

MATERJALIFÜÜSIKA EESTIS

Jaak Kikas, Aleksandr Luštšik

Tartu Ülikooli materjaliteaduse instituut

SISSEJUHATUSEKS

Tagasivaatelisena pole MATERJALIFÜÜSIKA Eesti füüsikas läbi aegade kindlapiirilise ja iseseisvalt eksiteerinud uurimisvaldkond. Pigem on ta võimalus ühest vaatepunktist käsitleda õige mitmeid Eesti füüsikute töid ja tegemisi. Seega on antud teemaga seotud ka mitmed teised selle kogumiku artiklid. Edasivaatelisena on materjalifüüsika kahtlemata oluline komponent materjaliteaduslikes uuringutes – teadusvaldkonnas, mis ka Eestis järjest enam formeerub nii ideoloogiliselt kui organisatoorselt ja mille raames tiheneb füüsikute koostöö vastavate keemia- ja insenerteaduste harudega.

Eesti materjalifüüsika võtmesõnadeks on dielektrilised materjalid ja ainete optilised omadused ning optilised protsessid materjalides, mõistes optikat antud juhul laialt kui aine vastastikmõju elektromagnetväljaga kogu selle sageduste diapsoonis raadiolainetest gammakiirguseni. Tegevus antud ainevallas on viimase 15 aasta jooksul järjepidevalt kasvanud välja varasematest uuringutest ja neis tõstatunud probleemidest, kuid muidugi on lisandunud ka uusi teemasid, mis mitmel juhul on olnud seotud väliskoostöö võimaluste olulise avarumisega.

SPEKTRAALTEHNOLOOGIAD

Optilised nähtused tahkistes on olnud Eesti füüsikauuringute keskmes juba alates möödunud sajandi 50ndatest aastatest. Eesti füüsika ühe tähtsuse – spektraalsälgamise nähtuse (avastatud 1974) mitmesuguste rakenduste (aegruumiline holograafia jt) demonstreerimisel oli üheks võtmeküsimuseks sobivate optiliste omadustega materjalide leidmine, milleks osutusid spektraalsälgatavate lisanditega aktiveeritud polümeerid. Spektraalsälgatavate materjalide mitmesuguste võima-

like rakenduste tarbeks on oluline, mitu spektraalsälgu saab teha ühte spektraalribasse. See näitaja halveneb paljudel materjalidel (sh polümeerklaasidel) kiiresti temperatuuri kasvades ja on praktiliselt üks toatemperatuuridel. See teeb aktuaalseks materjalide otsingu, kus spektraalsälgamine oleks teostatav ka toatemperatuuridel. Nõudeid taoliste süsteemidele – suur spektraalriba laius, kitsad spektraalsälgud – on reeglina raske ühitada, kuna enamasti kaasneb spektraalriba laiuse kasvuga (nt üleminekul kristalliliselt materjalilt klaasjale) ka spektraalsälgude laiuse kasv. Perspektiivseimateks on siin osutunud haruldaste muldmetallide ioonidega aktiveeritud segukristallid ($\text{SrFCl}_x\text{Br}_{1-x}$), kus segustruktuur põhjustab lisandite spektrite suure (staatilise) mittehomogeense laienemise, samal ajal aga säiluvad kristallidele omased kitsad spektraalsälgud. Huvipakkuvaid tulemusi on saadud ka spektraalsälgamise süsinikstruktuurides – teemandi ja teemantkilede (defektide) spektrites. Nende materjalidega seotud rakenduslike huvide ja võimaluste ulatus on muidugi oluliselt laiem.

EKSTREEMTINGIMUSED – MILLEKS?

