

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika Instituut

Henri Herm

Ülikiirete stsintillaatorite K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6
luminestsentspektroskoopilised uuringud

Magistritöö (30 EAP)

Füüsika eriala

Juhendaja:

Prof. Marco Kirm

Tartu 2025

Infoleht / Abstract

Ülikiirete stsintillaatorite K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 luminesentspektroskoopilised uuringud

Magistritöös uuriti ternaarsete K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 fluoriidpulbrite luminesentsomadusi, kasutades mitmeid üksteist täiendavaid spektroskoopia meetodeid. Katoodluminesentsi mõõtmised temperatuuridel 7 K ja 280 K näitasid, et K_2SiF_6 iseloomustavad kiirusribad 2,56 ja 5,15 eV toatemperatuuril ning lisaks laia 3–4,5 eV ribad madalal temperatuuril. Na_2SiF_6 puhul ilmnes toatemperatuuril üks kiirusriba 2,56 eV ja madalal temperatuuril kaks laia riba maksimumidega 2,96 ja 4,5 eV. Temperatuurisõltuvuse analüüs näitas, et 5,15 eV riba intensiivsus temperatuuri muutumisel peaaegu ei muutu, samas kui teised ribad näitasid erineval määral sõltuvust. Aeglahutusega katoodluminesentsi ning (aeglahutusega) fotoluminesentsi mõõtmised viidi läbi Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis, FinEstBeAMSil Lundis ja P66 kiirekanalil Hamburgis. Ergastusspektritest leitud maksimumid 9,6 ja 9,9 eV on seotud eksitonide tekkega K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 pulbrites. Samas keelutsooni laiusteks hinnati ~11 eV mõlemas ühendis. Na_2SiF_6 puhul ei täheldatud kiiret luminesentsi, samas kui K_2SiF_6 puhul leiti mitu kiirusriba maksimumidega 4, 5,2 ja 7 eV. K_2SiF_6 ergastusspektrites leiti 4,13 ja 5,28 eV kiirgustele lävi 22 eV, mida seostatakse K 3p sisekihi aukude tekkega, mis on vajalik kross-luminesentsi ilmnemiseks. Na_2SiF_6 puhul seevastu täheldati ergastusmiinimumi 33,6 eV juures, mis on seotud Na^+ 2p3s katiooneksitoni tekkega. Kustumiskineetika analüüs näitas, et K_2SiF_6 kiirusribadel esines mitmeid ülilühikesi komponente, sealhulgas ~10 ps elueaga tingitud tsoonisisest luminesentsist, samuti komponente 83–200 ja > 500 ps, elueaga mida tõlgendati kross-luminesentsina. Tulemusi interpreteeriti arvutusliku elektronstruktuuri põhjal ning vastavad üleminekud on K 3p → Si 3p ning Si 3s → F 2p vastavalt energiatel 5,36 ja 4,02 eV ja 7 eV vaakumultavioletis K 3p → F 2p.

Märksõnad: stsintillatsioon, spektroskoopia, optika, luminesents, omakiirgused, VUV spektraalpiirkond.

CERCS: P260 Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magnetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia; T151 Optilised materjalid

Luminescence spectroscopic studies of ultrafast scintillators K_2SiF_6 and Na_2SiF_6

