatud.....

Juhendaja .....

*alkiri, kuupäev*

Tartu 2015

# Sisukord

Sissejuhatus .....	4
1 Kirjanduse ülevaade .....	6
1.1 Laia keelutsooniga materjalide luminesentsomadused .....	6
1.2 Meetodid termoluminesentsi analüüsimiseks .....	10
1.3 ZrO <sub>2</sub> .....	14
1.3.1 Tähtsus ja iseloomustus .....	14
1.3.2 Erinevad faasid .....	15
1.3.3 Luminesentsomadused .....	15
1.4 Objektide valmistamine .....	16
1.5 Aparatuur ja mõõtmismeetodid .....	17
1.5.1 Röntgenstruktuuranalüüs (XRD) .....	17
1.5.2 Röntgenfluorestsents .....	18
1.5.3 FL ergastus- ja kiirgusspektrite mõõtmised .....	19
1.5.4 Koostatud katseseade .....	19
2 Tulemused ja arutelu .....	22
2.1 Koostis ja struktuur .....	22
2.2 Luminesentsi analüüs .....	22
2.3 Termoluminesents .....	26
2.4 Lõksude jaotus ja sügavus .....	30
2.5 Optiliselt stimuleeritud luminesents .....	34
2.6 Luminesentsitsentri ja viivisega luminesentsi tekkimise skeem .....	36
Kokkuvõte .....	37
Edasised uuringud .....	38
Summary .....	39
Tänuavaldused .....	40
Kasutatud kirjandus .....	41

Lisad .....	49
Lisa 1 .....	49
Lisa 2 .....	50
Lisa 3 .....	50
Lisa 4 .....	51
Lisa 5 .....	52
Lisa 6 .....	53
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks .....	54

## Sissejuhatus

ZrO<sub>2</sub> on oma unikaalsete omaduste tõttu üks tähtsamaid metallioksiide, nendeks omadusteks on hea mehaaniline, keemiline ja termiline vastupidavus, kõrge dielektriline konstant, madal soojusjuhtivus, kõrge ioonjuhtivus ja mittetoksilisus. Nende omaduste tõttu on ZrO<sub>2</sub> leidnud laialdast rakendust paljudes valdkondades nagu näiteks gaaside sensoorikas [1], dosimeetrias [2], elektroonikas [3] ja meditsiinis [4]. Kuigi osad kasulikud omadused ilmnevad ainult stabiliseeritud tetragonaalses või kuubilises faasis, siis dopeerimata materjal koosneb enamasti monokliinsest faasist, mida on ka kõige lihtsam valmistada.

Isegi nominaalselt puhastes ZrO<sub>2</sub> proovides, mis koosnevad ainult monokliinsest faasist, võib olenevalt valmistusmeetoditest ja ergastavast lainepikkusest esineda hulk erinevaid laiariibalisi fotoluminestsenti (FL) kiirgusi [5,6]. Kui kasutada ergastamiseks kiirgust, mille energia on madalam ZrO<sub>2</sub> keelutsoonist, siis ilmneb kõige sagedamini kiirgusriba, mille maksimum paikneb 490 nm peal [7-15]. Hoolimata sellest, et seda kiirgust on küllaltki kaua uuritud, ei ole endiselt selle päritolule ühest seletust. Looduslikult on kõigis ZrO<sub>2</sub> materjalides kontrollimatu lisandina väike hulk titaani ja mitmed eksperimentaalsed kui ka teoreetilised tööd viitavad sellele, et kiirgustsentriks nendes oksiidides ongi titaani ioon [7-10], samas on sarnast kiirgust märgatud ka proovides, milles on titaani hulk viidud üliväikeseks (mõni osake miljoni kohta) [6,11-13].

FL omadused on mõjutatud mitmesuguste kristallvõre defektide poolt. Eriti tähtsaks võib pidada defekte, mis suudavad lõksustada materjalis tekitatud laengukandjaid ja teevad võimalikuks eriliste luminestsentsi liikide nagu termoluminestsentsi (TL), optiliselt stimuleeritud luminestsentsi (OSL) ja järelhelenduse toimumise. Nii TL kui ka OSL abil on võimalik hinnata materjalis olevate defektide või neelatud kiirguse hulka, mis on omakorda väga tähtis informatsioon elektroonika [16] ja dosimeetria [17] valdkondades. OSL on eriti atraktiivne, kuna toimib toatemperatuuril ja fokuseeritud laserkiire abil saab signaali mõõta väga väikeselt pinnalt. Kui ZrO<sub>2</sub> TL on küllaltki põhjalikult uuritud, siis leiduvad ainult üksikud tööd tema OSL kohta [2,18].

Käesoleva töö põhieesmärkideks on selgitada ZrO<sub>2</sub> materjalides esinevate defektide kui ka FL tsentri olemust ning demonstreerida tema OSL-i punase ja lähi-infrapunase stimulatsiooniga, mis on kõik vajalik, et astuda sammuke lähemale ZrO<sub>2</sub>-l põhinevale praktilist rakendust omavale järelhelenduvale või optiliselt/termiliselt stimuleeritava luminestsentsiga materjalile. Nende eesmärkide täitmiseks viidi läbi erinevat päritolu (sool-geeliga valmistatud vs kommertsiaalne) ja erinevate lõõmutuskeskkondadega (reduktseeriv vs

oksüdeeriv)  $ZrO_2$  nanopulbrite põhjalik OSL, TL ja FL karakterisatsioon. Täiendavaks eesmärgiks oli sobivate dopeeringute abil nihutada TL piikide asukohti.

Autori panus magistritöö valmimisse oli kõigi spektroskoopiliste ja enamiku struktuursete uuringute läbiviimine, mõõtmistulemuste analüüs läbitöötatud kirjanduse abil ning abistamine objektide valmistamisel.

# 1 Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Laia keelutsooniga materjalide luminesentsomadused

**Luminesents** on kiirgus, mis ei ole soojusliku päritoluga, vaid mille tekitajaks on mingisuguse spetsiifilise (mittesoojusliku) energia juhtimine ainesse, nii et aine satub termiliselt mittetasakaalulisse (ergastatud) olekusse. Aine mittesoojusliku ergastamise vahendiks võib olla valgusega kiiritamine, elektrivool, elektronidega pommitamine, radioaktiivse aine kiirgus, keemiline reaktsioon, hõõrdumine või isegi helilained. Vastavalt räägitakse foto-, elektro-, katood-, kemo-, tribo- ja sonoluminesentsist.

**Fosforentsents** on fluorentsentsi kõrval üks luminesentsi alaliike. Kui fluorentsentsi puhul toimub molekuli relakseerumine singletsest ergastatud olekust, siis fosforentsentsi jaoks peab vahepeal toimuma elektroni spinni muutus tripletsesse olekusse. Tripletses olekus elektroni spinn on paralleelne algolekus oleva elektroni spinniga ja seega on tema tagasiminek põhiseisundisse kvantmehaanika järgi keelatud. See tähendab, et protsess ei toimu kõige efektiivsemat teed pidi ja leiab aset harva ning seetõttu on fosforentsents võrreldes fluorentsentsiga väga pika elueaga.

**Järelhelendus** ei ole fosforentsents (kuigi seda kirjanduses tihti peale nii esitatakse), kuna valguse pikk kestvus peale ergastava kiirguse eemaldamist ei ole seotud keelatud üleminekutega luminesentsitsentris, vaid sellega, et ergastav kiirgus talletatakse materjalis olevates defektides, mille olemus on enamasti luminesentsitsentrist täiesti erinev [19]. Reaalses kristallis esinevad tavaliselt mitmesugused kristallstruktuuri sisemised defektid (vakantsid, interstitsiaalid) ning lisandite ioonid. Kristalli energeetilises spektris vastavad neile ideaalsusest kõrvalekaldumistele lokaalsed energianivood, mis asuvad keelatud energiatega piirkonnas (keelutsoonis). Need defektid võivad osutada materjalis ergastava kiirguse poolt tekitatud laengukandjatele lõksudeks. Lõksude sügavusest (energeetiline kaugus juhtivustsoonist) 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.

Järelhelenduse fenomen, tuntud veel ka kauakestva või püsiva luminesentsi nime all, on inimkonnale tänu hiinlaste tehtud maalile teada juba üle tuhande aasta, mis teeb sellest suure tõenäosusega vanima dokumenteeritud luminesentsi liigi [19]. Kahjuks ei ole täpselt teada, milliseid materjale hiinlased Jaapani keisrit maalides kasutasid. On leitud vaid kirjeldusi, et värve oli segatud erilist sorti pärlikarpidega. Esimene teaduslikult

dokumenteeritud järelhelenduse jälgimine leidis aset aastal 1602, kui Itaalia kingsepp ja alkeemik Vincenzo Casciarolo avastas kuulsa Bologna kivi [20]. Galilei Galileo tundis samuti järelhelenduva kivi vastu huvi, kuid ta ei avaldanud sellel teematikal midagi, mis arvatavasti oligi talle parem, kuna ta oli tol ajal juba Rooma paavsti käsul koduarestis ja seetõttu ei vajanud ta lisaprobleeme, mis oleksid võinud tekkida, kui ta oleks hakanud uurima taevalike omadustega ning tugevalt alkeemiaga seostatud Bologna kivi. Lõplik seletus Bologna kivi järelhelendusele selgus alles mõned aastad tagasi, kui tõestati, et kivi koosneb ühevalentse vase ebapuhtusega BaS-ist mitte tihti ekslikult arvatud BaSO<sub>4</sub>-st [21]. Alles sada aastat tagasi jõudis turule esimene arvestatava efektiivsusega järelhelenduv materjal, mida kasutati pimedas nähtavate kellaseierite tegemiseks. Selleks materjaliks oli ZnS:Cu, millele järgnesid varsti CaS:Eu<sup>2+</sup> ja (Ca,Sr)S:Bi<sup>3+</sup> [23]. Esimesed helenduvad kellad olid mõeldud sõduritele. Esimeses maailmasõjas, et nad saaksid ööpimeduses koordineeritult ilma oma asukohta reetmata kindlal kellajal rünnata. Sellise nõudliku rakenduse jaoks oli sulfiidide järelhelendus liialt nõrk ja lühiajaline ning neile lisati ergastamiseks radioaktiivset raadiumi, mida tol ajal veel inimorganismile kahjulikuks ei peetud [24]. Paljud noored naised asusid hästitasustatud tööle, milleks oli kellaseierite värvimine, ja seda teadmata, et poole aasta jooksul neelavad nad alla ligi 4 milligrammi raadiumi. Radioaktiivne aine sattus neile organismi, kuna pintslipeade teravdamiseks kasutasid nad oma huuli. Tegemist oli küllaltki populaarse tehnikaga (*lippointing*), kuid selle tagajärjed olid kergelt öeldes õõvastavad. Värvijad kannatasid aneemia käes ja neil tekkis sarkoom - luud muutusid nii nõrgaks, et võisid isegi kergel jalutuskäigul murduda [25]. Jättes need hirmujutud ajalukku ja tagasi põhiteemasse pöördudes peab mainima, et lisaks eelmainitud puudujääkidele on sulfiidid väga tundlikud niiskuse suhtes ja seetõttu oli nende kasutatavus tugevalt takistatud ning korralik buum järelhelenduvate materjalide arenduses ja rakenduses jõudis kätte 1990-ndate keskpaigas, kui tutvuti Eu<sup>2+</sup> dopeeritud leelismuldmetallide aluminaatidega ((Ca, Sr, Ba)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>) [26]. Praeguseks on välja töötatud pika järelhelendusega (üle 5-30 tunni) materjalid kõikide põhivärvide jaoks, millest populaarseimad sinised on CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> [27] ning Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> [28] ja rohelised SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> [29] ning Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> [30]. Punase järelhelendusega materjalide areng on jäänud teistest värvidest veidi maha ja endiselt on levinuimad sulfiididel põhinevad materjalid Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, mis tuleb tugeva väavli lõhna vältimiseks siduda ümbritseva maatriksiga [31]. Pikima praktikas rakendatava järelhelendusega materjaliks on Cr<sup>3+</sup> dopeeritud tsink gallogermanaadid (Zn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Ge<sub>z</sub>O<sub>(x+(3y/2)+2z)</sub>), mille infrapunast valgust on võimalik veel mõõta kuni uskumatud 360 tundi (2 nädalat) peale ergastava kiirguse eemaldamist [32].

**Termoluminestsents** (TL) on peale kiirgusliku energia neelamist termilise stimulatsiooni tagajärjel lõksudest vabanevate laengukandjate abil tekkiv valguskiirgus. Termoluminestsentsi fenomeni avastas aastal 1663 Sir Robert Boyle, kui ta märkas oma pimedas magamistoas teemantist õrnalt kumavat valgust, mis ilmes peale seda kui ta oli seda hoidnud vastu oma sooja paljast keha. Hiljem kordas ta oma eksperimenti rafineeritumate soojusallikatega - küünla, kuumutatud metalli ja hõõrdumisega. Boyle'i jälgitud efektile andis seletuse kolmveerand sajandit hiljem Du Fay, kes tõestas, et tegu on hilinevad luminesentsiga [33].

Materjalides leiduvate lõksude uurimiseks kasutatakse tihti TL mõõtmisi. Selleks esmalt tühjendatakse lõksud kõrgel temperatuuril (edasiste mõõtmiste lõpptemperatuuril) ja seejärel laetakse mõõtmiste algtemperatuuril. Järgnevalt tõstetakse kindla eeskirja järgi (enamasti lineaarselt) temperatuuri ja samal ajal registreeritakse proovilt tulevat kiirgust saades TL 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 [34].

Esemete vanuse määramisel TL 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 [35], keraamika korral ahjuga [36]) või otsese päikesevalgusega (setete korral [37]). Seega eeldab selline dateerimine nullistavat sündmust, mis tühjendaks kõik eelnevalt hõivatud lõksud. Kui seda materjali uuesti kuumutada, siis kiirgab materjal valgust, mille intensiivsus on proportsionaalne temas kahe nullistava protsessi vahel neeldunud kiirguse doosiga, sest mida pikem aeg möödub, seda rohkem jõuab laenguid lõksudesse koguneda. 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. TL dateerimist kasutatakse siis, kui raadiosüsiniku meetod ei ole võimalik (näiteks setete korral). TL-i saab kasutada tavalistes tahkefaasilistes uuringutes, kuna väikeste ebapuhtustega kristallid on paljude tänapäevaste tahkiste nurgakivideks. TL abil saab teha pikaajalise kiirguse indikaatori - kui Geigeri loendur teeb hetkelisi lühiajalisi mõõtmisi, siis TL-il põhinev mõõtur reageerib summaarsele kiirgusele läbi aja. Et kaitsta inimesi, kes töötavad tuumareaktorite või mõne muu ohtliku radioaktiivsuse allika läheduses, liigse kiirgusdoosi eest, kannavad nad liitiumfluoriidist märke [38]. Inimesed, kelle käed on paljastatud ohtlikule kiirgusele, kannavad erilisi



sõrmuseid. Need märgid ja sõrmused lõõmutatakse enne käikulaskmist ja hiljem saab nende TL-i mõõtes teada, kui suure kiirgusdoosi on inimene saanud [39].

TL-i saab igatüüpi näha vägagi lihtsasti kättesaadavate vahenditega. Piisab pimedast toast, kuumast pliidist ja tavalisest liivast. Kui see liiv visata kuumale pliidile, siis juba mõne hetke pärast vabastab iga liivatera endas salvestunud energia, tuues endaga kaasa ilusa valgusmängu [40].

**Optiliselt stimuleeritud luminesentsi (OSL)** omavad materjalid suudavad analoogselt TL materjalidele salvestada endas energiat. Salvestatud energia saab vabastada stimuleerides materjali madala energiaga valgusega (nähtava, lähi-infrapunase või infrapunase valgusega). Stimuleerimise tulemusena saab jälgida fosfoori (tahkis, mis ergastatuna luminesceerib) kiirgustsentritelt tulenevat valgust, mille sagedus on suurem stimuleeriva valguse omast [41]. Rakenduslikust vaatevinklist on nende tööpõhimõtted küll sarnased, kuid OSL meetodikal on mitmeid eeliseid TL ees. OSL signaali kättesaamine on täiesti optiline - ei ole vaja palju energiat kulutavaid küttekehasid ega termopaare, pole vaja luua head termilist kontakti objekti ja kütteseadme vahel ning signaali on võimalik lugeda väga väikesest lokaalsest osast kogu materjali pinnal [42]. Elimineerides kuumutamise kõrgetele temperatuuridele saab kasutada aparatuuris plastikust detaile ja välditakse kiirguse termilist kustutamist [43] ning defektide struktuuri muutust termiliselt stimuleeritud difusiooni kaudu [42]. Tänu oma märkimisväärsetele omadustele on OSL materjalid äratanud palju tähelepanu mitmetes aspektides, nagu näiteks dosimeetrias, infrapuna detektsioonis, optilise informatsiooni salvestamises ja meditsiinilistes „in-vivo“ uuringutes [42-44].

Hetkel kommertsiaalselt kättesaadavad OSL materjalid sisaldavad tüüpiliselt leelismetallide halogeniide (KCl) [22], leelismuldmetallide halogeniide (BaFBr ja SrFCI) [45,46] ja leelismuldmetallide sulfide (SrS, CaS) [47,48]. Nende materjalide hulgast on ainult sulfide võimalik optiliselt stimuleerida lähi-infrapunase valgusega, kuid sulfiidide keemiline ja termiline vastupidavus ei ole hea ja seetõttu ei ole nad keskkonnasõbralikud [44,49]. Viimasel ajal on palju tööd tehtud keerukate oksiidsete ühenditega ( $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Eu}^{2+}, \text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  ja  $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{SnO}_8: 0.5\text{Cr}^{3+}$ ) [50-53], kuid praktiliste eesmärkide täitmiseks peaks nende energia salvestamise mahtuvus olema oluliselt suurem. Seega on vajalik otsida uusi OSL materjale, millel oleks hea keemiline stabiilsus, piisav energia mahtuvus ja mida oleks võimalik stimuleerida infrapunase valgusega.

## 1.2 Meetodid termoluminestsentsi analüüsimiseks

Materjalis olevate elektronlõksude sügavuste määramiseks TL mõõtmiste kaudu on palju erinevaid meetodikaid ja seepärast peatume siinkohal ainult kõige levinumatel variantidel. Esimese arvutamise meetodi pakkus välja Urbach, kes leidis empiirilisel, et küllaltki hea lõksu sügavuse hinnangu saab lihtsa valemiga, kus  $E$  on elektronvoltides ja  $T_m$  kelvinites [54].

$$E = \frac{T_m}{500}$$

Esimese teoreetilise mudeli esitasid 1941. aastal Randall ja Wilkins, nende teooria järgi on kiirguse intensiivsus  $I$  kuumutamise käigus proportsionaalne lõksude hulga  $n$  ja sagedusfaktoriga  $s$ , mis näitab elektronide lõksust vabanemise sagedust [20,34]

$$I \propto n \times se^{-E/kT}$$

Selle teooria eelduseks on see, et kõik lõksust vabanenud laengukandjad rekombineeruvad luminesentsitsentris ja taaslõksustumist peetakse tühiseks. Uurides 1948. aastal taaslõksustumise mehhanismi võimalikkust, töötasid Garlick ja Gibson välja teist järku kineetika valemi, kui nad said mitmete materjalide puhul tunduvalt paremaid tulemusi võttes kiirguse intensiivse võrdeliseks  $n^2$  [34].