Maailmamastaabis haruldane võimaluste kombinatsioon – ülikõrge spektraallahutus + madalad temperatuurid (mõni kraad üle absoluutse nulli) ja kõrged rõhud (kuni 10 000 atmosfääri) – on võimaldanud saada unikaalset infot selle kohta, kuidas muutuvad ainete omadused taolistel tingimustel. Eriti huvipakkuvaid tulemusi on saadud klaaside mikrofüüsika vallas. Nobeli füüsikapremia laureaat P. W. Anderson on öelnud “Sügavaimad ja huvitavaimad lahendamata probleemid tahkisetooria vallas on klaaside olemus ...”. Tundlike spektroskoopiliste meetoditega, nagu seda on spektraalsälgamine, on õnnestunud näidata,

et juba rõhud mõni tuhat atmosfääri mõjutavad molekulaarliikumisi klaasides (nt polümeerklaasis polüstüreenis) oluliselt, surudes maha klaaside anomaalsete (kristallidega võrreldes) vabastastmetega seotud efekte. Koostöös TÜFI tahkisteoreetikutega õnnestus erinevaid jälgitud nähtusi seletada ühtsest vaatepunktist, täiendades varem tuntud klaaside mikrodünaamika mudelit (öeldes lahti ühest seni “paradigmaatiliseks” peetud eeldusest).

“UUED” FAASID

Tahkisefüüsika arengu üheks tunnusjooneks viimastel aastakümnetel on olnud paljude uute kondensaine faaside avastamine ja uuringud. Klassikalisest “kristallide füüsikast” on saanud teadusharu, mille objektideks on klaasid, ühismõõduta süsteemid, kvaasikristallid jpt “mittetraditsioonilised” tahkisfaasid. Tahkiste uurimiseks kasutatavate võimsate “lausmeetodite” (*bulk methods*) – röntgen-, neutron- ja Raman-hajumine, magnetresonantsi meetodid kõrval – annavad unikaalset informatsiooni mitmesugused, sh optilised, molekulaarsondeerimise meetodid. Tahkistesse viidud lisandid toimivad siin mikroskoopiliste sondidena, mille optilised spektrid annavad teavet põhiaine struktuuri ja temas toimuvate protsesside kohta lisandi asukohas. Koostöös Müncheneri Tehnikaülikooliga alustatud ühismõõduta molekulaartahkise – bifenuüli – uuringud kõrglahutusega laserspektroskoopia meetoditega on näidanud, et sellises aines ekisteerivad kõrvuti nii kristallidele omane korrastatus kui ka klaase iseloomustav struktuurne labiilsus.

TUNDLIKUD MATERJALID

Tahkismaterjalide oluliseks rakenduseks on sensorika – seadmed mitmesuguste keskkonnaparameetrite muundamiseks elektrilisteks ja optilisteks signaalideks. TÜFI teadlaste tegemistest sellel alal tuleb nimetada lisandite fosforesentsi kustutamisel põhineva hapnikusensori väljatöötamist, kus sensormaterjalina on kasutusel aktiveeritud plastkile. Esmaseid tulemusi on saadud ka niiskuse-sensorite jaoks sobivate solvatokroomsete kilede väljatöötamisel, milles aktivaatori spektri kuju sõl-

tub sensorit ümbritseva keskkonna niiskusesisaldusest. Sensorite väljatöötamise käigus saadud tulemused gaasimolekulide difusioonist plastides pakuvad huvi ka seoses pakkematerjalide väljatöötamisega toiduainetetööstusele.

DIELEKTRIKUD:

LIHTSAMALT KEERULISEMALE

Füüsikaliste protsesside uurimine laia (5–15 eV) keelutsooniga materjalides (LKM) on olnud TÜ Füüsika Instituudis traditsioonidega ja tulemuslik uurimissuund. Kasutadesioonkristallide füüsika laboratooriumis kasvatatud eriti puhtaid leelishalogeniidkristalle (LHK) ja binaarseid oksiide (MgO, SrO, CaO), uuriti madalatemperatuurseid omakiirgusi, kasutades lisandioonidega – kõrgtundlike luminesseerivate sondidega – legeeritud ioonkristalle, uuriti elektronide ja aukude relakseerumise, migreerumise, lokaliseerumise ning kiirgusliku ja kiirguseta rekombineerumise protsesse. Üheks kõige olulisemaks eesmärgiks oli LKM kvaasiosakeste ja nendega seotud mitmesuguste omakiirguste (sealhulgas nende uute liikide) fundamentaalsete iseärasuste – võrreldes pooljuhtidega – väljaselgitamine ja detailne uurimine. Selleks tuli omandada töö tehniliselt keerukais footonite (5–2000 eV) ja elektronide (1–300 keV) energiavahemikes, samuti laias temperatuurivahemikus 0,3–750 K. Nagu teoreetikud (Landau, Frenkel, Mott, Seitz, Stoneham, Rashba, Toyozawa jt) olidki oletanud, osutus ka struktuurilt kõige lihtsamate LKM kvaasiosakeste reaalne maailm oluliselt keerukamaks ja mitmekesisemaks kui kitsa keelutsooniga pooljuhtide oma.

HALOGENIIDID JA BINAARSED OKSIIDID: FUNDAMENTAALUURINGUD

Viimastel aastatel on TÜFIs jätkunud nii laia keelutsooniga metallihalogeniidide (LiF, CaF₂, BaF₂) kui ka binaarsete metallioksiidide (MgO, CaO, SrO, BeO, Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃, SiO₂, HfO₂ jt) kompleksne uurimine. Eesti taasiseseisvumise perioodil vähenes järsult teaduse Moskva-poolne finantseerimine (näiteks jäeti kõrvale kõrgtemperatuursete ülijuhtide eksperimentaalne uurimine,

katkestati teadusele ja tehnikale ülioluliste LiH ja LiD monokristallide uurimine). Alates 1992. a hakkas Eesti teadus saama olulist abi Läänest. Avanesid laialdased võimalused Lundi ja Hamburgi sünkrotronkiirguse allikate kasutamiseks. Tegutsedes põhimõtteliselt uues teaduskorralduslikus situatsioonis, on õnnestunud saada nii olulise fundamentaalväärtusega tulemusi kui ka leida uuritud materjalidele mitmeid rakendusvõimalusi.

Omakasvatatud puhastel KI, RbI, CsI, KBr, RbBr, CsBr, KCl, RbCl, CsCl monokristallidel uuriti temperatuurivahemikus 5–300 K detailselt kiirgusspektreid ja mitmesuguste kiirguste lühilainelise 4–40 eV kiirgusega ergastamise spektreid. Kasutades ühe telje suunalise elastse surve meetodit, õnnestus esmakordselt eristada autolokaliseerunud eksitonide (ALE) kiirguse ergastamise erinevaid mehhanisme: vabade eksitonide (VE) otsesel fototekitamisel või nende tekkimisel elektronide rekombineerumise teel autolokaliseeritud aukudega.

Rea kõrge puhtusastmega binaarsete oksiidide uurimine võimaldas kindlaks teha, et 5–10 K juures esineb VE joonkiirgus vaid BeO ja MgO puhul, lai ALE kiirgusriba leiti SrO, Al₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃ puhul. α-Al₂O₃ puhul realiseerub Sumi ja Toyozawa poolt ennustatud eksitoni autolokaliseerumine (*self-shrunk exciton*) tingimustes, kus elektron ega auk eraldi ei autolokaliseeru. Motti poolt ennustatud aukude autolokaliseerumine on EPR meetodil ammu leitud kõigis LHKdes, kuid Landau idee elektroni autolokaliseerumisest leidis eksperimentaalse kinnituse vaid reas pliiühendites.

Uut liiki kiire luminesents ($\tau < 10^{-9}$ s) leiti reas lihtsates ja keerulistes oksiidides nende ergastamisel elektronkimbu üksikute nanosekundilise kestvusega impulssidega. See, niinimetatud tsoonisene luminesents, on seotud aukude kiirguslike üleminekutega kristalli valentstsoonis. Temperatuuriliselt püsiva tsoonisese aukluminesentsi uurimine on üsna perspektiivne tee keeruliste ühendite v-tsooni laiuse määramiseks ja struktuuri uurimiseks.