The master's thesis examined the luminescence properties of the ternary fluoride K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 powders using several complementary spectroscopic techniques. Cathodoluminescence measurements conducted at 7 K and 280 K showed that K_2SiF_6 exhibits emission bands at 2.56 eV and 5.15 eV at room temperature, along with additional broad emission in the 3–4.5 eV range at 7 K. In the case of Na_2SiF_6 , a single characteristic emission band at 2.56 eV was observed at room temperature, while two broad emission bands with maxima at 2.96 eV and 4.5 eV appeared at 7 K. Temperature dependence studies of luminescence revealed that the intensity of the 5.15 eV band is less temperature dependent, whereas the intensities of other bands showed more pronounced temperature dependence. Time-resolved cathodoluminescence and photoluminescence measurements were carried out at the Institute of Physics, University of Tartu, FinEstBeAMS in Lund, and at the P66 beamline in Hamburg, respectively. The excitation maxima revealed at 9.6 eV and 9.9 eV are due to exciton formation in K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 , respectively. The band gap width was estimated ~ 11 eV for both compounds. In Na_2SiF_6 no fast decay components were observed, whereas in K_2SiF_6 several ultrafast components were identified at 4 eV, 5.2 eV and 7 eV. In the excitation spectra of K_2SiF_6 , the intensities of the 4.13 eV and 5.28 eV emission bands have a threshold at 22 eV, which is resulting from the formation of K 3p core holes, which allows appearance of cross-luminescence. In contrast, Na_2SiF_6 showed a dip in the excitation spectrum at 33.6 eV, which is due to the formation of Na^+ 2p3s cation excitons. Decay kinetics analysis for K_2SiF_6 luminescence revealed multiple ultrafast components, including very short decay times ~ 10 ps related to intraband luminescence, as well as components with decay times of 83–200 ps and >500 ps, which are likely associated with cross-luminescence. These emissions were interpreted based on the electronic band structure calculations of K_2SiF_6 , suggesting that the observed transitions may result from $K\ 3p \rightarrow F\ 2p$, $K\ 3p \rightarrow Si\ 3p$ and $Si\ 3s \rightarrow F\ 2p$ transitions, with corresponding energies of 7.0 eV, 5.36 eV and 4.0 eV, respectively.

Keywords: scintillation, spectroscopy, optics, luminescence, intrinsic emission, VUV spectra

CERCS: P260 – Solid matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductivity, magnetic resonance, spectroscopy; T151 – Optical materials

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	6
Sissejuhatus	7
Teoreetiline taust	9
Luminesstsents	9
Stsintillatsioon ja stsintillaatorid.....	9
Oma- ja lisandkiirgused laia keelutsooniga tahkistes	10
Kross-luminesstsents (CL)	10
Tsoonisisene luminesstsents (IBL)	11
Iselöksustunud eksitoni kiirgus (STE).....	11
K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 struktuursed ja elektroonsed omadused	12
Raman spektroskoopia	14
Katoodluminesstsents	15
Sünkrotronkiirgus ja sünkrotronid	15
Eksperimentaalseadmed	17
Uuringuteks kasutatud kiirekanalid Hamburgis ja Lundis.....	17
PETRA III - P66 kiirekanal	17

FinEstBeAMSi kiirekanal MAX IV	17
Katoodluminesentsi uurimise süsteemid Tartus	18
Katoodluminesentsi (KL) süsteem elektronide energiaga 1 - 10 keV	18
Impulss katoodluminesentsi (PCL) süsteem elektronide energiaga 100-200 keV	18
Tulemused ja analüüs	20
Pulbrilised KSF ja NSF proovid ning 10 keV katoodluminesentsi süsteemi ettevalmistamine	20
KSF-i ja NSF-i Ramanspektrid	20
KSF ja NSF katoodluminesentsi uuringud	22
KSF ja NSF uuringud kasutades selektiivset sünkrotronkiirgust VUV spektraalpiirkonnas	27
KSF aeglahutusega kiirgusspektrid ja TI ergastusspektrid ergastades 15-40 eV footonitega ..	29
K ₂ SiF ₆ asetleidvate ülikiirete luminesentsnähtuste interpretatsioon	35
Aeglased iselõksustunud eksitonide omakiirgused K ₂ SiF ₆ ja Na ₂ SiF ₆ pulbrites	37
Kokkuvõte	38
Kirjanduse loetelu	39
Tänuavaldused	42
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	43