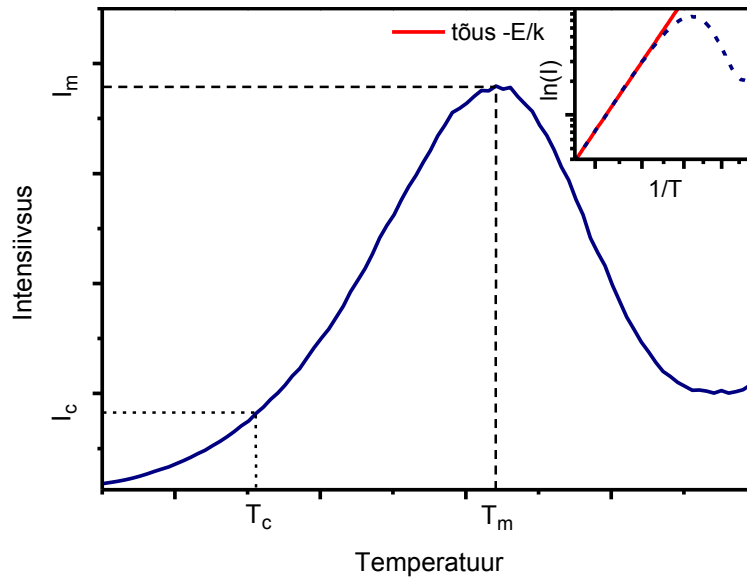
$$I \propto sn^2 \times e^{-E/kT}$$

Kasutades Randall-Wilkinsi või sellega seotud meetodeid jäetakse hätta kahe probleemiga. Esiteks ei teata 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 temperatuurist ja seetõttu muutub TL mõõtmiste käigus.

Algse tõusu meetod on kiire ja lihtne ning põhineb sellel, et TL kõvera alguse tõusu osa on temperatuuriga eksponentsiaalses sõltuvuses ja see kehtib igat järku kineetika puhul. Alguse osas on alles väga väike osa laengukandjaid vabanenud ja seega võib pidada  $n$ -i konstantseks ning me saame järgneva võrrandi.

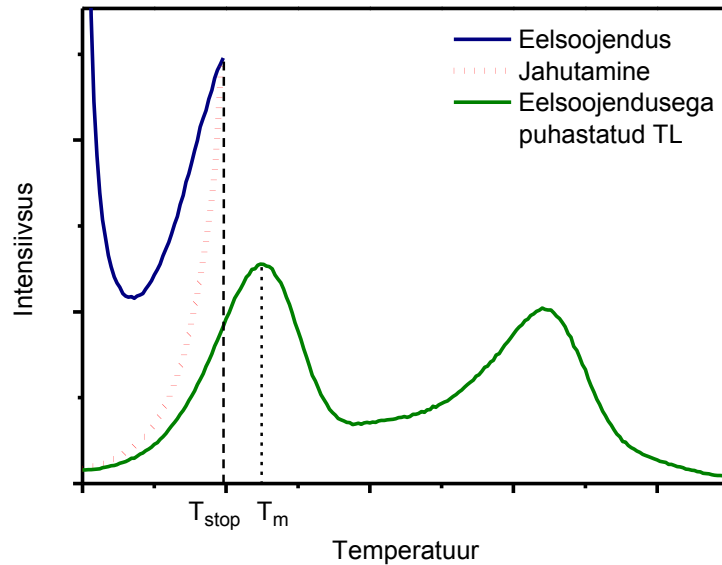
$$I(t) = const \times e^{-E/kT}$$

Konstrueerides algse tõusu osast graafiku  $\ln(I)$  vs  $1/T$  saame sirge tõusu, millest on lihtne leida ka aktivatsiooni energia  $E$  (Joonis 1) [34]. Kõige tähtsam nõue on see, et algse osa määramisel ei ületataks kriitilist temperatuuri  $T_c$ , millest kõrgemal ei ole  $n$  enam konstantne ja võrrand kaotab kehtivuse. On eksperimentaalselt tõestatud, et  $T_c$ -le vastab hinnanguliselt 10-15% maksimaalsest piigi intensiivsusest [55].



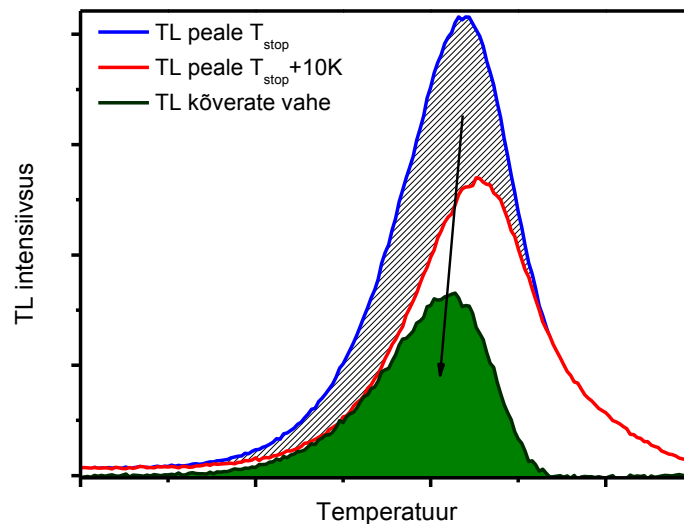
Joonis 1. Algse tõusu meetod TL analüüsis

Algse tõusu meetodit saab rakendada ainult juhul kui uuritav TL piik on selgelt teistest eraldatud. Reaalsete TL kõverate puhul on see pigem haruldane, et esinevad üksikud isoleeritud piigid ja piikide lahutamiseks kasutatakse termilise puhastamise meetodit. Selles meetodis kuumutatakse objekti temperatuurini  $T_{\text{stop}}$ , tühjendades sellega osa lõkse. Objekt jahutatakse seejärel kiirelt maha ja mõõdetakse üles kogu TL kõver [Joonis 2]. Järgnevalt korratakse eelnevat protseduuri veidi kõrgema  $T_{\text{stop}}$  temperatuuriga. Nii saab põhimõtteliselt eemaldada iga piigi esialgselt osast eelmise piigi ja kasutades algse tõusu meetodit leida igale  $T_{\text{stop}}$  temperatuurile vastava aktivatsiooni energia  $E$ . Koostades graafiku  $E$  vs  $T_{\text{stop}}$  ilmneb trepilaadne kõver, kust saab hinnata erinevate lõksude hulka ja neile vastavaid energeetilisi sügavusi. Kui tegu on väga lähestikku paiknevate piikidega või piikide pideva jaotusega, siis on alati oht, et eelnev piik ei ole täielikult kustutatud ja lõksude sügavuste hinnangud võivad seeläbi valed olla ja ka treppstruktuur võib jääda tekkimata.



Joonis 2. TL kõvera termiline puhastamine temperatuurini  $T_{stop}$

Termiline puhastamine mõjub ainult TL kõverate madaltemperatuursele osale, kuid täielikult eraldatud piikide jaoks oleks vajalik puhastamine mõlemalt poolt. Sel puhul on võimalik kasutada järgnevat lähenemist, kus lahutatakse igast  $T_{stop}$  temperatuurini puhastatud TL kõverast järgmine, kõrgema eelsoojenduse temperatuuriga kõver, jättes alles täiesti eraldiseisvad TL piigid (Joonis 3) [56].



Joonis 3. Individuaalsete piikide saamise meetodi põhimõte

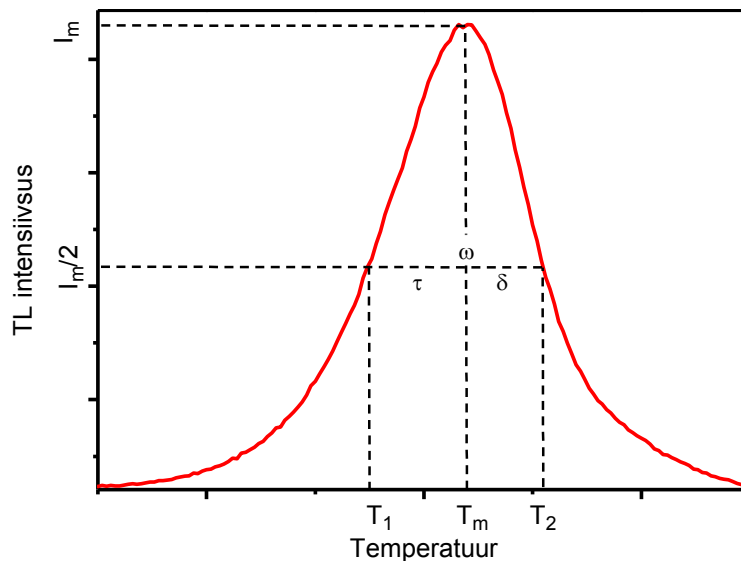
Erinevate lõksude arvu kättesaamiseks saab kasutada alternatiivse meetodina  $T_m - T_{stop}$  meetodit, kus jälgitakse kuidas muutub TL esimese piigi maksimumi asukoht  $T_m$  sõltuvalt  $T_{stop}$  temperatuurist. Konstrueeritakse graafik  $T_m$  vs  $T_{stop}$  ja taaskord peaks ilmema astmeline

struktuur, mille järgi saab hinnata erinevate lõksude hulka. Kui astmed ei ole horisontaalsed platood, siis see viitab pidevale lõksude jaotusele [34].

Piigi kuju meetodites kasutatakse tavaliselt ainult kahte või kolme TL kõvera punkti. Nendeks punktideks on piigi maksimum  $T_m$  ja piigi madal- ning kõrgtemperatuurne poolkõrgus vastavalt  $T_1$  ja  $T_2$  (Joonis 4). Kuju meetodites tuleb arvestada ka kineetika järguga, kuna piigi kuju on sellest tugevalt mõjutatud. Väljapakutud valemeid on küllaltki suur hulk ja kõiki neid käesolevas töös kirjeldada ei ole võimalik, seega peatume põgusalt ainult Tšeslav Luštšiku ja Reuven Cheni töödel. Luštšiku valemities kasutatakse piigi poolkõrgusel olevat kõrgtemperatuurset laiust ( $\delta = T_2 - T_m$ ) ja piigi maksimumi  $T_m$  (Joonis 4) [57]. Esimest järku kineetika korral avaldub aktivatsiooni energia  $E = kT_m^2/\delta$  ja teist järku kineetika korral  $E = 2kT_m^2/\delta$ . Kasutades lisaks  $\delta$  ka piigi poolkõrgusel olevat madaltemperatuurset laiust ( $\tau = T_m - T_1$ ) ja kogu laiust ( $\omega = T_2 - T_1$ ) töötab Chen välja üldise valemi mõlemat järku kineetika jaoks

$$E = c_\gamma \frac{kT_m^2}{\gamma} - b_\gamma 2kT_m$$

kus  $\gamma$  on kas  $\tau$ ,  $\omega$ , või  $\delta$  ja  $c_\gamma$  ning  $b_\gamma$  on kineetika järgust sõltuvad konstandid [34,54].

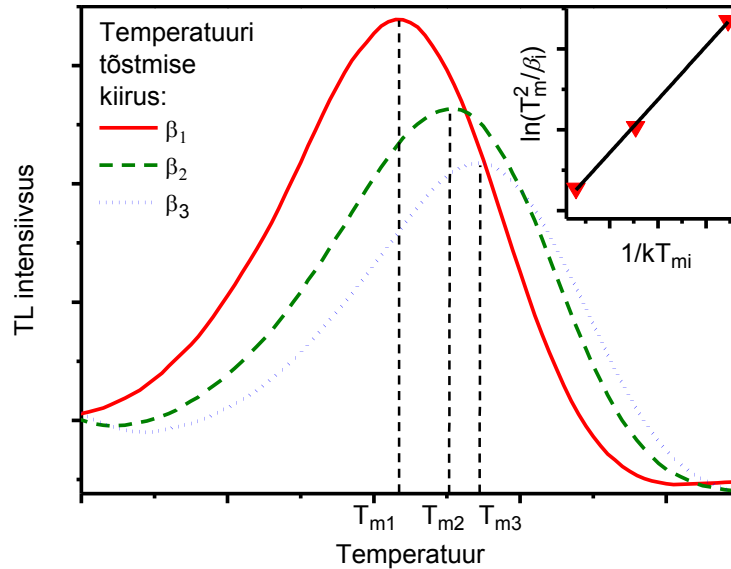


Joonis 4. Piigi kuju meetodil kasutatavad punktid TL analüüsis

Piigi asukoha meetoditest on populaarseimaks Hoogenstraateni meetod, mis küll põhineb esimest järku kineetikal, aga kehtib ka üldiste järkude korral seni, kuni kineetiline järk püsib muutumatuna [34]. Hoogenstraateni meetodi puhul korratakse TL mõõtmisi mitmel erineval kuumutuskiirusel  $\beta_i$ . Lõksude sügavuse leidmise valemi järgi nihkub piigi asukoht erinevatele temperatuuridele  $T_{mi}$  koos temperatuuri kiiruse muutusega. Iga erineva kiiruse jaoks saame kirjutada erineva võrrandi.

$$\frac{\beta_i E}{k T_{mi}^2} = s \times e^{-E/k T_{mi}}$$

Täielikult saame elimineerida  $s$ -i tehes graafiku ordinaatteljega  $\ln(T_{mi}^2/\beta_i)$  ja abstsisseljega  $1/T_{mi}$ . Saadud katsepunktid lähendatakse sirgega ja antud sirge tõus ongi võrdne lõksu aktivatsiooni energiaga ehk lõksu sügavusega (Joonis 5) [34].



Joonis 5. Hoogenstraateni meetod TL piikide analüüsis.

Selle asemel, et kasutada lihtsaid tuletatud valemeid võib parameetrite ( $E$ ,  $s$ ) leidmiseks kasutada ka TL piigi teoreetilise profiili sobitamist eksperimentaalse kõveraga. Meetod nõuab esmalt mõõdetud TL kõvera sisestamist, programm genereerib seejärel teoreetilised piigid, mida ta hakkab parameetrite muutmiselega eksperimentaalsele kõverale lähendama. On mitmeid spetsiaalselt ainult sellel eesmärgil konstrueeritud programme, näiteks GlowFit [58] ja TAnal [59], aga on võimalik realiseerida vastav arvutus ka üldotstarbelistes matemaatikapakettides nagu Matlab, Mathcad, Mathematica või koguni mõnes tabelarvutuskeskkonnas [60]. Probleemid tekivad sellisel analüüsi meetodil kui TL kõveras on lähestikku asetsevad piigid ja pole kindlalt teada, mitmest piigist kõver koosneb.

## 1.3 ZrO<sub>2</sub>

### 1.3.1 Tähtsus ja iseloomustus

Tsirkooniumdioksiid (tsirkoonia) on üks enim uuritud keraamilisi materjale, mille hind varieerub olenevalt tellimishulgast ja puhtusest mõnekümnest kuni saja dollarini kilogrammi kohta [61] ja ka tema sünteesimisprotsess laboris ei ole raske, mis teeb temast suhteliselt odava ja mugava katseobjekti.

ZrO<sub>2</sub> on üks tähtsamaid metallioksiide, mida kasutatakse mitmete unikaalsete omaduste tõttu fotoonikaseadmetes. Nendeks omadusteks on hea termiline ja keemiline

stabiilsus [62], kõrge optiline murdumisnäitaja [63] ja madal foononi energia [64]. Tsirkooniumdioksiidil on ka kõrge dielektriline läbitavus ja lai keelutsoon (5.0-5.5 eV) [10], mis on uudsete aina õhemate mikroelektroonika lülitusteks vajalike materjalide valikul tähtsad kriteeriumid. Tänu suhteliselt suurele keelutsooni laiusele välditakse energia kadusid multifoonon relakseerumise kaudu mistõttu  $ZrO_2$  maatriksisse saab viia mitmeid spetsiaalseid kiirgustsentreid, mis võivad emiteerida sekundaarkiirgust mitmesugustel nähtava valguse lainepikkustel. Lisaks fotonilistele materjalidele on tsirkoonia leidnud kasutust paljudes muudes valdkondades, seda kasutatakse teemantide ja teiste vääriskivide asemikena, gaaside sensoritena [1], katalüsaatoritena [65], keraamiliste kääridena [66], soojusisolaatoritena [63], kütuseelementide ioonjuhtivate membraanidena [67] ja meditsiinis implantaatidena [4].

### 1.3.2 Erinevad faasid

Temperatuuridel alla 1170 °C on termodünaamiliselt stabiilne dopeerimata  $ZrO_2$  monokliinne kristallstruktuur ( $m-ZrO_2$ ), vahemikus 1170 kuni 2370 °C on  $ZrO_2$  tetragonaalse struktuuriga ( $t-ZrO_2$ ), tõstes temperatuuri üle 2370 °C muutub struktuur kuubiliseks ( $c-ZrO_2$ ) ja  $ZrO_2$  sulab 2706 °C juures [68]. Kõrgtemperatuursed faasid võivad aga esineda ka toatemperatuuril. Ainuke Tartu Ülikoolist võrsunud Nobeli preemia laureaat Wilhelm Ostwald sõnastas reegli, mille järgi lahusest või sula olekust tekkima hakkav tahkis moodustub alguses kõige ebastabiilsemast (suurima Gibbsi vaba energiaga) polümorfish [69]. Reeglit järgib ka  $ZrO_2$ , esimesed kasvama hakkavad kristallidid on tetragonaalsed ja kuna tetragonaalse faasi pinnaenergia on võrreldes monokliinse omaga väiksem, siis väikeste (<mõnikümmend nanomeetrit) kristallitide puhul ongi tetragonaalsem faas eelistatum [70]. Tetragonaalset faasi on suudetud stabiliseerida  $ZrO_2-SiO_2$  (2 mol%) segudes, kus amorfne  $SiO_2$  katab efektiivselt  $ZrO_2$  kristallite ja pärsib nende kasvu [71]. Kui tsirkooniale lisada katioone, millel on vähem kui neli valentselektroni ( $Y^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), siis need tekitavad materjalis kõrge hapniku vakantside kontsentratsiooni (laengu kompensatsiooniks), mis omakorda suudab stabiliseerida toatemperatuuril kõrgtemperatuurseid faase [72]. Tetragonaalse faasi üleminek monokliinseks on äratanud palju huvi, kuna selle ülemineku abil on võimalik parandada materjali mehaanilisi omadusi. Kui metastabiilne  $t-ZrO_2$  hakkab mõranema, siis mõra piirkonnas tekkivate lokaliseeritud tõmbepingete abil saab ta transformeeruda monokliinse faasi. Selle üleminekuga kaasneb 4%-line ruumala kasv, mis vähendab mõra tipus pinget intensiivsust [68].

### 1.3.3 Luminestsentsomadused

Eelpool mainitud heade omaduste tõttu on  $ZrO_2$  materjalide luminestsentsi põhjalikult uuritud, enamasti haruldaste muldmetalli ionide lisanditega, kus toimub energia ülekanne

ZrO<sub>2</sub> maatriksilt dopeeritud ioonile [73,74], kuid ZrO<sub>2</sub>-el esineb ka väga tugev omakiirgus. Selle päritolu on endiselt jäänud küllaltki lahtiseks küsimuseks ja välja on pakutud mitmeid hüpoteese. Lumineestsentsitsentriks on pakutud hapniku ionidega ümbritsetud Zr<sup>4+</sup>iooni asümmeetrilises võrepositsioonis [14], kuid põhiliselt peetakse kiirguriks kas sisemisi defekte (hapniku vakantsid) [6,11-13] või ebapuhtusest tingitud Ti<sup>3+</sup> ioone [7-10,19,75], mis peaks sisalduma looduslikult igas tsirkooniumi materjalis ja mille ligikaudne kogus varieerub ~0.1 mol% ümber ning millest vabanemine on väga keerukas ja kallis.

Leidub suur hulk töid, milles on uuritud monokliinse ZrO<sub>2</sub> TL kõveraid ja tema potentsiaali dosimeetrias, kuid isegi dopeerimata proovide puhul on dokumenteeritud TL kõverad väga varieeruvad [8,9,17,27,75] muutes seeläbi lõksude algupära ja nende sügavuse kindlaks tegemise üsna ebamääraseks. Arvutatud lõksude sügavusi võib leida kirjandusest igale maitsele. Seetõttu vajab antud ülesanne väga hoolikat lähenemist ja mitmete erinevate objektide võrdlevat analüüsi.

Eeldusel, et TL piikidele vastavate lõksude sügavused sõltuvad anioon-kation sidemetest kristallvõres (mida nõrgem side seda madalam on lõksusügavus), on võimalik muuta lõksude sügavusi isovalentsete lisanditega [76]. ZrO<sub>2</sub> puhul oleks sobivateks kandidaatideks näiteks räni ja tina.