KIIRITUSKINDLUS JA KIIRGUSTUNDLIKKUS: PROTSESSID JA MATERJALID

Mitmete kaasaegsete materjalide üheks oluliseks karakteristikuks on nende kiirituskindlus. Metallides tekivad kiiritusdefektid põhiliselt suure energiaga osakeste elastsetel põrgetel kristallvõre aatomitega. Põrke tulemusena lahkub aatom oma sõlmest, läbib teatud vahemaa ja lokaliseerub sõlmedevahelises asendis. Tekivad Frenkeli paarid: vakants + interstitsiaal. Juba 1964–1965 näitasid Tartu ja Riia füüsikud, et LHK kiiritamisel tekivad Frenkeli defektid põhiliselt autolokaliseeruvate eksitonide lagunemisel või elektronide rekombineerumisel autolokaliseeritud aukudega. Defektide tekke uute mehhanismide väljaselgitamisel mängisid otsustavat osa väljatöötatud kõrgtundlikud defektide registreerimise luminesentsmeetodid ja neutraalsete ning laetud Frenkeli defektide (nn α-I ja F-H paaride) VUV-kiirgusega tekitamise spektrite mõõtmine, samuti defektide hävimise protsesside kompleksne uurimine optiliste ja EPR meetoditega. Hiljuti õnnestus näidata, et sodaliidi (alumosilikaatkarkass koos tema sõlmedesse paigutunud NaBr molekulidega) optilistes keraamikates saab tekitada naabersõlmedes paiknevaid F-H defektipaare, mis on stabiilsed väga kõrgete temperatuurideni (400–500 K). “Tihedate” F-H paaride ebatavaliselt kõrge temperatuuriline stabiilsus lubab sodaliite kasutada informatsiooni salvestamiseks elektronkimbu abil.

Ammu on näidatud, et põhimehhanismiks F-tsentrite tekitamisel binaarsetes oksiidides MgO, Al₂O₃, Y₂O₃ on löökmehhanismid. Frenkeli paari teine komponent (võresõlmede vaheline hapnikuioon) on praktiliselt uurimata. Kasutades EPR-meetodit, luminesents- ja termoaktiivatsioonspektroskoopiat õnnestus omakasvatatud kõrge puhtusastmega legeerimata MgO kristallides, samuti Cr²⁺, Be²⁺, Ca²⁺ Li⁺ ionidega legeerituis, peale neutronkiiritamist tuvastada selliste interstitsiaalide ja aukude assotsiaadid. Hapniku interstitsiaale sisaldavate assotsiaatide termiline lagunemine toimub samaaegselt F-tsentrite lagunemisega ja sellega kaasneb

iseloomulik termostimuleeritud luminesentsi (TSL) piik 650 K piirkonnas. Just selle TSL piigi registreerimine võimaldab selektiivselt fikseerida kiirete neutronite osa gamma-neutron segakiirituse doosis.

Kehtivate ettekujutuste järgi Frenkeli defekte ei teki, kui vajalik energia ületab keelutsooni energia. Mõnedes oksiidides osutub F-H paari teke (eriti suurel lokaalsel ergastustihedusel) kuumade laengukandjate – v-tsooni aeglaselt relaxeeruva augu ja osaliselt relaxeerunud juhtivuselektroni – rekombineerumisel siiski võimalikuks. Koostöös Riia füüsikutega õnnestus näidata, et 6-keV elektronid, mille energia on defektitekke löökmehanismiks ebapiisav, tekitavad SiO₂ 6 K juures siiski stabiilseid Frenkeli paaride tüüpi defekte. Selliste “kuumade rekombinatsioonide” detailne tundmaõppimine SiO₂ kristallides ja klaasides, samuti teistes termotumaenergeetika jaoks perspektiivsetes kiirituskindlates materjalides, seisab veel ees. Suunatud lisandivaliku tulemusena on grandil INCO-Copernicus (1997–2000) raames saavutatud CaF₂ kristallide (nanoelektronika VUV-litograafia materjal) kiirituskindluse kolmekordne kasv. Välja on töötatud meetod lasermaterjali ja sageduskordistajana kasutatavate KTiOPO₄ kristallide degradeerumise (hallide trekkide tekke) vältimiseks (Canadian Space Agency grant 1996–1997).

STSINTILLAATORID JA KIIRGUSMUUNDURID

Viimastel aastatel on tehtud olulisi jõupingutusi kiirete kiirgusdetektorite materjalide (stsintillaatorite), selektiivse dosimeetria materjalide ning eriti lamedate plasmakuvarite materjalide otsinguteks ja moderniseerimiseks. Koostöös tšehhi ja itaalia füüsikutega uuriti 1997–2003 NATO grantide raames Ce³⁺ ionidega legeeritud metallioksiididel baseeruvate uue põlvkonna kiirete (10⁻⁸ s), efektiivsete ja kiirituskindlate stsintillaatorite YAlO₃, LuAlO₃, Y₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂ jt töömehhanisme ning anti soovitusi nende tööstusliku tootmise moderniseerimiseks.

Viimasel kuuel aastal on pööratud erilist tähelepanu materjalidele, mida kasutatakse neooni ja ksenooni lahenduse resonantskiirguse (16,7 ja 8,43 eV) transformeerimiseks ökoloogiliselt puhastes (elavhõbedavabades) luminesentslampides (sh ka lepingu raames OSRAM Sylvaniaga) ning televiisorite plasmakuvarites, kus skaneeriv elektronkiir on asendatud suure hulga ksenooni punktlahendustega. Firma SAMSUNG initsiatiivil uuritakse mõningaid parandatud värvusomadustega punaseid luminifoore. Puhaste ja mitmesuguste lisanditega legeeritud MgO ja teiste oksiidide kristallide uurimine osutus kasulikuks plasmakuvarites ksenoonlahenduse süütamiseks vajaliku efektiivse sekundaaremissiooniga materjalide otsimisel kasutatava luminesentsmetoodika väljatöötamiseks (lepingud SAMSUNG-iga 2005–2006).

NANOMATERJALID

Uueks ja edukalt arenevaks suunaks materjalifüüsikas on nanomaterjalide ja nende karakteriseerimismeetodite arendamine (EV teaduspreemia 2005 TÜFI ja TTÜ teadlaste koostöös). Teravikmikroskoopia võimaldab mitte ainult taoliste materjalide uurimist, vaid võib olla ka tehnoloogiliseks vahendiks nanostruktuuride saamisel ja modifitseerimisel. Teisalt eeldab meetodi enese areng mitmete materjaliteaduslike probleemide lahendamist, tulemustest selle suunas väärivad märkimist sool-geel meetodil saadud materjalid, mis lubavad mikroskoobi tervikus kombineerida tunnelmikroskoopia ja lähivälja optilise mikroskoopia funktsionaalsused (foto).

Nanomaterjalide alaste uuringutega osalevad TÜFI teadlased Euroopa teadusfondi programmis “Nanotriboloogia” ja COST P13 programmis “MOLSIMU”. Nanomaterjalide uurimisel on oluliseks abivahendiks atomaartasandil toimuvate protsesside numbriline simuleerimine. Ka selles vallas on Eesti füüsikute väliskoostöö võimaldanud juurdepääsu vajalikele arvutusressurssidele. Näiteks võib tuua koostöö Uppsala Ülikooliga ioonide liikuvuse molekulaardünaamilisest simu-