#### 1.4 Objektide valmistamine

Uuritavad ZrO<sub>2</sub> nanopulbrid sünteesiti sool-geel meetodil [77] TÜ Füüsika Instituudi keemialaboris. Katsete jaoks vajaminevate puhaste ZrO<sub>2</sub> pulbrite valmistamist alustati 80% Zr(IV)butoksiidi lahusest butanoolis, mis lahustati 1-propanoolis ruumala vahekorras 1:1. Saadud lahus lisati tilk haaval, samal ajal intensiivselt segades, destilleeritud vette, mis sisaldas 0,01 mol% vesinikkloriidhapet. Lahuste kokku segamisel tekkis valge sade. Ülearune vesi valati ära ning saadud sadet kuivatati ja lasti toatemperatuuril mitu päeva seista. Eelnevalt valmistatud pulber lõõmutati õhu keskkonnas 2 tundi 1250 °C juures, kuna sellise lõõmutusega kaasnesid parimad lumineestsents omadused [15] ja osa sellest produktist lõõmutati veel lisaks redutseerivas keskkonnas, H<sub>2</sub>(5%)/Ar, 1000 °C juures 1 tund.

Tinaga dopeeritud ZrO<sub>2</sub> pulbrite valmistamist alustati 80 mol% Zr(IV)butoksiidi lahusest butanoolis, mis lahjendati täiendava koguse butanooliga. Sellele lahusele lisati Zr(IV)butoksiidiga molaar vahekorras 1:1 atsetüülatsetooni (acac). Valmistati Sn(IV)butoksiidi lahus butanoolis ja lisati see tilkhaaval, samal ajal segades, Zr(IV)butoksiidi-acac lahusesse, millele järgnevalt lisati tilkhaaval 4 mol% H<sub>2</sub>O lahust butanoolis, molaar vahekorraga H<sub>2</sub>O/(ZrOBut+SnOBut)=1. Saadud mikstuuri segati 15 minutit ning peale hüdrolüüsumist lisati see tilkhaaval, samal ajal segades, H<sub>2</sub>O ja butanooli



50/50 segusse. Moodustus valge geel, mida kuivatati 24 tundi 100 °C juures. Saadud pulbreid lõõmutati 2 tundi 1000 ja 1250 °C juures.

Räniga dopeeritud ZrO<sub>2</sub> pulbrite valmistamine järgis analoogset metoodikat, ainult et Sn(IV)butoksiidi asemel kasutati tetraetüül ortosilikaati (TEOS).

Lisaks ise valmistatud objektidele kasutati uuringutes võrdlevalt ka kommertsiaalset ZrO<sub>2</sub> pulbrit (Sigma-Aldrich, puhtusega 99%), mida lõõmutati õhus 1450 °C juures 2 tundi.

## 1.5 Aparatuur ja mõõtmismeetodid

### 1.5.1 Röntgenstruktuuranalüüs (XRD)

Ainult mõnedel erilistel juhtudel on võimalik jälgida kristalli struktuuri kujutist optilise mikroskoobiga, kuna piiri paneb mikroskoobi lahutusvõime. Kristallide struktuuri uurimiseks kasutatakse seepärast tavaliselt aatomitega vastastikmõjus olevate lainete difraktsiooni. Meetodi põhimõte seisneb selles, et ainele langenud röntgenkiirgus hajutatakse aatomite poolt, toimub röntgenkiirguse difraktsioon, mille tulemusena tekib aatomite asukohast sõltuvalt kindlates suundades intensiivsed peegeldused ja ülejäänud suundades on kiirguse intensiivsus oluliselt nõrgem. Röntgenkiiri kasutatakse seepärast, et nende lainete pikkus on võrreldav aatomite vahekaugustega kristallis (1Å), kuna suurema lainepikkusega kiirgustega ei ole võimalik välja selgitada struktuuri detaile aatomtasandil ja lühilainelisemad kiirgused kalduvad difrageerudes kõrvale vaid väga väikese nurga võrra, mida ei õnnestu täpselt mõõta. Difrageerunud kiirte suundade määramiseks kasutatakse Braggi valemit

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

milles  $d$  on aatomtasandite vahekaugus,  $\theta$  on langemisnurk,  $\lambda$  on lainepikkus ja  $n$  on peegelduse järk. Erinevate ainete difraktsioonimaksimumide andmed (hajumisnurk ja intensiivsus) on kogutud erinevatesse andmebaasidesse, mille abil on eksperimentaalselt mõõdetud difraktogrammist võimalik välja lugeda, millistest kristallilistest faasidest uuritav proov koosneb.

Teoreetiliselt peaksid difrageeruvad kiired mõlemal pool Braggi nurka andma mittekonstruktiivse interferentsi ja difraktsioonijoon peaks olema terav. See on nii suuremate kristallitide korral, kus toimub summeerimine üle paljude aatomtasandite difrageerunud kiirte. Kui kristallitide suurus üha väheneb, siis tekib olukord, kus kristallidis pole piisavalt aatomtasandeid, et Braggi nurgast väikese hälbe korral toimuks täielik destruktivne interferents ja seega difraktsioonijoon laieneb. Scherrer'i valem (tihti kirjanduses ekslikult Debay-Scherrer'i valemiks nimetatud [78]) võimaldab määrata kristallitide suuruse difraktsioonijooone laiuse abil

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

kus  $K$  on konstant, mis sõltub kristallitide kujust, kuid on väga lähedane ühele,  $\lambda$  on röntgenkiirguse lainepikkus ( $D$  ja  $\lambda$  omavad samu ühikuid),  $\theta$  on Braggi nurk, ja  $B$  on difraktsioonijooone poollaius, mis on korrigeeritud seadmest tingitud joone laienemise osaga [79]. Lisaks tuleks arvestada ka defektide poolt indutseeritud kristallitide sisepingetega, mis samuti annavad oma panuse difraktsioonijooone laienemisse, seega kogu joone laienemine avaldub järgnevalt

$$B = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + C\varepsilon \tan \theta$$

kus  $C$  on konstant, mis iseloomustab mittehomogeense pingepäritolu (jäab enamasti 4 ja 5 vahele) ja  $\varepsilon$  on keskmine mittehomogeenne pinge. Homogeensete pingete puhul ei esineks difraktsioonijooone laienemine, vaid hoopis joonte nihkumine. Kuna komponendid sõltuvad  $\theta$ -nurgast erinevalt on võimalik neid omavahel eristada ja Williamson-Halli meetodi abil saada kätte ka nende väärtused (kristallitide pinge ja suuruse). Selles meetodis konstrueeritakse graafik  $B \cos \theta$  vs  $\sin \theta$  ja selle tulemusena saame graafiku vabaliikmeks  $\frac{K\lambda}{D}$  ja tõusuks  $C\varepsilon$  [80].

Käesolevas töös kasutati  $ZrO_2$  pulbrite difraktogrammide mõõtmiseks Verona Ülikoolis asuvat Thermo ARL<sup>TM</sup> X'TRA ja TÜ Füüsika Instituudis asuvat Rigaku<sup>TM</sup> SmartLab difraktomeetreid.

## 1.5.2 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 lüüa välja sisemistel orbitaalidel tugevalt seotud elektrone. Elektroni eemaldamine muudab aatomi elektronstruktuuri ebastabiilseks ja kõrgematelt orbitaalidelt siirduvad 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 karakteristlike 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 [82].

Et teada saada kui palju on meie proovides  $ZrO_2$  materjalide puhul vältimatut titaani, 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 ilmes järelhelenduse efekt. XRF aparaadiga Rigaku ZSX 400 registreerisime Ti  $K\alpha$  joont  $ZrO_2$  kiles. Võrdluseks kasutasime aatomkihtsadestamise teel kasvatatud puhast 0.5 nm paksusega  $TiO_2$  kilet. Nendes katsetes mõõdetud ja summeeritud piikide intensiivsuste võrdluste kaudu arvutasime uuritavates proovides oleva Ti sisalduse hulga.

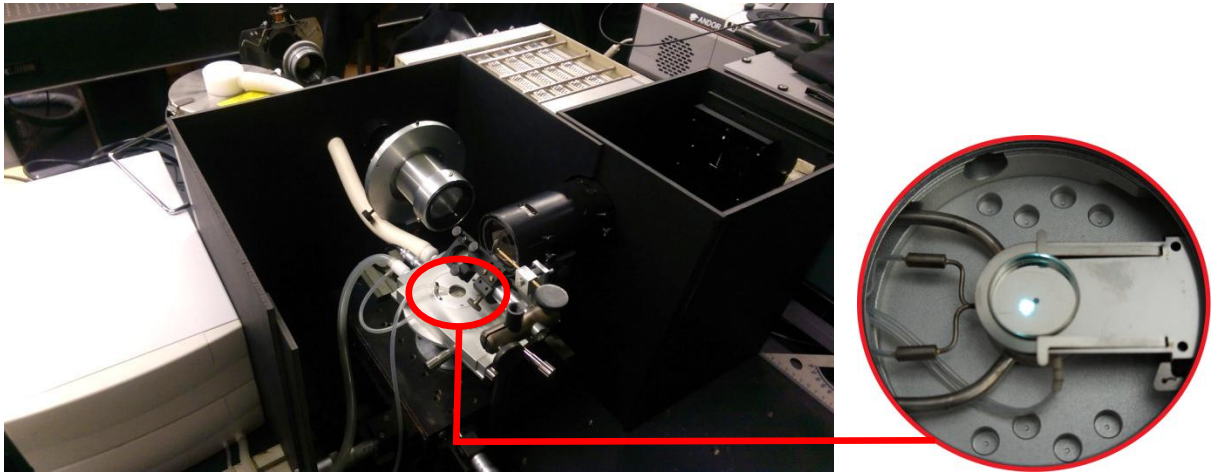
### 1.5.3 FL ergastus- ja kiirgusspektrite mõõtmised

Kvartsküvetitesse paigutatud pulbrite FL spektrid mõõdeti ristuva geomeetriaga täisautomaatse Horiba Fluoromax-4 spektrofluorimeetri abil, mille ergastusallikaks oli Xe-lamp võimsusega 150W ja detektoriks fotoelektronkordisti footonloendusrežiimis. Kiirguse monokromaatori ees kasutati sobivat kõrgpääs filtrit ja ergastuse monokromaatori ees sobivat madalpääs filtrit.

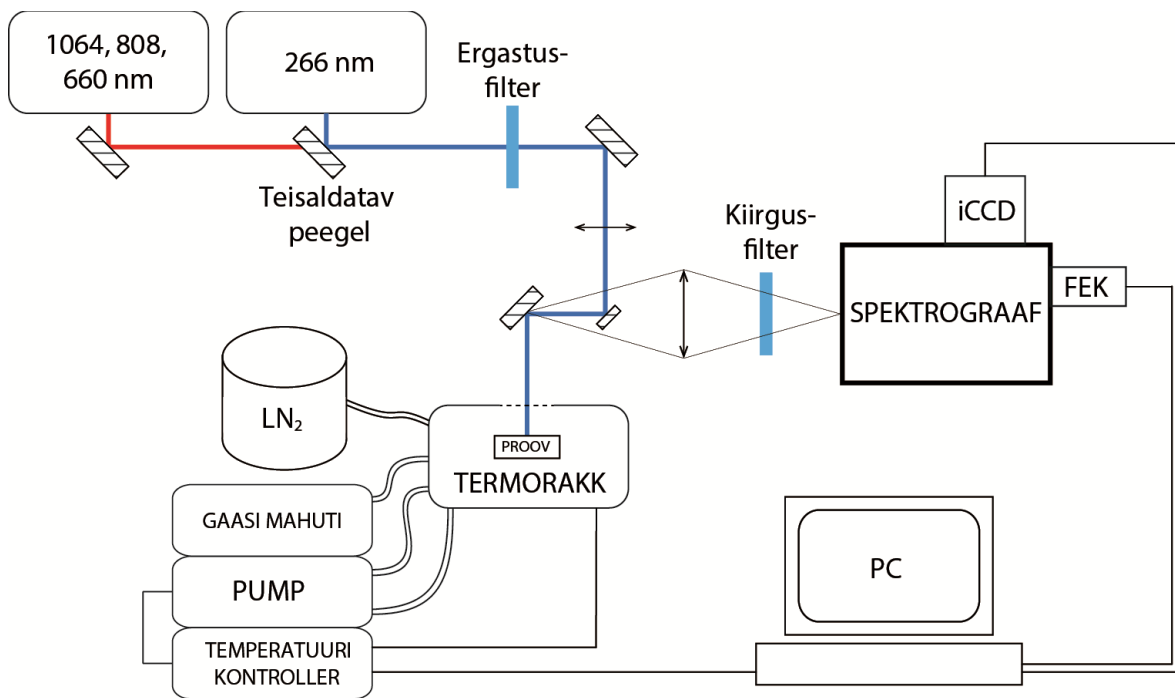
### 1.5.4 Koostatud katseseade

Valmistatud objektide termiliselt ja optiliselt stimuleeritud luminesentsi ning järelhelenduse kvantitatiivseteks uuringuteks koostati TÜ Füüsika Instituudi laserspektroskoopia laboris originaalne katseseade (Joonis 6 ja Joonis 7). Ergastamiseks ja laadimiseks kasutati 5 mW võimsusega kordistatud sagedusega Nd:YAG (266 nm) laserit, objektide optiliseks stimuleerimiseks kasutati Nd:YAG (1064 nm) laserit või pooljuht laserdioode (660, 808 nm), mille võimsused olid vastavalt 110, 170 ja 60 mW, kõiki laserkiiri defokuseeriti kergelt, et katta kogu objekti pind (kiirte diameetriks ~3mm). Laserkiired, kiiritustihedusega ~1 W/mm<sup>2</sup>, puhastati parasüsetest lainepikkustest filtritega 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. Objektidelt tulenev luminesentskiirgus juhiti läbi fokuseeriva lääts ja kiirgusfiltri spektrograafi Andor Shamrock 303i sisendpilule. Kiirgusfilter puhastab uuritava luminesentskiirguse ergastavast laserist tulevast ergastuskiirgusest. Spektrograaf oli kiirguste mõõtmiseks varustatud nii Hamamatsu H8259 fotoelektronkordistiga (FEK) kui ka Andori iCCD (*intensified charge-*

*coupled device*) kaameraga, mis võimaldas registreerida spektraallahutusega TL ja FL spektreid eri temperatuuridel. Kogu info registreeriti ja töödeldi personaalarvutis. Proovid asusid Linkam THMS350V termorakus. Kui mõõtmised viidi läbi allpool toatemperatuuri (kuni  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), siis pumbati läbi raku jahustorude külmi lämmastiku aure. Mida madalamal temperatuuril töötati, seda suurem oli voolukiirus. Läbipumbatud lämmastiku aurud, mis krüostaadi jahutusprotsessi käigus soojenesid, suunati krüostaadi akna peale, et vältida akna härmatumist. Kõrgematel temperatuuridel lülitus sisse küttekeha, pumba ja küttekeha töö vahetkorda ja võimsust juhtiti 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 märkismisväärseim aspekt kogu aparatuuri juures on see, et termorakk ei võimaldanud tööd ainult kindlatel temperatuuridel, vaid ka erinevatel konstantsetel temperatuuri muutustel, mis tegi võimalikuks TL kõverate mõõtmise. Ühtlase temperatuuri tõstmise vältel võib olenevalt objektist tekkida temperatuuri viivis [81]. Kui pind, millel proov asub, on saavutanud mingi temperatuuri, mida termoandur mõõdab, siis see ei tähenda veel seda, et ka objekt on selle temperatuuri saavutanud. Temperatuurse viivise kindlaks tegemiseks mõõdeti väikestel kiirustel ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) objektide luminesentsi intensiivsuse temperatuurset sõltuvust ja võrreldi seda eksperimentides kasutatava kiirusega ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) mõõdetud sõltuvusega. Võrdluse tulemusena selgus, et sõltuvused olid küll analoogsed, aga  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  nihkega ja eksperimentides tuleb arvestada sama suure võimaliku temperatuuri viivisega.



Joonis 6. Mõõtesüsteemi ühendatud Linkam THMS350V termorakk ja selles paiknev ergastuse all olev  $ZrO_2$  nanopulber.

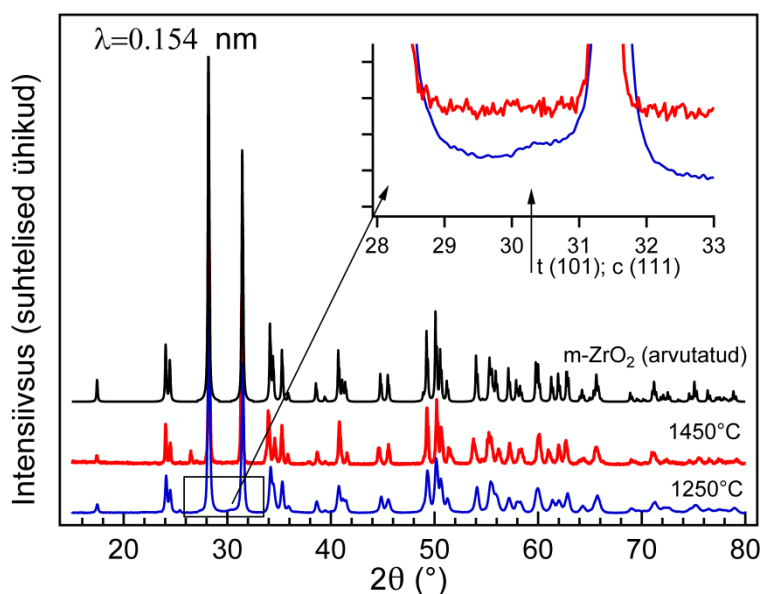


Joonis 7. Koostatud katseseadme skeem

## 2 Tulemused ja arutelu

### 2.1 Koostis ja struktuur

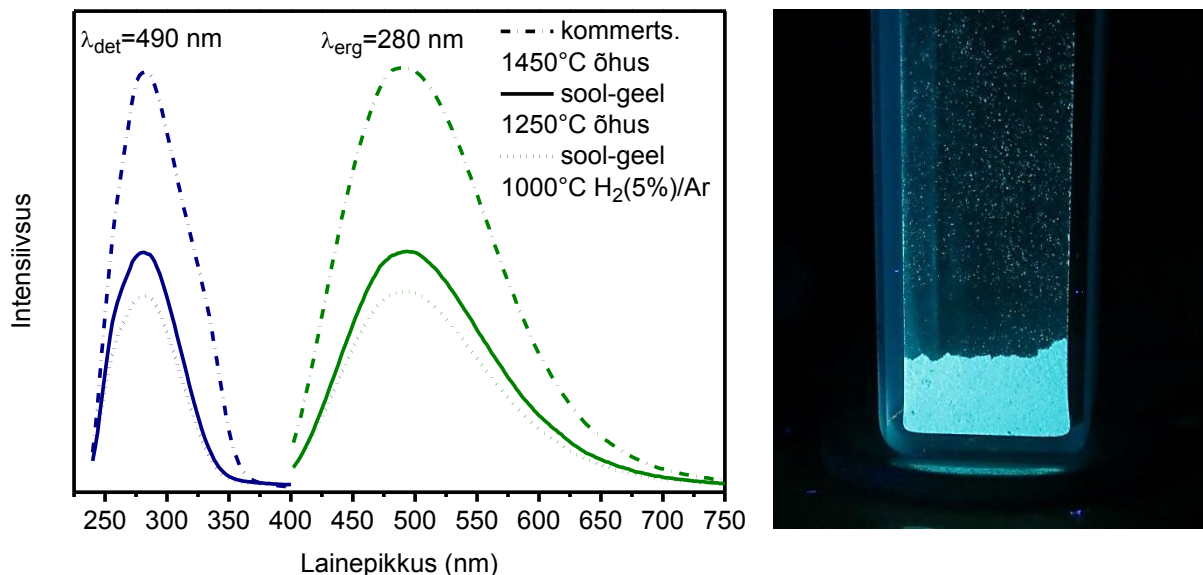
Objektide kristallstruktuure hinnati XRD analüüsi kaudu (Joonis 8), mis näitas, et kõigis kolmes objektis on domineerivaks faasiks monokliinne. Arvestades väga nõrkade  $t(101)$  ja  $c(111)$  tasanditelt pärinevate piikidega, siis võib sool-geel meetodiga valmistatud proovides olla ka väga väike kogus tetragonaalset ja kuubilist faasi. Võrdluseks, Iacconi viis läbi algselt amorfse  $ZrO_2$  sarnase töötuse ja täheldas XRD andmete järgi tetragonaalse faasi kadumise juba peale  $777\text{ °C}$  lõõmutamist [7]. Keskmised kristallide suurused arutati Williamson-Halli meetodi abil ja tulemuseks saadi sool-geeli proovi jaoks  $30(3)\text{ nm}$  ja kommertsiaalse proovi jaoks tunduvalt suurem  $224(8)\text{ nm}$ .