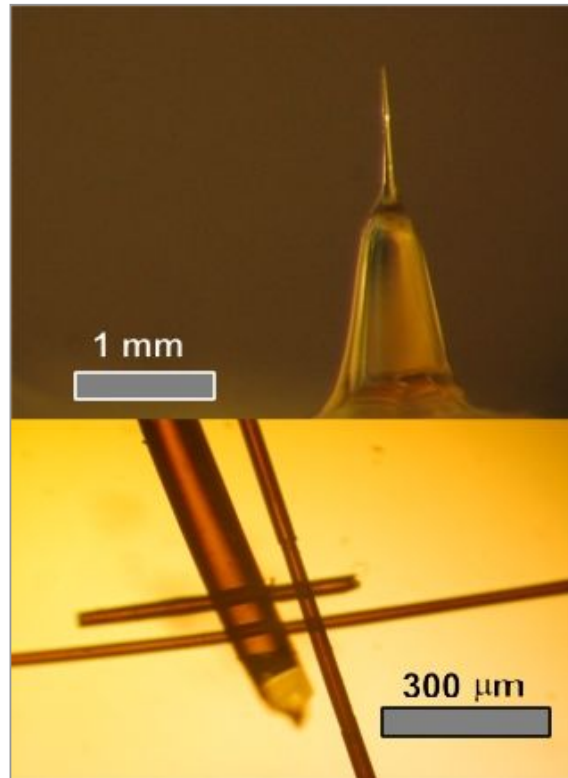
leerimisest nanoosakestega dopeeritud polüetüleenoksiidis – perspektiivses materjalis uue põlvkonna elektriakumulaatoritele.

MEETODID JA SEADMED

Rääkides materjaliuuringute meetoditest ja seadmetest, mida eelnevas veel pole käsitletud, tuleb kindlasti nimetada röntgenstruktuuranalüüsi. See võimsaim ja levinuim meetod materjalide struktuurianalüüsiks on kasutusel ka Eesti materjaliuuringutes (TÜs, TTÜs). Materjalide pinnauuringuteks on kasutusel elektrondifraktsioon (TÜ). Magnetresonantsi meetodid, eelkõige tuumamagnetresonants, mille arendamisel ja rakendamisel on Eestis (KBFI) saavutatud silmapaistvaid tulemusi, leiavad käsitlemist antud kogumiku eritartiklis. Varemõeldule lisaks tuleb kindlasti nimetada ka konfokaalse Raman- ja luminesentsmikroskoopia arendamist TÜFIs, mis on osutunud väärtuslikuks instrumendiks kilestruktuuride uurimisel. See on heaks näiteks ühele olulisele Eesti materjalifüüsikaliste uuringute tunnusjoonele viimase 10–15 aasta jooksul – mikroskoopiliste meetodite arendamisele ja ühitamisele traditsiooniliste spektraalmeetoditega. Taoline areng on vahetult seotud uuritavate ainete-materjalide ringi märgatava laienemisega ja tõdemusega, et materjalide paljud funktsionaalsed omadused määratakse mitte ainult atomaarsel vaid ka kõrgematel struktuuritasanditel (nano-, mikro-).

LÕPETUSEKS

Laiaulatusliku rahvusvahelise koostöö ja osalemise kõrval mitmes rahvusvahelises programmis on Eesti materjalifüüsika senini kõrgeimaks “kvaliteedimärgiks” olnud europrojekti “*Regional Centre of Excellence in New Functional Materials, their Design, Diagnostics and Exploitation*” täitmine aastatel 2000–2003 TÜ Füüsika Instituudis. Teadusuuringutega on lahutamatult seotud kõrgharidus, eelkõige kraadiharidus – teadusuuringud on baasiks haridusele ja haridus toodab



Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis väljatöötatud oksiidsed materjalid: tinaoksiidist teravikmikroskoobi teravik (ülal) ja HfO₂ mikrofiibrid (all).

uut kvaliteetset teadlaskaadrit. Materjalifüüsika on seda rolli edukalt täitnud – Tartu Ülikoolis alates 1991. aastast kaitstud 46-st füüsika-alasest doktoritööst on 26 otseselt seotud materjalifüüsikaga. Sellel põhinevad oluliselt ka uued materjalitehnoloogia- ja materjaliteaduse magistri- ja doktoriõppekavad. Ülaltoodu lubab mõõduka optimismiga vaadata tulevikku alal, mis on tunnustatud Eesti teaduslik-tehnoloogilise arengu üheks võtmevaldkonnaks.