Joonis 8. Sool-geeliga valmistatud  $ZrO_2$  pulbri (lõõmutatud  $1250\text{ °C}$  juures) ja kommertsiaalse  $ZrO_2$  pulbri (lõõmutatud  $1500\text{ °C}$  juures) difraktogrammide võrdlus.

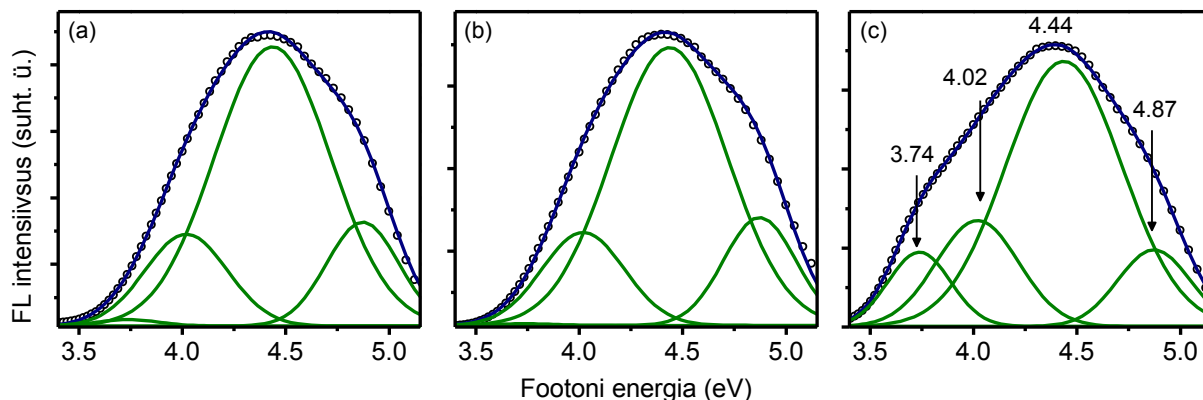
### 2.2 Luminesentsi analüüs

Kolme puhta proovi FL spektrid on kuju järgi peaaegu eristamatud (Joonis 9). Eksisteerib üks elementaarse kujuga kiirgusriba, mille keskpunktiks  $490\text{ nm}$  ja ergastusriba, mille maksimum asub  $280\text{ nm}$  peal. FL intensiivsused on aga küllaltki erinevad. Sool-geeliga valmistatud proovi lõõmutamine  $H_2(5\%)/Ar$  keskkonnas vähendas veidi FL intensiivsust, samas oli kommertsiaalse pulbri kiirgus mõlema sool-geeli prooviga võrreldes pea kaks korda tugevam.

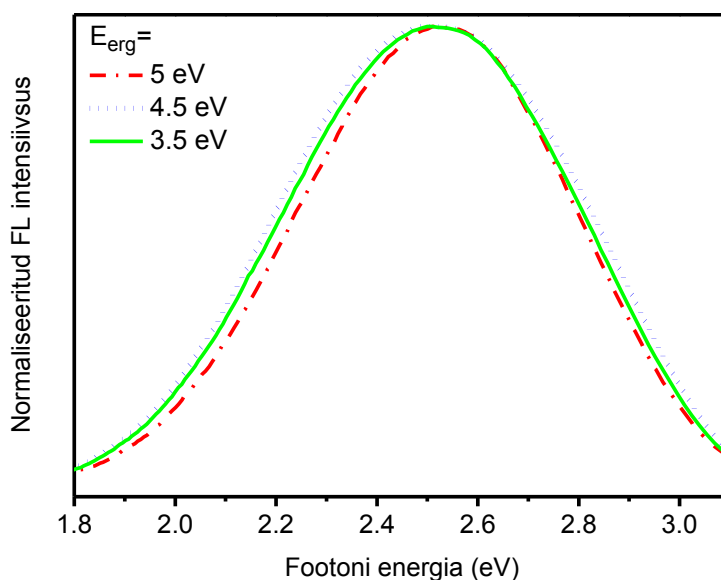


Joonis 9.  $ZrO_2$  pulbrite FL ergastus- ja kiirgusspektrid toatemperatuuril ning foto UV-lambi all kiirgavast pulbrist.

Ergastusspektrite lähemal analüüsil selgus, et nad koosnevad veel vähemalt kolmest alamribast. Energia skaalal kõverate sobitamine näitas, et kõigi kolme spektri täpseks reprodutseerimiseks on tegelikult vaja nelja Gaussi profiiliga komponenti (Joonis 10). 3.74 eV peal asuv riba on arvestatava intensiivsusega ainult kommertsiaalses  $ZrO_2$  pulbris. Uurides sool-geeliga valmistatud tsirkoonia pulbreid, mis olid lõõmutatud vahemikus 600-1000 °C, täheldas hiljuti ka Carvalho mitmeid lähestikku paiknevatid ergastusribasid, mis arvati kuuluvat  $Ti^{3+}$   $d-d$  üleminekule tetragonaalses  $ZrO_2$ ,  $Ti^{3+}$   $d-d$  üleminekule monokliinses  $ZrO_2$  ning  $Ti^{3+}$  laenguülekandele ja nende maksimumid asusid vastavalt 3.6, 3.95 ja 4.2 eV peal [10]. Muutes ergastava kiirguse lainepikkust suutsime me tekitada kiirgusspektris küll väikesed, kuid siiski selgelt jälgitavad muutused (Joonis 11). Kiirguse spektraalne stabiilsus on kooskõlas meie proovides oleva ühe kindla faasiga, aga väikesed muutused viitavad fluorestsentsisentrile mittehomoogensusele. Seega omistame jälgitud kiirgus- ja ergastusspektrid ühte tüüpi kiirgustsentriile monokliinses faasis, aga tõenäoliselt on sellel kiirgustsentriil olenevalt lähedal asuvate kindlat tüüpi defektide olemasolu või puudumise tõttu mitu eraldiseisvat koordinatsiooni. See põhjustab spektrites õrnad muutused. Mõned ergastusspektrite variatsioonid on aga väljapaistvamad ja võivad olla põhjustatud erinevatest elektronüleminekutest [10].



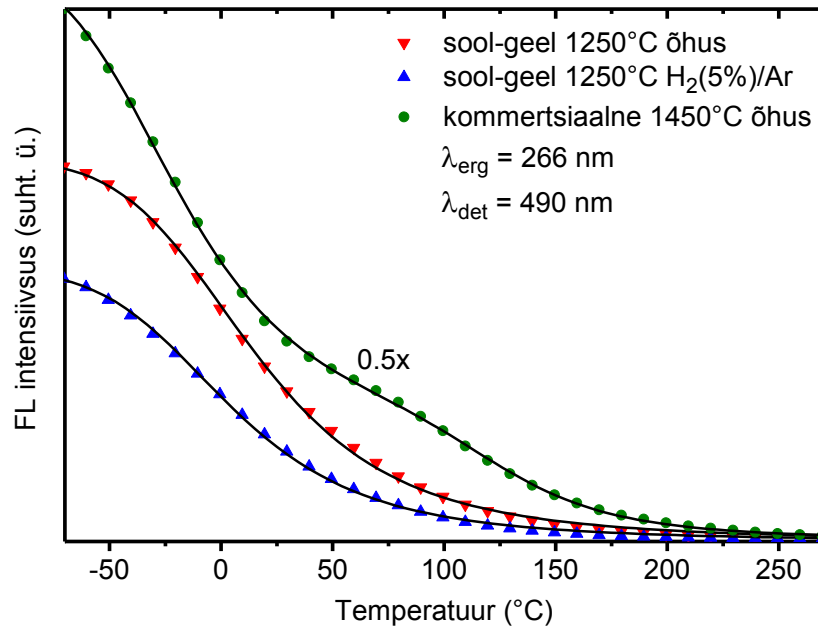
Joonis 10. Ergastusspektrite Gaussi komponentideks jagamine: (a) sool-geel ZrO<sub>2</sub> pulber lõõmutatud õhu käes 1250 °C juures, (b) sama proov peale lisalõõmutust H<sub>2</sub>(5%)/Ar keskkonnas 1000 °C juures, (c) kommertsiaalne ZrO<sub>2</sub> pulber lõõmutatud 1450 °C juures. Sobitamise protseduuri käigus jäeti kõigi Gaussi komponentide asukohad ja laiused samaks.



Joonis 11. 1450 °C juures lõõmutatud kommertsiaalse ZrO<sub>2</sub> pulbri FL kiirgusspektri sõltuvus ergastava kiirguse energiast.

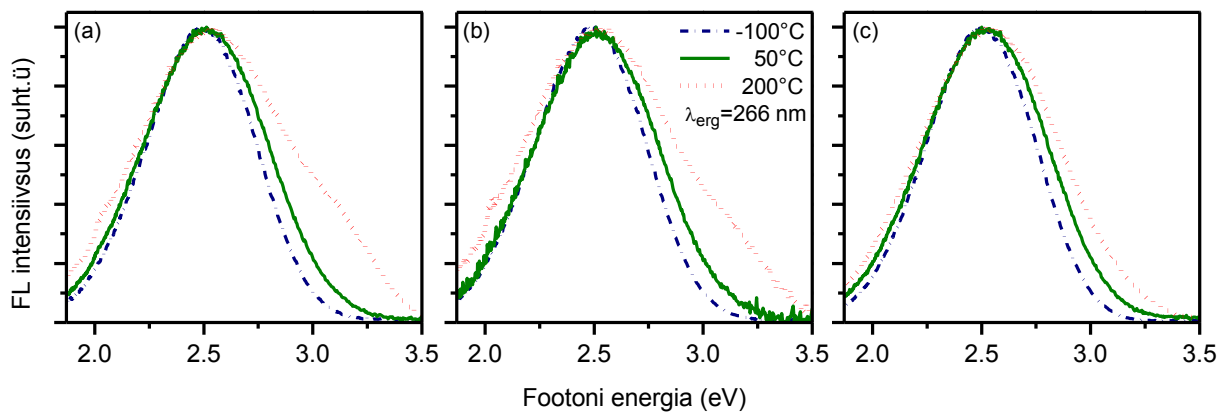
Pideva UV ergastuse all olles kahanesid temperatuurivahemikus  $-70$  kuni  $270$  °C monotoonselt kõigi kolme proovi FL intensiivsused (Joonis 12). Mõlemal sool-geeli meetodil valmistatud proovil olid väga sarnased FL temperatuursed sõltuvused, mis olid hästi kirjeldatavad klassikalise üksiku barjääri mudeliga  $I(T) = I_0/[1 + K \exp(-\Delta E/kT)]$ , mille barjääri kõrguseks  $\Delta E$  0.21–0.22 eV (lähendused on näidatud Joonis 12). Samas käitub kommertsiaalse ZrO<sub>2</sub> pulbri kustumine kahe sellise mudeli superpositsioonina, barjääri kõrgustega 0.19 eV ja 0.55 eV. Ehk siis kommertsiaalne pulber sisaldab veel lisaks ühte kõrgema kustumise temperatuuriga kiirgustsentrit.





Joonis 12.  $\text{ZrO}_2$  nanopulbrite FL intensiivsuse temperatuuri sõltuvus. Mustad jooned väljendavad lähendusi üksiku barjääri mudeliga. Temperatuuri sõltuvuste paremaks võrdlemiseks on kommertsiaalse pulbri kõver jagatud kahega.

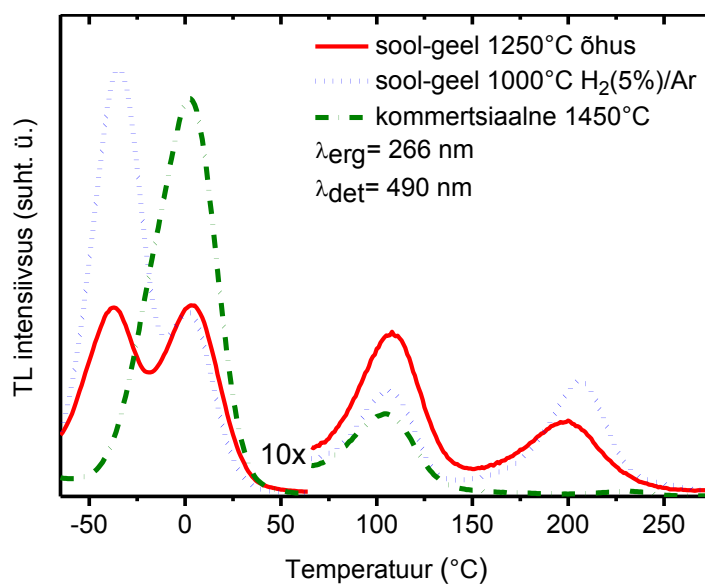
Temperatuuri tõstes oli märgata FL spektrite süstemaatilist sininihet ja laienemist (Joonis 13), selline käitumine on kooskõlas Iacconi mõõtmistega [7]. Üle 200 °C temperatuuridel oli spektri kuju juba oluliselt moonutatud, sellistel temperatuuridel on põhikiirgus juba märkimisväärselt kustumud ja arvatavasti ilmutavad ennast kustutamisele vastupidavamad kiirgustsentrivid.



Joonis 13. 266 nm ergastatud  $\text{ZrO}_2$  pulbrite FL spektrid erinevatel temperatuuridel (–100, 50 ja 200 °C): (a) sool-geel  $\text{ZrO}_2$  pulber lõõmutatud õhu käes 1250 °C juures, (b) sama proov peale lisalõõmutust  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$  keskkonnas 1000 °C juures, (c) kommertsiaalne  $\text{ZrO}_2$  pulber lõõmutatud 1450 °C juures.

## 2.3 Termoluminestsents

Proovide TL kõverad (Joonis 14) koosnevad üldiselt neljast prominentsemast piigist, mille maksimumid asuvad  $-35$ ,  $5$ ,  $110$  and  $205$  °C peal (juhul kui materjal on laetud  $-100$  °C juures ja temperatuuri tõstmise kiirus on  $20$  °C/min). Olenevalt proovist ja laadimistingimustest võivad piikide maksimumid nihkuda mõlemale poole kuni  $5$  °C, mis on kaugelt üle eksperimentaalse vea ( $\pm 0.5$  °C).



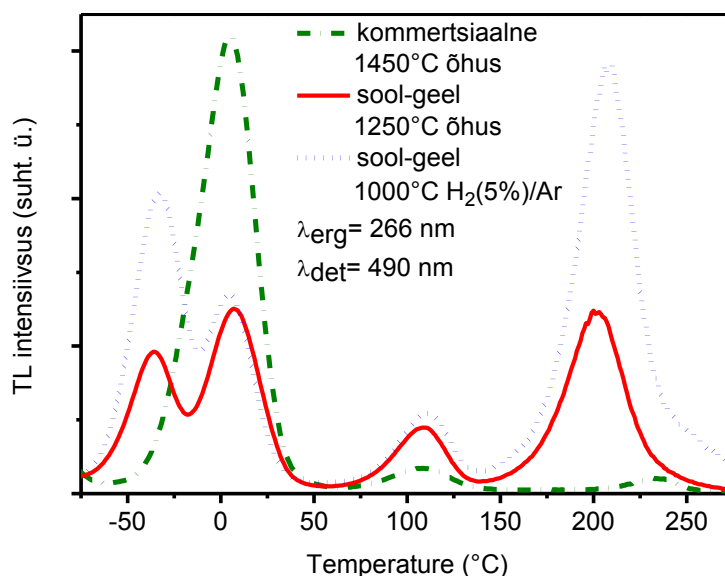
Joonis 14.  $\text{ZrO}_2$  pulbrite TL kõverad peale 3 minutilist laadimist  $-10$  °C juures 5 mW 266 nm laseriga. Kõrgtemperatuursete piikide paremaks nähtavuseks on joonise parem pool korrutatud kümnega.

FL tsentrite kvantsaagis sõltub enamasti temperatuurist ja TL piikide suhtelised intensiivsused võivad olla moonutatud ja maksimumid nihkunud [83,84]. Seetõttu on TL piikidele vastavaid lõkse õigem kujutada jagades esialgse TL kõvera temperatuurist sõltuva FL intensiivsusega (kuigi tihti peale sellega kirjanduses ei arvestata). TL kõverate parandamiseks jagati nad läbi vastavate FL intensiivsustega eri temperatuuridel ja selle tulemusena muutusid kõrgtemperatuursete piigid palju väljapaistvamaks (Joonis 15). TL tulemuste interpreteerimisel tuleb arvestada, et metallioksiidid võivad sisaldada paljusid erinevaid elementaarseid punktdefekte, aga peamiselt anioon/katioon vakantse ja hapniku/metalli interstitsiaale, mis võivad olla erinevas koordinatsioonis ja erineva laenguga. Kuigi erinevate defektide olemasolu on suuresti mõjutatud materjali valmistamise tingimustest, saab seda siiski hinnata defektide moodustumise energiatega järgi. Foster hindas punktdefektide tihedusfunktsionaali teooria (TFT) modelleerimise kaudu  $\text{ZrO}_2$  ja  $\text{HfO}_2$  puhul hapniku vakantside tekkeenergiaks küllaltki suurt  $\sim 8.9$  eV, aga hapniku interstitsiaalide jaoks

ainult 1.4-2,2 eV (olenevalt koordinatsioonist) [85]. Reeglina leiduvad fluoriidi tüüpi võredes ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) ainult anioon Frenkeli defektid [86], oodatult on kation vakantside moodustumise energia pigem kõrge, 16.9 või 5.7 eV (sõltuvalt algolukorrast) [87] ja metalli interstitsiaalide jaoks arvatud energiad kirjanduses ei leidu.

Sool-geel meetodil valmistatud lõõmutatud pulber sisaldab kõiki nelja TL piiki. Edasise lõõmutamise tulemusena, mis toimus redutseerivas keskkonnas, kasvasid märgatavalt  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  ja  $205\text{ }^\circ\text{C}$  peal asuvad piigid (rohkem kui kaks korda). Arvestades kahe esimese piigi osalist kattumist on selge, et  $5\text{ }^\circ\text{C}$  piik on tegelikult märkimisväärselt kahanenud.  $110\text{ }^\circ\text{C}$  piigi intensiivsus muutub ainult marginaalselt. Redutseerivas keskkonnas lõõmutamise eesmärk on tekitada hapniku vakantse ja elimineerida hapniku interstitsiaale [88]. Selliste eelduste puhul saame väita, et  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  ja  $205\text{ }^\circ\text{C}$  piigid on põhjustatud hapniku vakantsidest ja  $5\text{ }^\circ\text{C}$  piik hapniku interstitsiaalidest. Kommertsiaalse  $\text{ZrO}_2$  pulbri puhul on  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  ja  $205\text{ }^\circ\text{C}$  piigid peaaegu märkamatud ja domineerib  $5\text{ }^\circ\text{C}$  piik, mis võrreldes sool-geel proovidega viitaks pigem  $\text{ZrO}_{2+x}$  kui  $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  stöhhiomeetriaale. Eelmises töös võrdlesime Hoogenstraateni meetodi abil saadud termilisi aktivatsioonienergiad teoreetiliste arvutustega ja jõudsime järelduseni, et madalad löksud võivad kuuluda negatiivselt laetud hapniku vakantsidele [15]. See toetab  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  piigi interpretatsiooni ka praeguses töös. Samuti on näha, et  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  ja  $205\text{ }^\circ\text{C}$  peal asuvate piikide omavaheline suhe jääb peale redutseerivas keskkonnas lõõmutamist peaaegu muutumatuks, mis kinnitab veelgi nende piikide ühist päritolu.

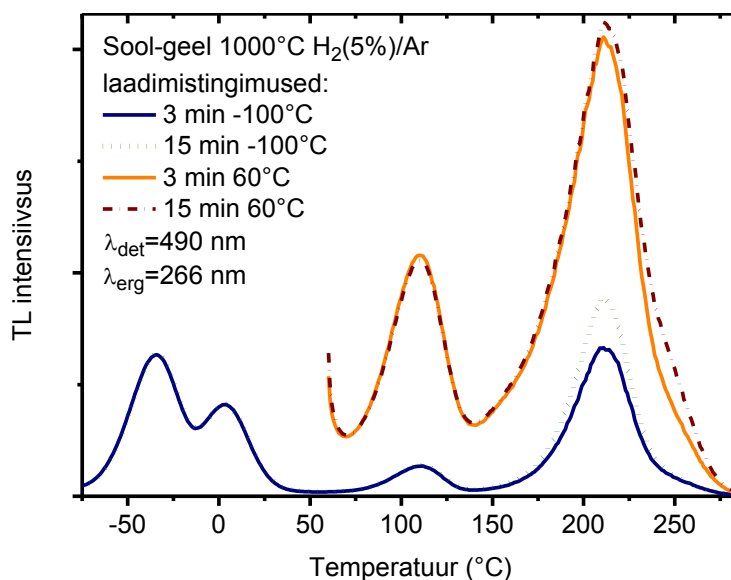
Meie TL mõõtmiste tulemused on eksperimentaalselt kooskõlas klassikalise Bettinali tööga [8], kus  $ZrO_2$  TL uuriti temperatuurivahemikus  $-150$  kuni  $50$  °C ja leiti piigid, mille maksimumid asusid  $-30$  ja  $0$ °C peal. Mõneti pealiskaudselt omistasid nad sarnase käitumise tõttu redutseerivas keskkonnas kõikide piikide jaoks ka sama algupära (hapniku vakantsid). Iaconi pakkus välja, et  $-30$  °C piik on seotud tetragonaalse  $ZrO_2$  [7]. Põhimõtteliselt saame rakendada seda ideed oma andmetega järgnevalt. On teada, et hapniku vakantsid on vastutavad  $ZrO_2$  tetragonaalse faasi stabiliseerimise eest [74]. Seega on võimalik, et redutseerivas keskkonnas lõõmutamisega tekitatud hapniku vakantsid võivad tekitada väikese lisa hulga tetragonaalset faasi, mis omakorda tugevdab  $-30$  °C piiki. Selle teooriaga on kooskõlas ka XRD mõõtmised (Joonis 8), kommertsiaalse pulbri difraktogrammis ei õnnestu tuvastada üldse tetragonaalset faasi ja TL kõverates ei esine omakorda ka  $-30$  °C piiki (Joonis 15), kuid selles veendumine vajab veel väga täpseid edasisi XRD uuringuid. Edasist uurimistööd vajab veel ka see, kuidas on tetragonaalses faasis olevad TL lõksud seotud FL tsentritega monokliinses faasis, kuna spektraallahutusega TL mõõtmiste käigus jääb FL spekter muutumatuks [15].



Joonis 15. TL kõverad peale läbi jagamist FL intensiivsustega eri temperatuuridel

Kõrgem laadimistemperatuur viis  $110$  ja  $205$  °C peal asuva piigi intensiivsuse mitmekordse kasvamiseni (Joonis 16). Piikide kasvamise põhjuseks võiks esialgu pidada seda, et kõrgemal temperatuuril on madalate lõksude täitmine takistatud ja seetõttu jääb laengukandjaid üle, mis saavad siis langeda sügavamatesse lõksudesse. Samas, kui laadida materjale viis korda kauem (3 minuti asemel 15), siis on näha vaid viimase piigi marginaalset kasvu, teiste piikide intensiivsused jäävad muutumatuks. Järelikult on juba kolme minutilise

laadimisega  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures saavutatud küllastumise lähedane piir ja kõrgemal temperatuuril laadimisel ilmnev efektiivsuse kasv on seotud mingisuguse sootuks keerulisema protsessiga [89]. Andmete järgi tundub nagu ei paraneks laadimise efektiivsus, vaid hoopis muutuks olemasolevate lõksude arv. Siinkohal võime kaaluda varianti, et madalatel temperatuuridel kondenseerub keskkonnas leiduv vähene veeaur ja seostub objekti pinnal olevate lõksudega, mis omakorda ei lase sinna enam laengukandjatel koguneda. Kuna veeaur saab mõjutada ainult pinnal asuvaid defekte, siis saab seostada  $110$  ja  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  piike  $\text{ZrO}_2$  pinnakihi, kus asuvad hapniku vakantsid. Nii suudaksime ka seletada väga nõrkasid  $110$  ja  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  piike kommertsiaalse pulbri korral, kuna selle kristallitide suurused olid sool-geeli proovidest tunduvalt suuremad ( $224$  vs  $30\text{ nm}$ ). Seeläbi on väiksem nende pinna-ruumala suhe ja ka pinnal asuvate lõksude arv. Lisaks toetab see hüpoteesi, et  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  on seotud hapniku interstitsiaalidega, mis asuvad kristalliidi sees ja mida on suurema ruumala tõttu oodatult kommertsiaalses pulbris oluliselt rohkem kui sool-geel proovides.



Joonis 16. Erinevatel temperatuuridel ( $-100$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ja erineva kestvusega (3, 15 minutit) laetud sool-geeliga valmistatud ja  $\text{H}_2/\text{Ar}$  keskkonnas lõõmutatud  $\text{ZrO}_2$  pulbri TL kõverad.

FL ja TL mõõtmiste tulemused räägivad mõlemad vastu hüpoteesile, et uuritavates metallioksiidides  $490\text{ nm}$  kiirguse eest vastutav kiirgustsenter on seotud hapniku vakantsidega. Esiteks vähendas  $\text{H}_2/\text{Ar}$  keskkonnas lõõmutamine FL intensiivsust (Joonis 9), kuigi oli oodata hapniku vakantside osakaalu kasvu. Seda ei saa seletada ka hapniku vakantside osakaalu tõusu ja vähendatud kvantsaagise kombinatsiooniga, kuna kahe sool-geel proovi luminesentsi kustutamised käituvad pea identselt, viidates mõlema proovi korral sarnasele kvantsaagisele (Joonis 12). Teiseks, kommertsiaalne pulber, mis TL kõverate

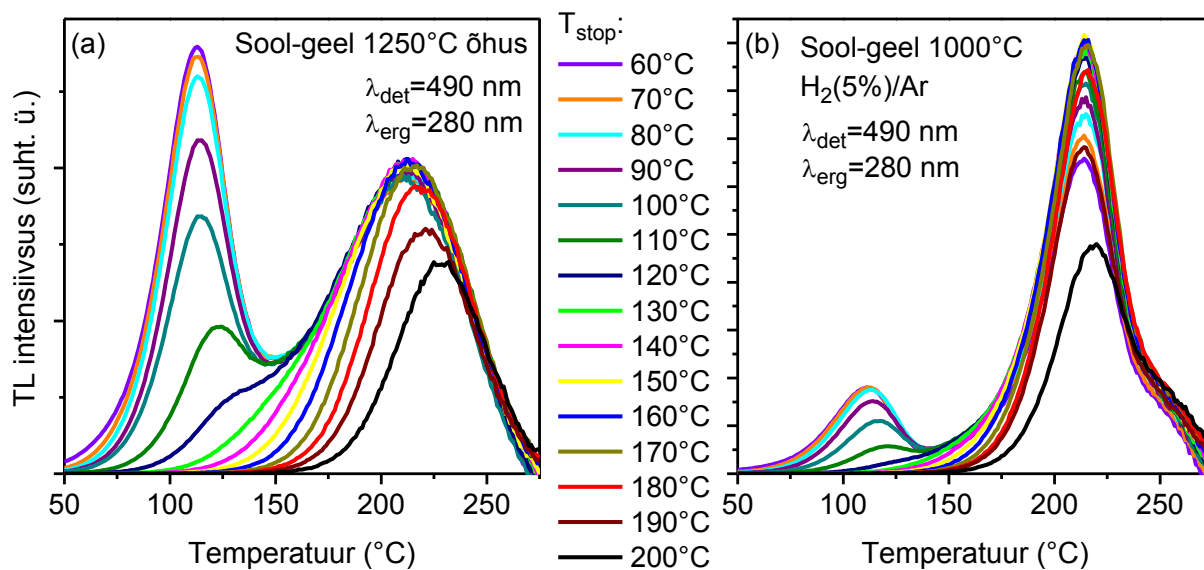
analüüsi järgi sisaldas veelgi vähem hapniku vakantse, ilmutas sellest hoolimata oluliselt tugevamat fotoluminestsentsi. Pigem tundub, et hapniku vakantside kontsentratsioon on 490 nm kiirgust andvate FL tsentrite hulgaga negatiivses korrelatsioonis. On märkimisväärne, et sool-geel proovides oli röntgenfluorestsents mõõtmiste järgi Ti ebapuhtust 340 ppm, mida on küll vähe, kuid efektiivsete FL kiirgurite puhul võib see olla täiesti piisav, et kutsuda esile tugevat luminesentsi [73]. Kuigi konkreetse Sigma-Aldrichi pulbri Ti sisaldust ei ole teada, siis sama seeria varasema toote puhul oli maksimaalne lubatud Ti kontsentratsioon 2500 ppm, mis võikski tingida tugevama luminesentsi. Kõike seda meeles pidades võivad hapniku vakantsid siiski olla vastutavad mõnede teiste, spektraalselt 490 nm suhtes veidi nihutatud, laiaribaliste  $ZrO_2$  kiirguste eest [6,13].

Potentsiaalselt heade lisandite, räni ja tina [76], abil ei suutnud me edukalt  $ZrO_2$  TL piike nihutada, vaid kaotasime hoopis oluliselt TL ja järelhelenduse signaali (lisad 1 ja 2). Ka ilma lisanditeta objektide TL signaalid olid oluliselt nõrgemad (toatemperatuurist kõrgemaid lõkse ei eksisteeri) kui eelnevalt valmistatud pulbritel, mis tähendab, et TL signaali vähenemine on põhjustatud väikesest modifikatsioonist objektide valmistamisel, milleks oli stabilisaatori (acac) lisamine. Ilma stabilisaatorita oleksid  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  ja  $SiO_2$  geelistumisaegad erinevad ning me ei saaks tahket lahust, mis tähendab, et selliste segude valmistamiseks, kus oleks säilinud ka arvestatav TL signaal on vaja edaspidi kasutada sool-geeli asemel mõnda muud valmistamise meetodit. Kõrvaliste tulemustena täheldasime  $SnO_2$ - $ZrO_2$  objektide puhul kasvava Sn kontsentratsiooniga FL spektrite süstemaatilist punanihet (lisa 3) ja võreparameetrite muutust (lisa 4).  $ZrO_2$ - $SiO_2$  segude puhul suutsime täielikult stabiliseerida tetragonaalset faasi kuni 1000 °C lõõmutuseni 5 mol% Si lisandiga (lisa 5).

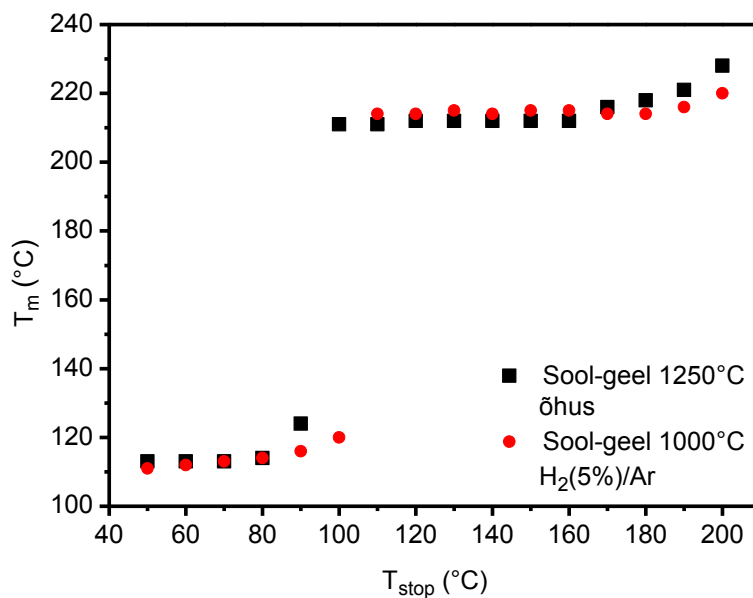
## 2.4 Lõksude jaotus ja sügavus

Lõksude jaotuse ja sügavuste määramisel piirdusime ainult kõrgtemperatuursete lõksude uuringuga ja seega laeti materjale varasema -100 °C asemel 50 °C juures. TL kõverate dekonvolutsiooni teel saadud tulemused on olnud varasemalt kohati füüsiliselt ebausutavad [15] ja seetõttu kasutasime lõksude uurimiseks termiliselt puhastatud TL kõveratel (Joonis 17) algse tõusu meetodit ( $E-T_{stop}$ ) ja  $T_m-T_{stop}$  meetodit. Kasutades  $T_{stop}$  sammuna 10 K nägime me küll õhus lõõmutatud proovi korral tüüpilist trepisarnast  $T_m-T_{stop}$  käitumist (Joonis 18), mis peaks esile kerkima kui TL kõver koosneks mõnest õrnalt kattuvast piigist, kuid kui esinevad väga tugevad dominantsed piigid, siis võivad väiksemad piigid nende varjus nähtamatuks jääda [39]. Õrnad tõusud platoode lõpus viitavad sellele, et neile vastavad lõksud järgivad teist järku kineetika mudelit [34]. Samadel andmetel (10 K sammuga puhastatud TL kõveratel) arvutati algse tõusu meetodiga lõksude sügavused (Joonis 19). Kui

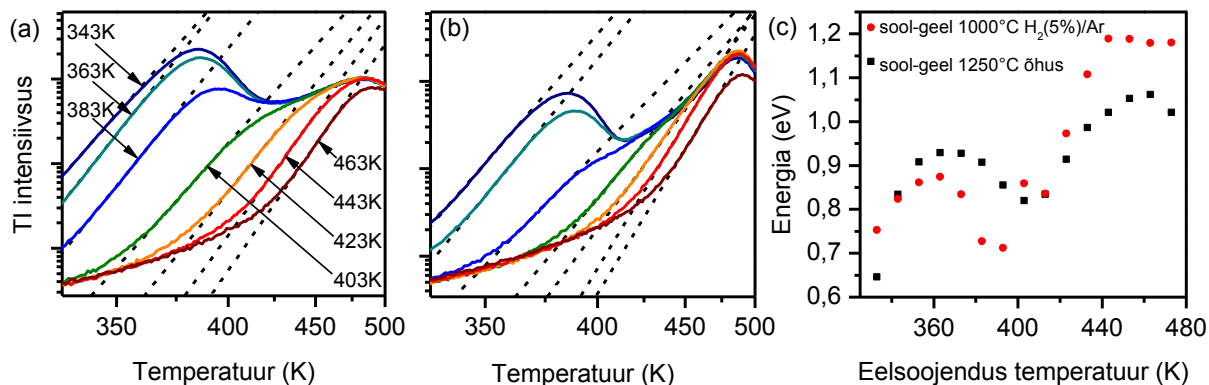
eeldame, et lõksude aktivatsiooni energiatega parimaks hinnanguks on kõige järsemad tõusud, siis saame õhus lõõmutatud pulbri jaoks väärtused 0.93 ja 1.18 eV ning redutseerivas keskkonnas lõõmutatud pulbri jaoks 0.87 ja 1.06 eV.



Joonis 17. Eelsoojendusega puhastatud TL kõverad. (a) sool-geel  $ZrO_2$  pulber lõõmutatud õhus käes 1250 °C juures, (b) sama proov peale lisalõõmutust  $H_2(5\%)/Ar$  keskkonnas 1000 °C juures



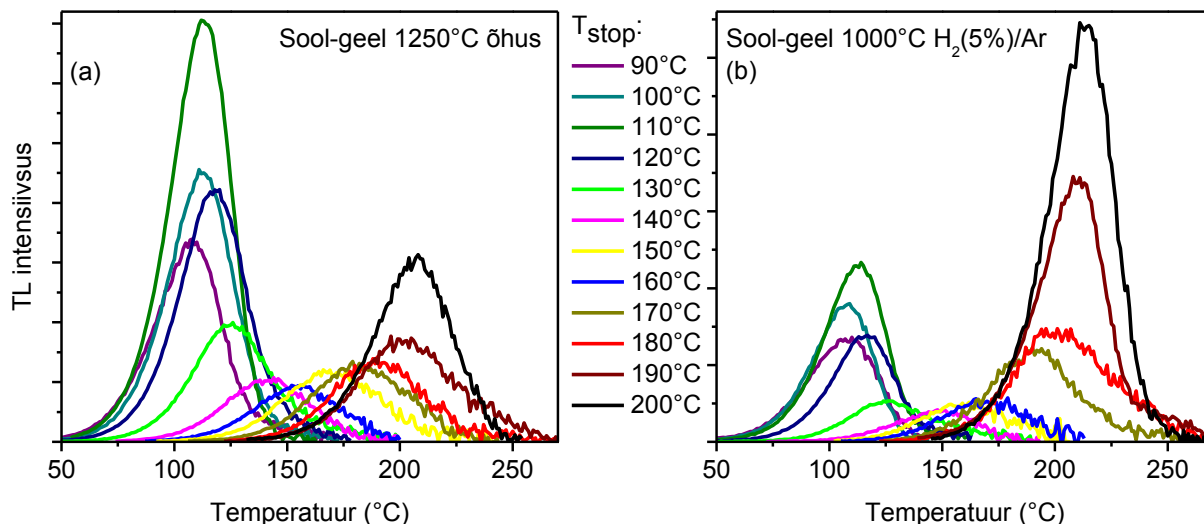
Joonis 18. Eelmise joonise  $T_m-T_{stop}$  analüüsi tulemused.



Joonis 19. (a) õhus 1250 °C juures lõõmutatud sool-geeliga valmistatud  $ZrO_2$  pulbri TL kõverad. (b) sama proovi TL kõverad peale lisalõõmutust  $H_2(5\%)/Ar$  keskkonnas 1000 °C juures. Iga TL kõver vastab joonisel erinevale eelsoojendus temperatuurile (märgitud noolega). Kõik TL kõverad mõõdeti peale 3 minutilist laadimist 50 °C juures 266 nm laserkiirega. Sirged katkendjooned väljendavad algsete osade tõusude lineaarseid lähendusi. (c) tõusude kaudu arvatud lõksude sügavused

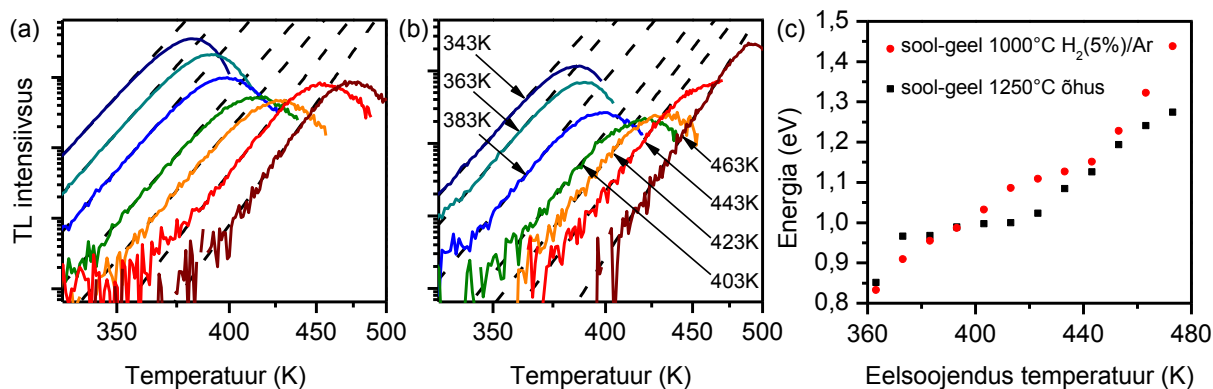
Sellest hoolimata on selge, et TL kõver koosneb endiselt paljudest tugevalt kattuvatest piikidest (Joonis 19a, b). Lisaks on selgelt näha, et eelsoojendamisega ei olnud võimalik allpool  $T_{stop}$  temperatuuri TL-i täielikult kustutada, mis tähendab, et laengu kandjad, mis eelsoojenduse käigus vabanesid, taaslõksustusid osaliselt. Selline efekt võib viia algse tõusu vaele hinnangule ja seeläbi ka vaele lõksu sügavusteni. Sarnase järelduseni jõudis ka Chernov, kes kasutades  $E-T_{stop}$  meetodit beeta kiirgusega kiiritatud  $ZrO_2$  jaoks sai tulemuseks küll kena trepilaadse sõltuvuse, aga pidas saadud aktivatsiooni energiad piikide suure kattumise tõttu ebausaldusväärseteks [90]. Seepärast kasutasime teistsugust lähenemist, kus lahutasime igast TL kõverast järgmise, 10 K kõrgema eelsoojenduse temperatuuriga saadud kõvera (Joonis 3). Peale sellist tegutsemist saime me täiesti eraldiseisvad TL piigid, millest oli parem algse tõusu meetodiga leida vastavate lõksude sügavusi ja mille pindalad väljendasid erinevate lõksude osakaalu kogu materjalis (Joonis 20).





Joonis 20. Eelneval joonisel kirjeldatud meetodil saadud individuaalsete lõksude seeriad. (a) sool-geel  $ZrO_2$  pulber lõõmutatud õhu käes  $1250\text{ °C}$  juures, (b) sama proov peale lisalõõmutust  $H_2(5\%)/Ar$  keskkonnas  $1000\text{ °C}$  juures

Ilmnes selge lineaarne sõltuvus  $\ln(I)$  ja  $1/T$  vahel. Koos tõusva  $T_{stop}$  temperatuuriga kasvas monotonselt ka tuletatud aktivisatsiooni energia (Joonis 21). Võttes arvesse töödeldud kõverate suurimate pindaladega piike, võime me hinnata levinuimate lõksude sügavusteks õhus lõõmutatud sool-geel proovi jaoks  $0.97$  ja  $1.27\text{ eV}$  ning redutseerivas keskkonnas lõõmutatud proovi jaoks  $0.96$  ja  $1.44\text{ eV}$ . Need väärtused on ka paremas vastavuses eelnevas töös Hoogenstraateni meetodiga saadud tulemustega [15].



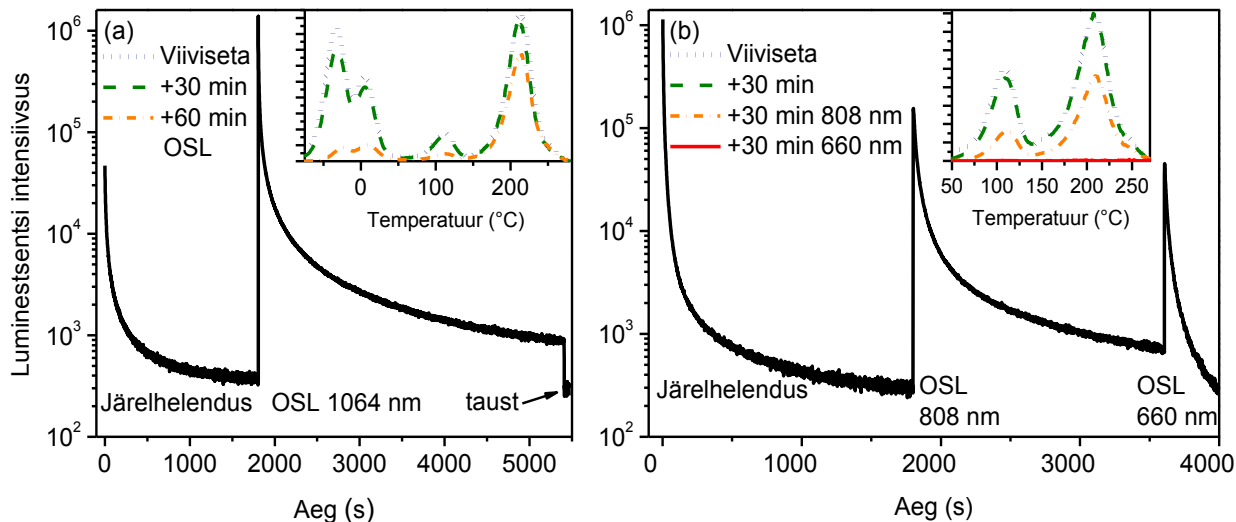
Joonis 21. Töödeldud TL kõveratel rakendatud algse tõusu meetod (a) õhus  $1250\text{ °C}$  juures lõõmutatud sool-geeliga valmistatud  $ZrO_2$  pulber (b)  $H_2(5\%)/Ar$  keskkonnas  $1000\text{ °C}$  juures lõõmutatud proov. Sirged katkendjooned väljendavad algsete osade tõusude lineaarseid lähendusi. (c) saadud lõksude sügavused.

Isegi kui  $ZrO_2$  TL kõverates ilmnevad tihti selged piigid, võime siiski mõõtmistulemustele toetudes väita, et monokliinses tsirkoonias esineb pigem küllaltki keeruline defektide süsteem

ja vastavate lõksude sügavused on suure variatsiooniga. Just sellel põhjusel ongi  $ZrO_2$  TL piikide dekonvolutsioon kohati kaheldav, kuigi seda on siiski mõnes töös edukalt kasutatud [9,90-92].

## 2.5 Optiliselt stimuleeritud luminescents

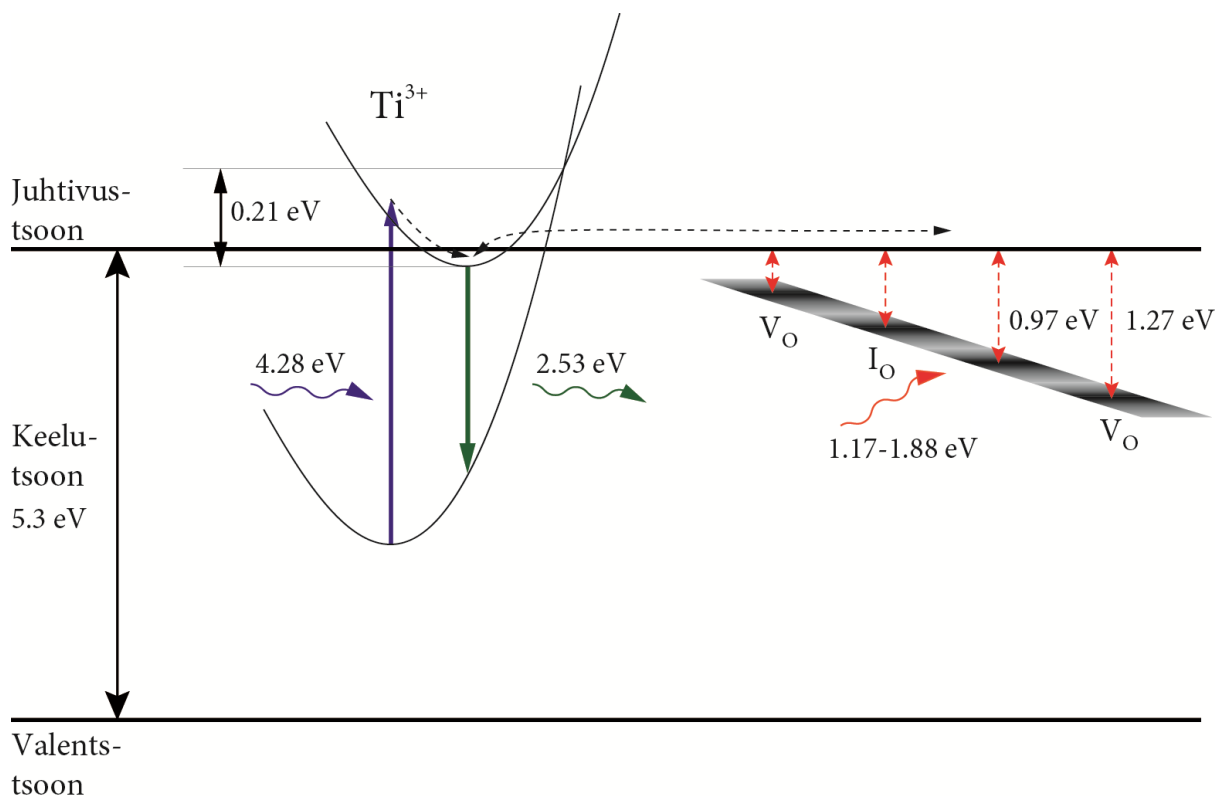
Järgmisena testisime tsirkoonia nanopulbrite optiliselt stimuleeritud luminesentsi. UV valgusega kiiritatud pulbrite optiliseks stimuleerimiseks kasutati mitmeid punaseid või lähinfrapunased laser valgusallikaid. TL mõõtmistega selgitati välja millised lõksud on OSL protsessiga seotud.  $\sim 1 \text{ W/cm}^2$  kiiritustiheduse all oleva proovi OSL signaal kustus  $\sim 400$  sekundilise ajavahemiku jooksul kaks suurusjärku (Joonis 22). 1064 nm (footoni energia 1.17 eV) valgusega stimuleerimine kustus kõige efektiivsemalt  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  piiki (Joonis 22a). 5 ja  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  piigid olid samuti selgelt nõrgemad, kuid  $205 \text{ }^\circ\text{C}$  piigi intensiivsus oli peaaegu muutumatu. See viitab, et  $205 \text{ }^\circ\text{C}$  piigile vastava lõksu sügavus peab olema suurem kui 1.17 eV, mis on heas vastavuses algse tõusu meetodil saadud sügavustega. Veel testisime 808 ja 660 nm optilisi stimulatsioone, mis olid mõlemad võimelised laadimisel täitunud lõkse tühendamaks, 660 nm stimulatsioon oli eriti efektiivne ja kustus kiirelt kõik TL piigid (Joonis 22b). Seega on sobiva lainepikkusega valgustamisel kõikidel põhilistel TL piikidena väljenduvatel lõksudel piisavalt suur neelamise efektiivne ristlõike pindala, et kergesti jälgida OSL-i. Esimest järku kineetika mudeli korral oleks oodatav rangelt eksponentsiaalne OSL kustumine, kuid seda me ei näinud. Põhjuseks võiks esialgu pidada ebahühtlast valgustamist stimuleerivast laserist ja valguse hajutamist pulbri poolt, kuid ka järelhelenduse kustumine, mis nendest faktoritest ei olene, oli mitteeksponentsiaalne. Seda võib seletada nii asetleidva taaslõksustumise kui ka lõksude pideva jaotusega [34].



Joonis 22. H<sub>2</sub>(5%)/Ar keskkonnas 1000 °C juures lõõmutatud sool-geeliga valmistatud ZrO<sub>2</sub> pulbri OSL peale 3 minutilist laadimist 266 nm. (a) laetud -100 °C juures ja stimuleeritud 1064 nm. (b) laetud 25 °C juures ning stimuleeritud 808 ja 660 nm. Defokuseeritud laserkiirte (~3 mm) võimsused olid vastavalt 110, 170 ja 60 mW. Sisendjoonistel on TL kõverad, mis on mõõdetud viivitamatult peale laadimist, peale 30 minutilist järelhelendust ja peale optilisi stimuleerimisi.

## 2.6 Luminestsentsitsentri ja viivisega luminestsentsi tekkimise skeem

FL spektrite, FL temperatuuri sõltuvuste ja TL kõverate mõõtmiste teel saadud andmete põhjal saame konstrueerida oletusliku luminestsentsi ning järelhelenduse skeemi meie  $ZrO_2$  objektides (Joonis 23). Skeemil on kiirgustsentriks  $Ti^{3+}$ , mille ergastuse ja kiirguse maksimumid on vastavalt 4.28 ja 2.53 eV (280 ja 490 nm) ning mille temperatuurilise kustutamise aktivatsiooni energia on 0.20 eV. Ergastatud  $Ti^{3+}$  elektronid võivad mööda  $ZrO_2$  juhtivustsooni migreeruda ja erinevate sügavustega lõksudesse (hapniku vakantsid ja interstitsiaalid) langeda, millest vabanemiseks vajavad nad piisavat termilist või optilist stimulatsiooni (1.17-1.88 eV) (1064-660 nm).



Joonis 23. Katse tulemuste põhjal konstrueeritud luminestsentsitsentri ja viivisega luminestsentsi tekkimise skeem. Joonise paremal pool asuv hall tsoon väljendab lõksude pidevat jaotist ja tumedad osad selles dominantsemate lõksude asukohti. Paraboolid väljendavad konfiguratsiooni koordinaate, mis annavad edasi elektron-foonon interaktsioone.

## Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti erineva päritoluga ja erineva lõõmutusega monokliinsete  $ZrO_2$  pulbrite struktuurseid ja spektroskoopilisi omadusi, et astuda sammuke lähemale  $ZrO_2$ -l põhinevale praktilist rakendust omavale järelhelenduvale või optiliselt/termiliselt stimuleeritava luminesentsiga materjalile. Läbiviidud töö eksperimentaalsed tulemused ja järeldused võib kokku võtta järgnevalt:

- 490 nm kiirgus- ja 280 nm ergastusriba eest vastutav FL tšenter on mõjutatud ümbritseva kristallivälja väikestest variatsioonidest, mis viivad küll väikestele, aga siiski kergesti detekteeritavatele muutustele FL spektri kujus.
- Mõõtes erinevate  $ZrO_2$  pulbrite TL kõveraid temperatuuride vahemikus  $-100...300\text{ }^\circ\text{C}$  nägime tavaliselt nelja tugevalt esile kerkivat piiki, mis asetsevad  $-35, 5, 110$  ja  $205\text{ }^\circ\text{C}$  peal. Toetudes redutseerivas keskkonnas lõõmutamise mõjule materjalidele järeldasime, et  $-35$  ja  $205\text{ }^\circ\text{C}$  piigid on põhjustatud hapniku vakantsidest,  $5\text{ }^\circ\text{C}$  piik võib olla tingitud hapniku interstitsiaalidest ja  $110\text{ }^\circ\text{C}$  piik mõnest muust veel identifitseerimata defektist.
- Saadud FL ja TL andmed toetavad pigem hüpoteesi, mille kohaselt on FL tšentriks  $ZrO_2$ -s  $Ti^{3+}$  ja ei ole kooskõlas variandiga, et FL tšentriks on hapniku vakantsid.
- Varieerides objektide laadimistingimusi avastasime, et TL piikide intensiivsus peale küllastavat kiiritusdoosi sõltub temperatuurist.
- Viies läbi väga põhjalikud TL uuringud saime teada, et hoolimata dominantsete TL piikide esiletulekust eksisteerib ka peaaegu pidev vahepealsete piikide jaotus, mis paljastab puhta faasilise koostisega (monokliinse) nanokristallilise tsirkoonia keerulise TL-aktiivsete defektide süsteemi ja muudab seeläbi TL kõverate dekonvolutsiooni kahtlaseks.
- Kasutades  $ZrO_2$  nanopulbrite optiliseks stimuleerimiseks erinevate lainepikkustega lasereid leiti, et kõik põhilised TL löksud olid OSL protsessis aktiivsed.  $1064\text{ nm}$  ( $1.17\text{ eV}$ ) laserkiirega sai kõige efektiivsemalt tühjendada  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  piiki, antud kiirgus mõjus ka vahepealsetele piikidele, kuid  $205\text{ }^\circ\text{C}$  piik oli sellele oodatult küllaltki vastupidav (arvutatud lõksusügavus oli suurem kui  $1.17\text{ eV}$ ).  $660\text{ nm}$  ( $1.88\text{ eV}$ ) laserkiirega on võimalik kustutada kõik  $-100$  ja  $300\text{ }^\circ\text{C}$  vahel asuvad TL piigid.

## Edasised uuringud

Hoolimata mahukast läbiviidud uurimistööst jääb endiselt ruumi ka edasisteks uuringuteks. Käesoleva töö tulemustest lähtuvalt tuleks teha väga tundlik XRD analüüs, et veenduda  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  TL piigi seoses tetragonaalse faasiga. Lisaks eelnevale tuleks läbi viia TL mõõtmised erinevates gaasikeskkondades ja kõrgel temperatuuril laetud, aga madalalt temperatuurilt alustatud TL mõõtmised, mis aitaksid välja selgitada, miks on TL piikide intensiivsus peale küllastavat kiiritusdoosi temperatuurist sõltuv. Kindlasti peaks tähelepanu pöörama ka väga kõrgetel temperatuuridel (üle sulamistemperatuuri) lõõmutatud  $\text{ZrO}_2$  materjalidele, kuna sulanud  $\text{ZrO}_2$  proovide luminesentsomadused on esialgsel vaatlusel tundunud küllaltki paljulubavad. Rakenduslikust vaatevinklist oleks vajalik modifitseerida materjalide sünteesiprotsessi nii, et oleks võimalik muuta seeläbi TL piikide asukohti ning järelhelenduse kestvust. Lisaks eelnevale oleks kasulik jõuda järelhelenduvate omadusteni ka madaltemperatuursete ( $<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) järellõõmutustega.

## Summary

### Photoluminescence, thermo- and optically stimulated luminescence of monoclinic zirconia

In this theses, the structural and spectroscopic properties of monoclinic  $\text{ZrO}_2$  nanopowders of different origin and annealing were studied to get a step closer to realizing a practical application based on the afterglow or optically stimulated luminescence of  $\text{ZrO}_2$  . The summary of the obtained experimental results and the conclusions is as follows:

- The PL center, responsible for the 490 nm emission and 280 nm excitation band, is affected by minor variations of the crystal field around the emitter, leading to small but still easily detectable variations in the PL spectral shape.
- TL glow curves recorded between  $-100\text{...}300\text{ }^\circ\text{C}$  typically revealed four distinct glow peaks at  $-35$ ,  $5$ ,  $110$  and  $205\text{ }^\circ\text{C}$ . There is a strong evidence that the  $-35$  and  $205\text{ }^\circ\text{C}$  glow peaks are due to oxygen vacancies whereas the  $5\text{ }^\circ\text{C}$  glow peak is related to oxygen interstitials and  $110\text{ }^\circ\text{C}$  glow peak may be related to some yet unidentified defects.
- The PL and TL data also testifies against oxygen vacancies as PL centers.
- By varying the charging conditions we found out that the filling of traps involves a complicated temperature dependent mechanism.
- In spite of several pronounced TL glow peaks, nearly continuous distribution of intermediate glow peaks exists as well, revealing rather complex system of TL-active defects in apparently phase-pure (monoclinic) nanocrystalline zirconia and rendering attempts of glow curve deconvolution dubious.
- All principal TL traps were also active in OSL. The  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  glow peak was efficiently erased already by 1064 nm (1.17 eV) laser beam whereas the  $205\text{ }^\circ\text{C}$  glow peak was nearly resistant to this light (i.e. the traps are slightly deeper than 1.17 eV). 660 nm laser beam efficiently erased all TL between  $-100\text{...}300\text{ }^\circ\text{C}$ .

## **Tänuavaldused**

Eelkõige sooviksin tänada oma juhendajaid, Valter Kiiška, Ilmo Sildost ja Yury Orlovskiyt, kes olid mulle suureks eeskujuks ning ei pidanud kordagi paljaks mind ka pisiasjade korral abistada. Samuti tänan väga Kathriin Utti ja Aarne Maarosi proovide valmistamise eest. Tänan Aarne Kasikovi, Peeter Ristlaidi ning Aivar Tarret XRF ja Hugo Mändarit XRD mõõtmiste läbiviimise eest. Suured tänud lähevad ka kaugele Itaaliasse, Verona Ülikooli töötajatele Marco Bettinellile, Adolfo Speghinile, Fabio Piccinellile ja Erica Vivianile, kes võtsid mind kiiresti omaks ja viitsid koos minuga ka keset südasuve teadust teha. Tänu kuuluvad ka finantsilistele toetajatele- SA Archimedese Kristjan Jaagu stipendiumile, ERF projektile TK114 ja ETF grantidele 9283 ning 8699.



## Kasutatud kirjandus

- [1] Z. Y. Can, H. Narita, J. Mizusaki and H. Tagawa, „Detection of carbon monoxide by using zirconia oxygen sensor“, *Solid State Ionics* 79, 344-348 (1995)
- [2] T. Rivera, J. Azorin, C. Furetta, C. Falcony, M. Garcia and E. Martinez, „Continuous wavelength and linear modulation optically stimulated luminescence characteristics of beta-irradiated ZrO<sub>2</sub>“, *Nucl. Instrum. Methods A* 514, 146-149 (2003)
- [3] J. Robertson, „High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors“, *Rep. Prog. Phys.* 69, 327-396 (2006)
- [4] M. Bianchi, A. Russo, N. Lopomo, M. Boi, M. C. Maltarello, S. Sprio, M. Baracchiab and M. Marcacciab, „Pulsed plasma deposition of zirconia thin films on UHMWPE: proof of concept of a novel approach for joint prosthetic implants“, *J. Mater. Chem. B* 1, 310-318 (2013)
- [5] M. Kirm, J. Aarik, M. Jürgens, I. Sildos, „Thin films of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> as potential scintillators“, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 537, 251–255 (2005)
- [6] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski, „Intrinsic defect related luminescence in ZrO<sub>2</sub>“, *J. Lumin.* 131, 2058–2062 (2011)
- [7] P. Iaconi, D. Lapraz and R. Caruba, „Traps and Emission Centres in Thermoluminescent ZrO<sub>2</sub>“, *Phys. Status Solidi (a)* 50, 275-283 (1978)
- [8] C. Bettinali, G. Ferrareso and J.W. Manconi, “Thermoluminescence of ZrO<sub>2</sub>”, *Journal of Chemical Physics* 50, 3957–3961 (1969)
- [9] J. M. Carvalho, L. C. V. Rodrigues, J. Hölsä, M. Lastusaari, L. A. O. Nunes, M. C. F. C. Felinto, O. L. Malta, and H. F. Brito, „Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO<sub>2</sub>“, *Opt. Mater. Express* 2, 331-340 (2012)
- [10] J. M. Carvalho, L. C. V. Rodrigues, M. C. F. C. Felinto, L. A.O. Nunes, J. Hölsä, H. F. Brito, „Structure-property relationship of luminescent zirconia nanomaterials obtained by sol-gel method“, *J. Mater. Sci.* 50, 873-881 (2015)
- [11] C. Lin, C. Zhang, and J. Lin, „Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> Powders Prepared via the Pechini-type Sol-Gel Process“, *The Journal of Physical Chemistry* 111, 3300-3307 (2007)

- [12] Y. Cong, B. Li, S. Yue and D. 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* 113, 13974-13978 (2009)
- [13] T.V. Perevalov, D.V. Gulyaev, V.S. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelisseyev, „The origin of 2.7 eV blue luminescence band in zirconium oxide“, *J. Appl. Phys.* 116, 244109 (2014)
- [14] D. E. Harrison, N. T. Melamed and E. C. Subbarao, „A New Family of Self-Activated Phosphors“, *J. Electrochem. Soc.* 110, 23-28 (1963)
- [15] L. Puust, V. Kiisk, K. Utt, H. Mändar, I. Sildos, „Afterglow and thermoluminescence of ZrO<sub>2</sub> nanopowders“, *Cent. Eur. J. Phys.* 12, 415–420 (2014)
- [16] P.C. McIntyre, „Bulk and interfacial oxygen defects in HfO<sub>2</sub> gate dielectric stacks: a critical assessment“, *ECS Transactions* 11, 235–249 (2007)
- [17] T. Rivera, C. Furetta, J. Azorin, M. Barrera and A. M. Soto, „Thermoluminescence (TL) of europium-doped ZrO<sub>2</sub> obtained by sol–gel method“, *Radiat. Eff. Defect. S.* 162. 379-383 (2007)
- [18] T. Rivera, G. Kitis, J. Azorin and C. Furetta, „Deconvolution method on OSL curves from ZrO<sub>2</sub> irradiated by beta and UV radiations“, *Mod. Phys. Lett. B* 23, 699-707 (2009)
- [19] H. F. Brito, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, and L. C. V. Rodrigues, „Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work“, *Opt. Mater. Express* 2, 371-381 (2012)
- [20] Koen Van den Eeckhout, Philippe F. Smet and Dirk Poelman, „Persistent Luminescence in Eu<sup>2+</sup>-Doped Compounds: A Review“, *Materials* 3, 2536-2566 (2010)
- [21] M. Lastusaari, T. Laamanen, M. Malkamäki, K. O. Eskola, A. Kotlov, S. Carlson, E. Welter, H. F. Brito, M. Bettinelli, H. Jungner, J. Hölsä, „The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material“, *Eur. J. Mineral.* 24, 885-890 (2012)
- [22] I. Aguirre de Cárcer, H.L. D'Antoni, M. Barboza-Flores, V. Correcher, F. Jaque, „KCl:Eu<sup>2+</sup> as a solar UV-C radiation dosimeter. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence analyses“, *J. Rare Earths* 27, 579-583 (2009)
- [23] H. E. Newton, „A history of luminescence from the earliest times until 1900“, *American Philosophical Society*, 1957, p. 95

- [24] J. Hölsä, „Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence“, *Elec. Soc. Interface* 18, 42-45 (2009)
- [25] R. B. Gunderman and A. S. Gonda, „Radium Girls“, *Radiology* 274, 314-318 (2015)
- [26] R. Sakai, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, „Effect of composition on the phosphorescence from  $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  crystals“, *J. Lumin.* 85, 149–154 (1999)
- [27] H. Yamamoto, T. Matsuzawa, „Mechanism of long phosphorescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ “, *J. Lumin.* 72, 287-289 (1997)
- [28] T. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, X. Wang, and J. Zhang, „Preparation of a new long afterglow blue-emitting  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor“, *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 1505-1506 (2001)
- [29] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, „A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ “, *Journal of Electrochemical Society* 143, 2670-2673 (1996)
- [30] Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, and C. W. Nan, „Anomalous luminescence in  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}: \text{Eu}, \text{Dy}$  phosphors“, *Appl. Phys. Lett.* 81, 996-998 (2002)
- [31] X. Wang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, „Characterization and properties of a red and orange  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ -based long afterglow phosphor“, *Materials Chemistry and Physics* 80, 1-5 (2003)
- [32] Z. Pan, Y. Lu and F. Liu, „Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from  $\text{Cr}^{3+}$ -doped zinc gallogermanates“, *Nat. Mater.* 11, 58-63 (2012)
- [33] C. M. Sunta, „Unraveling Thermoluminescence“, *Springer Series in Materials Science*, 2015, p. 2
- [34] S. W. S McKeever, „Thermoluminescence of solids“, *Cambridge University Press*, 1988, p.75-115
- [35] F. S. W. Hwang, „Thermoluminescence Dating applied to Volcanic Lava“, *Nature* 227, 940-941 (1970)
- [36] C. Cosmaa, V. Benea, A. Timar, D. Barbos and C. Paunoiu, „Preliminary dating results for ancient ceramics from Romania by means of thermoluminescence“, *Radiat. Meas.* 41, 987-990 (2005)
- [37] Glenn W. Berger, „Thermoluminescence dating of sediments older than  $\approx 100 \text{ ka}$ “, *Quaternary Sci. Rev.* 13, 445-455 (1994)

- [38] A. Lushchik, I. Kudryavtseva, P. Liblik, Ch. Lushchik, A.I. Nepomnyashchikh, K. Schwartz and E. Vasil'chenko, „Electronic and ionic processes in LiF:Mg,Ti and LiF single crystals“, *Radiat. Meas.* 43, 157-161 (2008)
- [39] M. Zahedifar, E. Sadeghi, S. Harooni, „Thermoluminescence characteristics of the novel CaF<sub>2</sub>:Dy nanoparticles prepared by using the hydrothermal method“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 291, 65-72 (2012)
- [40] H. Toktamiş, D. Toktamiş, A. N. Yazici, „Thermoluminescence studies of calcite extracted from natural sand used in making roasted chickpea“, *J. Lumin.* 153, 375–381 (2014)
- [41] S.W.S. McKeever, „Optically stimulated luminescence: A brief overview“, *Radiat. Meas.* 46, 1336-1341 (2011)
- [42] E. G. Yukihara, S. W.S. McKeever, M. S. Akselrod, „State of art: Optically stimulated luminescence dosimetry - Frontiers of future research“, *Radiat. Meas.* 71, 15-24 (2014)
- [43] M. S. Akselrod, N. A. Larsen, V. Whitley and S. W. S. McKeever, „Thermal quenching of F-center luminescence in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C“, *J. Appl. Phys.* 84, 3364-3373 (1998)
- [44] X. Dong, J. Zhang, X. Zhang, Z. Hao, X. Liu, „Photostimulated luminescence of Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup> with a large energy storage capacity“, *J. Lumin.* 145, 657-660 (2014)
- [45] S. Assmann, S. Schweizer and J.-M. Spaeth, „Site of the Eu<sup>2+</sup> Activator in the X-Ray Storage Phosphor SrFCI“, *Phys. Status Solidi (b)* 216, 925-929 (1999)
- [46] K. Takahashi, J. Miyahara and Y. Shibahara, „Photostimulated Luminescence (PSL) and Color Centers in BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X = Cl, Br, I) Phosphors“, *J. Electrochem. Soc.* 132, 1492-1494 (1985)
- [47] Z. Hasan, M. Solonenko, P. I. Macfarlane, L. Biyikli, V. K. Mathur, and F. A. Karwacki, „Persistent high density spectral holeburning in CaS:Eu and CaS:Eu,Sm phosphors“, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2373-2376 (1998)
- [48] L. H. Robins, „Photoluminescence studies of Sm<sup>2+</sup> in the stimuable phosphor SrS:Eu,Sm“, *Phys. Rev. B* 57, 12094-12103 (1998)
- [49] X. Liu, J. Zhang, X. Zhang, Z. Hao, J. Qiao, and X. Dong, „Strongly Enhancing Photostimulated Luminescence by Doping Tm<sup>3+</sup> in Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>“, *Opt. Lett.* 38, 148-150 (2013)

- [50] X. Yu, T. Wang, X. Xu, D. Zhou and J. Qiu, „Yellow Photo-Stimulated Long Persistent Luminescence in Strontium Silicate Phosphor”, ECS Solid State Letter 3, R4-R6 (2014)
- [51] T. Katsumata, R. Sakai, S. Komuro and T. Morikawa, „Thermally Stimulated and Photostimulated Luminescence From Long Duration Phosphorescent SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy Crystals”, J. Electrochem. Soc. 150, H111-H114 (2003)
- [52] X. Zhang, X. Xu, Q. He, J. Qiu and X. Yu, „Significant Improvement of Photo-Stimulated Luminescence of Ba<sub>4</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup> by Co-Doping With Tm<sup>3+</sup>”, ECS Journal Of Solid State Science and Technology 2, R225-229 (2013)
- [53] Y. Li, S. Zhou, Y. Li, K. Sharafudeen, Z. Ma, G. Dong, M. Peng and J. Qiu, „Long Persistent and Photo-Stimulated Luminescence in Cr<sup>3+</sup>-Doped Zn–Ga–Sn–O Phosphors for Deep and Reproducible Tissue Imaging”, J. Mater. Chem. C 2, 2657-2663 (2014)
- [54] R. Chen, „On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves“, J. Appl. Phys. 40, 570-585 (1969)
- [55] P. Kivits, H. J. L. Hagebeuk, „Evaluation of the model for thermally stimulated luminescence and conductivity; reliability of trap depth determinations“, J. Lumin. 15, 1-27 (1977)
- [56] V. Pagonis and C. Shannon, „An improved experimental procedure of separating a composite thermoluminescence glow curve into its components“, Radiat. Meas. 32, 805-812 (2000)
- [57] Ч. Лущик, „Энергии тепловой ионизации центров окраски в щелочно-галогидных кристаллофосфорах“, Доклады Академии наук СССР. Новая серия 101, 833-836 (1955)
- [58] M. Puchalska and P. Bilski, „GlowFit—a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution“, Radiat. Meas. 41, 659–664 (2006)
- [59] 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“, Radiat. Prot. Dosim. 115, 343–349 (2005)
- [60] V. Kiisk, „Deconvolution and simulation of thermoluminescence glow curves with Mathcad“, Radiat. Prot. Dosim. 156, 261-267 (2013)
- [61] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=19926657>, viimati uuendatud 19.05.2015

- [62] R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, „Ceramic steel?“, *Nature* 258, 703-704 (1975)
- [63] P.K. Wright and A.G. Evans, „Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 255-265 (1999)
- [64] Chen W. Li, M. M. McKerns and B. Fultz, „A Raman Spectrometry Study of Phonon Anharmonicity of Zirconia at Elevated Temperatures“, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 224-229 (2011)
- [65] R. X. Zhou, X. Y. Jiang, J. X. Mao and X. M. Zheng, „Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides“, *Appl. Catal. A: General* 162, 213-222 (1997)
- [66] H. Chuanzhen, J. Wang, S. Jing, H. Lin, Z. Bin, F. Bin, L. Zhaoqian and A. Xing, „A Study on the Wear Resistance of  $ZrO_2/Al_2O_3$  Ceramic Scissors for Spinning and Weaving“, *J. Mater. Eng. Perform.* 11, 610-613 (2002)
- [67] Z. Fan, J. An, A. Iancu and F. B. Prinz, „Thickness effects of yttria-doped ceria interlayers on solid oxide fuel cells“, *J. Power Sources* 218, 187-191 (2012)
- [68] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y. N. Xu and W. Y. Ching, „Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of  $ZrO_2$ “, *Phys. Rev. B* 49, 5133-5142 (1994)
- [69] T. Threlfall, „Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald’s Rule“, *Org. Process Res. Dev.* 7, 1017-1027 (2003)
- [70] F. Monte, W. Larsen and J. D. Mackenzie, „Chemical Interactions Promoting the  $ZrO_2$  Tetragonal Stabilization in  $ZrO_2-SiO_2$  Binary Oxides“, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 1506-1512 (2000)
- [71] F. Monte, W. Larsen and J. D. Mackenzie, „Stabilization of Tetragonal  $ZrO_2$  in  $ZrO_2-SiO_2$  Binary Oxides“, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 628-634 (2000)
- [72] Y.-L. Huang, Y.-C. Lee, D.-C. Tsai, R.-H. Huang, F.-S. Shieu, „Phase stability and microstructure of manganese-doped calcia-stabilized zirconia heat treated in a reducing atmosphere“, *Ceram. Int.* 40, 2373-2379 (2014)
- [73] L.A. Diaz-Torres, E. De la Rosa, P. Salas, V.H. Romero, C. Angeles-Chavez, „Efficient photoluminescence of  $Dy^{3+}$  at low concentrations in nanocrystalline  $ZrO_2$ “, *J. Solid State Chem.* 181, 75-80 (2008)

- [74] K. Smits, A. Sarakovskis, L. Grigorjeva, D. Millers and J. Grabis, „The role of Nb in intensity increase of Er ion upconversion luminescence in zirconia“, *J. Appl. Phys.* 115, 213520 (2014)
- [75] Y. Cong, B. Li, X. Wang, B. Lei and W. Li, „Synthesis and optical property studies of nanocrystalline  $ZrO_2:Ti$  long-lasting phosphors“, *J. Electrochem. Soc.* 155, 195-198 (2008)
- [76] Z. Zhao, Y. Wang, „The synthesis and afterglow luminescence properties of a novel red afterglow phosphor:  $ZrO_2:Sm^{3+}, Sn^{4+}$ “, *J. Lumin.* 132, 2842-2846 (2012)
- [77] S. Sakka, „Handbook of Sol-Gel Science and Technology“, Springer US, 2005
- [78] U. Holzwarth, N. Gibson, „The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'“, *Nat. Nanotechnol.* 6, 534-534 (2011)
- [79] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, „Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size“, *J. Appl. Crystallogr.* 11, 102-113 (1978)
- [80] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, B. S. Kumari, „X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation“, *World Journal of Nano Science and Engineering* 4, 21-28 (2014)
- [81] T. M. Pitors, R. Melendrez and W. Drozdowski, „Effects Of The Temperature Lag On Thermoluminescence Analysis With Hoogenstraaten's Heating Rate Method“, *Radiat. Prot. Dosim.* 84, 127-130 (1999)
- [82] Peter Brouwer, „Theory of XRF: Getting acquainted with the principals“, PANalytical B.V, 2010, p. 7-10
- [83] K. Van den Eeckhout, A. J. J. Bos, D. Poelman, and P. F. Smet, „Revealing trap depth distributions in persistent phosphors“, *Phys. Rev. B* 87, 045126 (2013)
- [84] S. W. S. McKeever, „Thermoluminescence of solids“, Cambridge University Press, 1988, p. 148-150
- [85] A.S. Foster, V.B. Sulimov, F. L. Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen, „Modelling of point defects in monoclinic zirconia“, *J. Non-Cryst. Solids* 303, 101–107 (2002)
- [86] M. Z. A. Munshi, „Handbook of Solid State Batteries & Capacitors“, World Scientific, 1995, p. 4

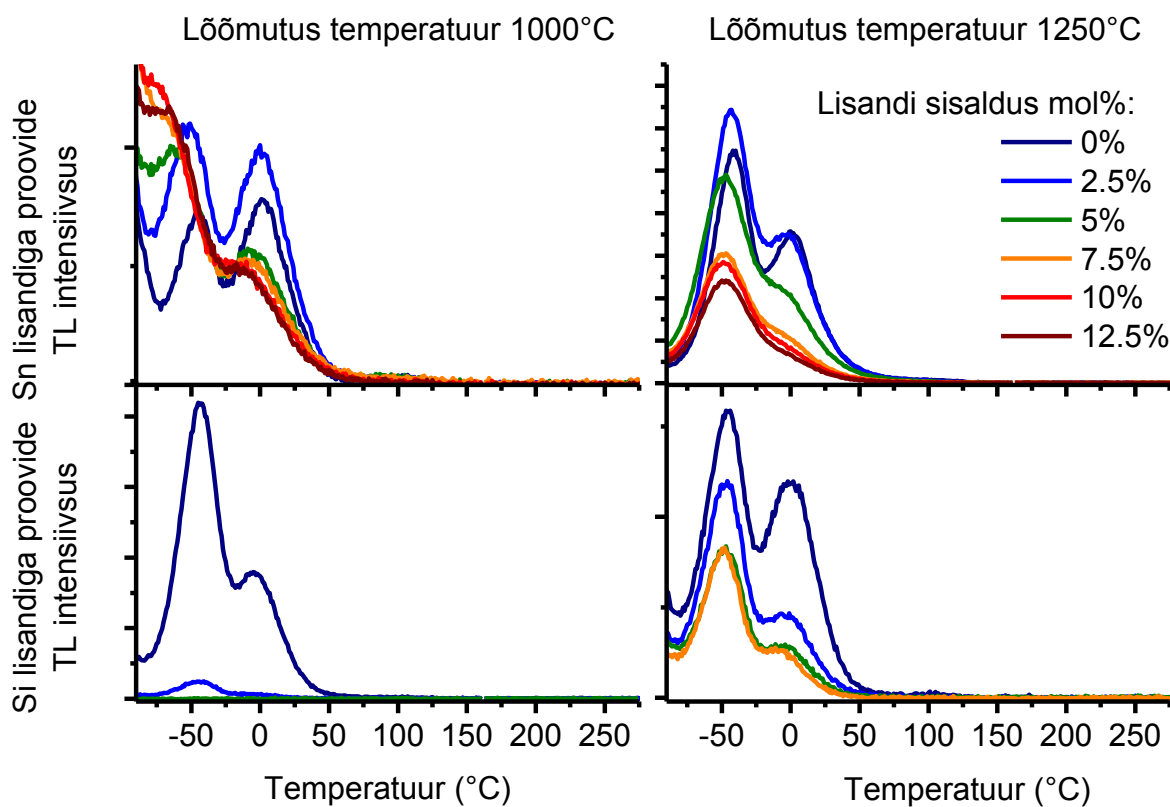
- [87] A.S. Foster, F.L. Gejo, A.L. Shluger, and R.M. Nieminen, „Vacancy and interstitial defects in hafnia“, *Phys. Rev. B* 65, 174117 (2002)
- [88] A. Morikawa, K. Kikuta, A. Suda, H. Shinjo, „Enhancement of oxygen storage capacity by reductive treatment of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution nanocomposite“, *Appl. Catal. B* 88, 542-549 (2009)
- [89] P. F.Smet, K. Van den Eeckhout, A. J. J. Bos, E. Van der Kolk, P. Dorenbos, „Temperature and wavelength dependent trap filling in  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$  (M=Ca, Sr, Ba) persistent phosphors“, *J. Lumin.* 132, 682–689 (2012)
- [90] V. Chernov, A. Belykh, R. Meléndrez, M. Barboza-Flores, „Beta radiation induced thermoluminescence in pure  $\text{ZrO}_2$  prepared by sol-gel“, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 2543–2547 (2006)
- [91] A. Kadari, D. Kadri, „Modeling of the thermoluminescence mechanisms in  $\text{ZrO}_2$ “, *Appl. Radiat. Isotopes* 82, 49-54 (2013)
- [92] G. Villa-Sánchez, D. Mendoza-Anaya, G. Mondragón-Galicia, R. Pérez-Hernández, O. Olea-Mejía, P.R. González-Martínez, „Thermoluminescence response induced by UV radiation in Eu-doped zirconia nanopowders“, *Radiat. Phys. Chem.* 97, 118–125 (2014)



## Lisad

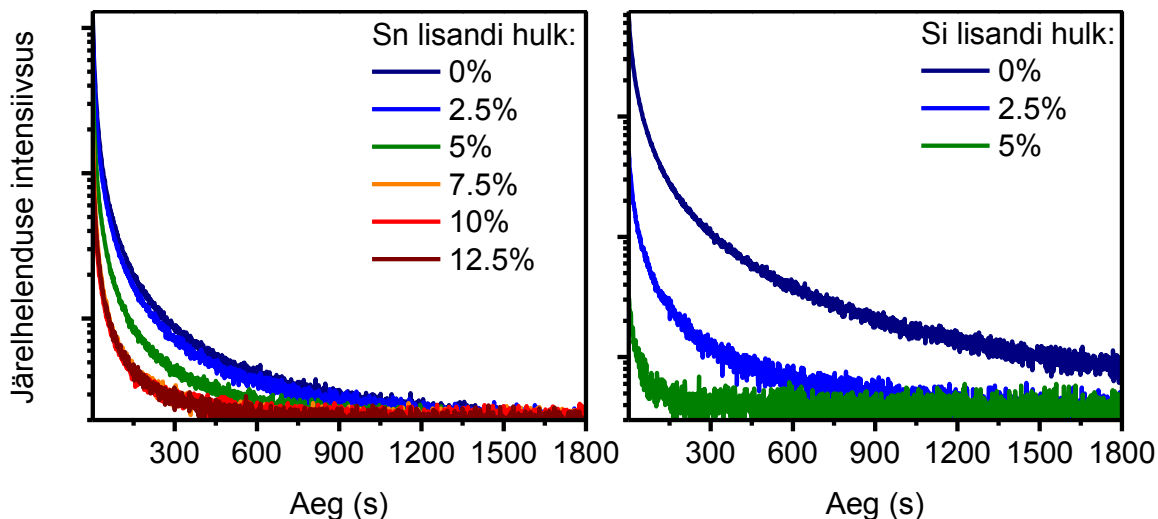
### Lisa 1

Järgneval joonisel on kujutatud erinevate lisandite (Sn ja Si) ja erinevate lõõmutustemperatuuridega (1000 ja 1250 °C) ZrO<sub>2</sub> pulbrite TL kõverad, mis on mõõdetud peale 3 minutilist laadimist 266 nm laseriga. Sealt näeme, et kontsentratsiooni kasvuga kustutavad mõlemad lisandid üha rohkem TL signaali. Kõrgem lõõmutustemperatuur suudab küll tekitada suurema hulga madalatel temperatuuridel tühjenevaid lõkse, kuid ei suuda tekitada kõrgetel temperatuuridel tühjenevaid lõkse isegi dopeerimata pulbrites.



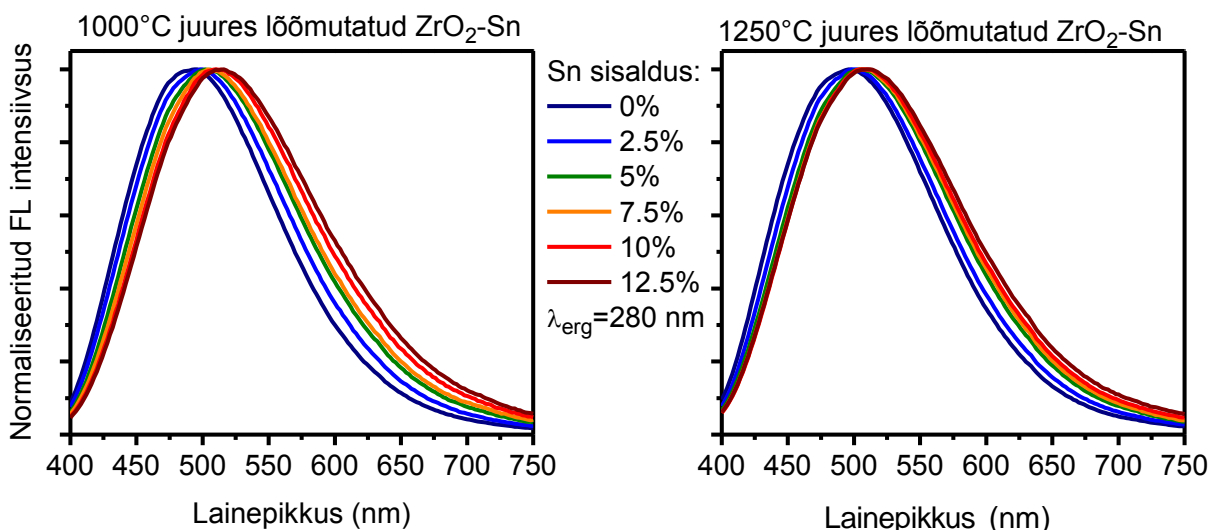
## Lisa 2

Järgneval joonisel on 1000 °C juures lõõmutatud ja erinevate lisanditega (Sn ja Si) dopeeritud ZrO<sub>2</sub> pulbrite toatemperatuurised järelhelendused, mis on mõõdetud peale 3 minutist laadimist 266 nm laseriga. Koos dopeeringu hulga kasvuga on TL tulemuste järgi oodatult ka järelhelenduse intensiivsus ja kestvus kahanenud.



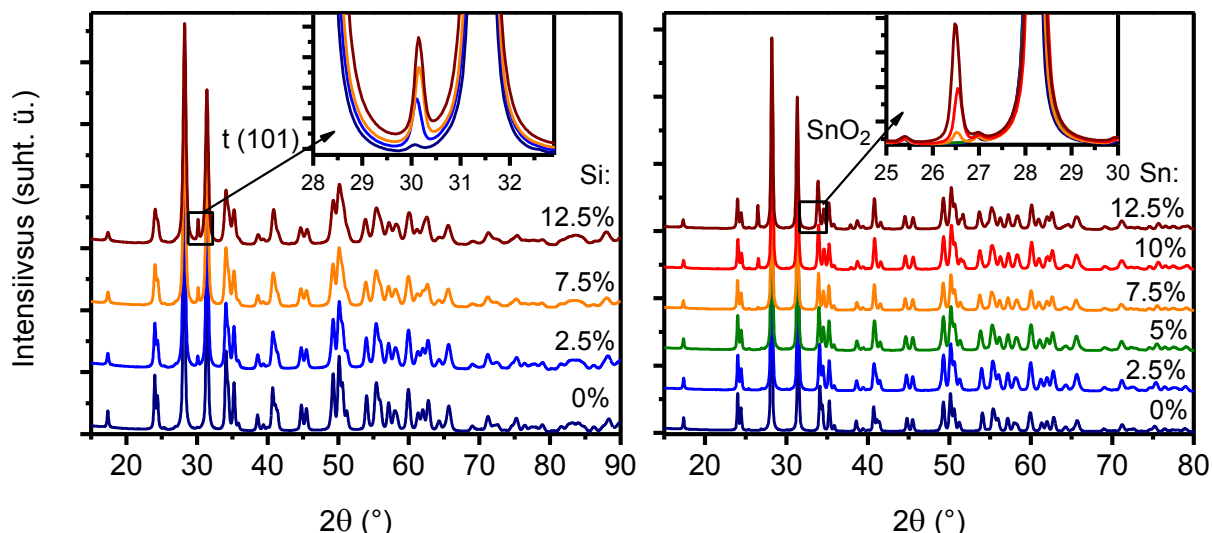
## Lisa 3

Järgneval joonisel on esitatud erinevate lõõmutustemperatuuridega (1000 ja 1250 °C) tinaga dopeeritud (0-12.5 mol%) ZrO<sub>2</sub> pulbrite kiirgusspektrid. Mõlemal juhul on näha kiirgusspektri süstemaatilist punanihet koos kasvava tina lisandi hulgaga. Spektri nihe on suurem 1000 °C juures lõõmutatud pulbril (24 vs 14 nm).



## Lisa 4

Värvivalik 1250 °C juures lõõmutatud ja erinevate lisanditega (Sn ja Si) dopeeritud ZrO<sub>2</sub> pulbrite XRD difraktogrammidele näeme, et isegi kõrgel lõõmutusel on räni võimeline stabiliseerima ZrO<sub>2</sub> tetragonaalset faasi (vasakpoolne graafik ja selle sisendjoonis). Vastavalt räni sisaldusele on tetragonaalse faasi osakaal järgnev: 2.5mol% Si–0.97% t-ZrO<sub>2</sub>, 7.5mol% Si–1.60% t-ZrO<sub>2</sub> ja 12.5mol% Si–1.93% t-ZrO<sub>2</sub>. SnO<sub>2</sub> sadestub välja vastavalt lisatud hulga järgnevalt: 7.5mol% Sn–0.56% SnO<sub>2</sub>, 10 mol% Sn–2.44% SnO<sub>2</sub> ja 12.5 mol% Sn–4.99% SnO<sub>2</sub>.

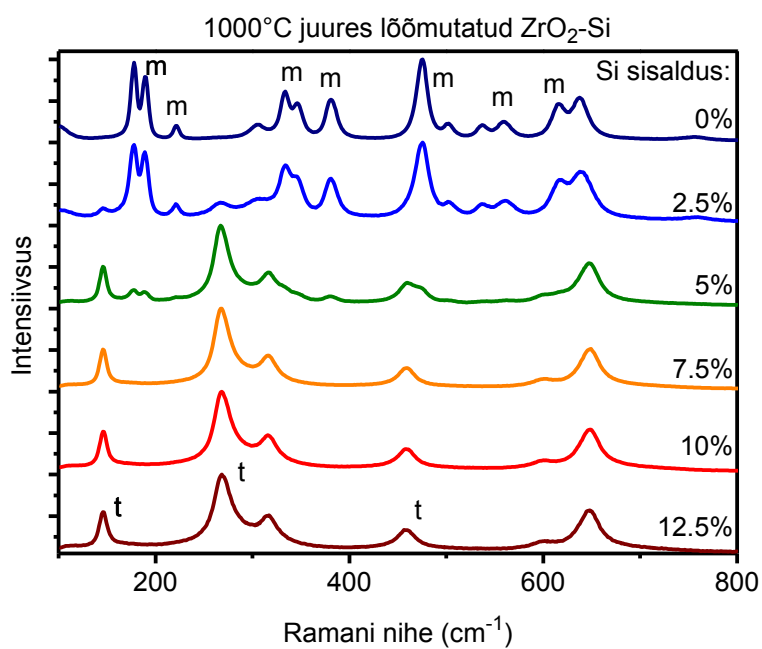



Tabelis on märgitud 1250 °C juures lõõmutatud ja erinevate lisanditega (Sn ja Si) dopeeritud ZrO<sub>2</sub> pulbrite XRD analüüsi tulemused, arvutatud kristalliidi suurustele on sulgudes lõppu lisatud nende määramatused. Saadud andmetest loeme välja, et kasvava lisandi hulga kahaneb ZrO<sub>2</sub> kristalliidi suurus mõlema lisandi korral. Räni lisandiga pulbrite puhul ei ole võreparameetrites näha süstemaatilisi muutuseid, kuid tina lisand põhjustab nii võreparameetri b kasvu kui ka nurga  $\beta$  kahanemise, jättes seeläbi ühikraku ruumala (V) muutumatuks.

Lisand	Lisandi hulk	Võreparameetrid					Kristalliidi suurus (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	v (Å <sup>3</sup> )	
Sn	0%	5.147	5.2022	5.3148	99.1975	138.3186	118.7 (8)
	2.5%	5.1496	5.1946	5.3227	99.0871	141.2374	102.1 (22)
	5%	5.1486	5.1848	5.3291	98.9397	142.2277	98.5 (20)
	7.5% (0.56%)	5.1481	5.1812	5.3336	98.8575	141.5158	97.3 (15)
	10% (2.44%)	5.1476	5.1755	5.3354	98.8187	140.7225	89.9 (19)
	12.5% (4.99%)	5.1442	5.1711	5.3329	98.766	139.1956	84.8 (18)
Si	0%	5.15	5.2016	5.315	99.1582	139.5968	66.8 (9)
	2.5%	5.1524	5.199	5.3194	99.1115	140.864	50.8 (6)
	7.5%	5.1589	5.2035	5.3263	99.0294	142.6385	46.1 (9)
	12.5%	5.1549	5.1965	5.3224	98.864	141.9147	34.6 (4)

## Lisa 5

Järgneval joonisel on toodud 1000 °C juures lõõmutatud ZrO<sub>2</sub>-Si (0-12.5 mol%) pulbrite Ramani spektrid. Ergastamiseks kasutati argoon-ioon laseri joont 514 nm. Joonisel on märgitud on monokliinse (m) ja tetragonaalse (t) faasi piigid, mille järgi näeme, et juba 2.5 mol% räni lisandi puhul on näha tetragonaalse faasi piike, 5 mol% lisandi korral on tetragonaalne faas juba ülekaalus ja alates 7.5 mol% lisandist on kogu proov tetragonaalses faasis.






## THERMOLUMINESCENCE AND PHOTOSTIMULATED LUMINESCENCE OF ZrO<sub>2</sub> NANOPOWDERS

Laurits Puust, Valter Kiisk, Kathriin Utt, Aarne Maaroo, Ilmo Sildos

*Institute of Physics, University of Tartu, Ravila Str. 14C, 50411 Tartu, Estonia*



---

### INTRODUCTION

Phosphor materials that can store excitation energy by accumulating charge carriers in deep traps during an exposure to X-ray, UV or visible light have great technical importance. The stored energy can be released as luminescence by thermal or photostimulation. Those materials have attracted much attention as components of sustainable energetics, optical information storage and fluorescent biolabels for *in-vivo* medical research [1, 2]. ZrO<sub>2</sub> nanopowder is a relatively new material that was shown to exhibit remarkable afterglow at 490 nm upon illumination with UV light (~280nm) [3].

The aim of this investigation was to cast light on the properties and origin of the electron traps responsible for the afterglow and TL by applying heat treatment in reducing environment, infrared photostimulation and more careful TL characterization.

### RESULTS

After annealing the samples in different atmospheres the excitation and emission spectra at room temperature (Fig. 1) show no spectral changes or shifts besides a slight alteration in the intensities.

The ZrO<sub>2</sub> powders synthesized through the particular route have four main TL glow peaks between -50...250 °C (Fig. 2). Annealing in a reducing environment produces distinctive changes in TL peak intensities, implying that most of the traps have a relation with either anion or cation vacancies (V<sub>O</sub>, V<sub>Zr</sub>).

Kinetic study of the TL glow curves (Fig. 3) reveals that there are more than two glow peaks present in the temperature range 50–250 °C. As is evident, increasing the T<sub>stop</sub> from 50 °C to 200 °C causes the T<sub>m</sub> to grow from 105 °C to 220 °C. However this increase is not monotonic and one clear jump and changes in the slopes are observed for the sample which was annealed in air. The first plateau zone can be attributed to a single glow peak while the different slope in the end of the zone and second plateau with relatively higher slope suggest overlapping glow peaks. For the sample which was annealed in reducing environment the overlapping is not so clear because the main glow peaks are more intense.

Charging the material at different temperatures (Fig. 4) confirms that there are additional TL peaks and shows that the increase of the charging temperature improves the charging of deeper traps.

The afterglow decay curves and TL glow curves (Fig. 5) demonstrate an efficient photostimulated depletion of charge traps by 660, 808 and 1064 nm light.

### SUMMARY & CONCLUSIONS

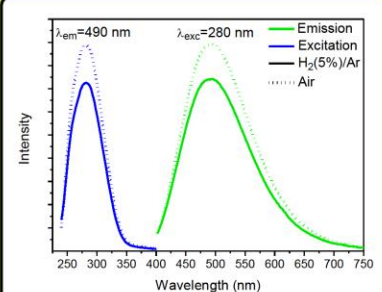
1. It is possible to tune the trap densities in ZrO<sub>2</sub> nanopowders by changing the heat treatment conditions.
2. Additional TL peaks were resolved by using T<sub>m</sub>-T<sub>stop</sub> analysis and by charging the material at different temperatures.
3. Raising the trap charging temperature leads to a more efficient filling of the deeper traps.
4. All traps observed in TL can be efficiently depleted through the photostimulation at a suitable red or NIR wavelength.

---

### SAMPLES AND EXPERIMENTAL

ZrO<sub>2</sub> nanopowders were prepared by sol-gel technique based on fast hydrolysis and polymerisation of zirconium(IV)butoxide. The samples were then annealed in air for 2 hours at 1250°C. For comparison, some samples were additionally annealed in a weakly reducing environment (5%H<sub>2</sub>/Ar) for 1 hour at 1000°C.

Photoluminescence (PL) emission and excitation spectra were recorded with Fluoromax-4P. TL spectra were measured by combining a heating/cooling stage and a spectrometer with a photomultiplier while 266 nm Nd:YAG laser was used for excitation.



**Figure 1.** Excitation and emission spectra of ZrO<sub>2</sub> nanopowders at room temperature.



**Figure 2.** TL glow curves of differently annealed samples after charging at 266 nm for 3 minutes.



**Figure 3.** Upper panel: TL glow curves of the nanopowder annealed in air following heating the sample up to different values of T<sub>stop</sub>. Middle panel: TL glow curves of the nanopowder annealed in a slightly reducing environment. Lower panel: Variation of the glow peak temperature T<sub>m</sub> on T<sub>stop</sub>.

### REFERENCES

1. X. Dong, J. Zhang, X. Zhang, Z. Hao, X. Liu, Photostimulated luminescence of Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup> with a large energy storage capacity, *Journal of Luminescence*, **145**, (2014), 657-60
2. H. F. Brito, et al., Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work, *Optical Materials Express*, **2**, (2012), 371-81
3. L. Puust, V. Kiisk, K. Utt, H. Mandar, I. Sildos, Afterglow and thermoluminescence of ZrO<sub>2</sub> nanopowders, *Central European Journal of Physics*, **12**, (2014), 415-20



**Figure 4.** The TL glow curves at different charging and starting temperatures after charging at 266 nm for 3 minutes. Inset gives a closer look to the transition.



**Figure 5.** Upper panel: The persistent luminescence (PL) and optically (1064 nm) stimulated luminescence (OSL) decay curves of ZrO<sub>2</sub> materials at -100°C after charging at 266 nm for 3 minutes. Intensities are measured at spectra maximum of emission band (490 nm). The inset shows TL glow curves after different stages.



**Figure 5.** Lower panel: The PL and OSL (808 and 660 nm) decay curves of ZrO<sub>2</sub> materials at room temperature after charging at 266 nm for 3 minutes. The inset shows TL glow curves after different stages.

### 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)

Presented at the Conference AOMD-8 2014, Aug. 25-27, 2013, Riga, Latvia

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

Mina, Laurits Puust

sünnikuupäev: 10. August 1990

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Monokliinse  $ZrO_2$  fotoluminestsentsi ning termiliselt ja optiliselt stimuleeritud luminesentsi uuringud“, mille juhendajad on Valter Kiisk, Ilmo Sildos ja Yury Orlovskiy
  - 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 **27.05.2015**