Kasutatud lühendid

- BGO – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
- CCD – Laengsidestusseadis (Charge-Coupled Device)
- CERN – Euroopa Tuumauuringute Organisatsioon (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire)
- CL – Kross-luminestsents (Cross-luminescence)
- CMS – Compact muon solenoid
- DFT – Tihedusfunktsionaali teooria
- DOS – Seisundite tihedus (Density of states)
- GGA – Generalized gradient approximation
- IBL – Tsoonisisene luminestsents (Intraband luminescence)
- ICCD – Intensified Charge-Coupled Device
- IRF – Elektroonika ajalise koste funktsioon (Instrumental response function)
- KL – Katoodluminestsents
- KSF – K_2SiF_6
- LDA – Local Density Approximation
- MCP-PMT – Mikrokanalplaat-fotokordisti (Microchannel plate photomultiplier tube)
- NSF – Na_2SiF_6
- PCL – Impulss katoodluminestsents
- STE – Iselõksustunud eksiton (self trapped exciton)
- TOF-PET – Lennuaja positronemissioon-tomograafia (Time-of-flight positron emission tomography)
- UV – Ultraviolettkiirgus
- VUV – Vaakumultraviolettkiirgus

Sissejuhatus

Tänapäeval üheks äärmiselt oluliseks uurimissuunaks optiliste materjalide osas on kindlasti erinevad stsintillaatormaterjalid, mis on leidnud kasutust väga erinevates valdkondades. Mõned tuntuimad rakendused, kus kasutatakse stsintillaatoreid leiduvad kõrge energia füüsikas. Näiteks CERN-is, kus enamik detektorsüsteeme (CMS) sisaldavad stsintillaatoreid, millega kiirendis suure energiaga osakeste põrkel detekteeritakse tekkinud kõrge energiaga elementaarosakesi, mille käitumise alusel luuakse nende tekke ja lagunemismehhanismid [1]. Üheks igapäeva elu näiteks on meditsiin, kus kohtab stsintillaatoreid positronemissioontomograafia kuvamise seadmetes, et välja selgitada, kus patsiendi kehas leiab aset elektronide ja positronide annihilatsiooni tulemusel samaaegselt tekkinud kahe gammakvandi tekkekoht. Positronid tekivad patsiendi organismi viidud radioaktiivse isotoobi lagunemisel ja need suhkruid sisaldavad keemilised ühendid transporditakse organitesse, kus organismil on suur energiavajadus (nt arenev kasvaja).

Stsintillaatorid on materjalid, mis konverteerivad nendes neelduva ioniseeriva kiirguse, milleks on nii suure energiaga footonid kui ka osakesed (nt elektronid, prootonid, neutronid, müüonid, jpt), energia madalaenergeetiliseks kiirguseks fotodetektoritele sobivas piirkonnas (UV ja nähtava valguse spektraalpiirkond) [2]. Stsintillaatorites toimub hulk füüsikalisi protsesse, mille käigus tekivad tahkes aines suure energiaga elektronid juhtivustsoonis, mis elektronidel hajumise käigus kaotavad oma energia tekitades laengukandjaid juurde. Lõpuks relakseeruvad elektronid juhtivustsooni põhja foononitel hajumise käigus ning seejärel toimub nende transport kiirgustsentriteni. Kiirgustsenter ergastub ja kiirgab footoni või kaotab energia mittekiirguslikus protsessis, mis mõjutab stsintillaatori efektiivsust negatiivselt. Madalaenergeetilise footoni kiirgumisega lõpeb stsintillaatori tööprotsess. Kõigil stsintillaatoritel on neile omased kiirgustsentrid, mida saab iseloomustada järgmiste omaduste kaudu: kiirguse lainepikkus, eluiga, efektiivsus sõltuvalt ioniseeriva kiirguse tüübist, valgussaagis jm [3].

Stsintillaatoriteks on küllalt sagedasti laia keelutsooniga materjalid, kus lisaks lisandiioonide (nt Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tl^{+}) kiirgusele on tänu laiale keelutsoonile võimalikud omakiirgused nagu kross-luminestsentsi (CL) ja tsoonisisene luminestsents (IBL), mis on paljulubavad oma lühikese kustumisaja tõttu, mis parandaks paljudes rakendustes ajalist lahutust märkimisväärselt. Iselõksustunud eksitonide (STE) kiirgus on leidnud rakendust mõnedes materjalides nagu

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), kus selle eluiga on alla 1 μs , aga enamasti on STE kiirgus liiga aeglane stsintillatsioonrakendusteks ja pigem on häiriv faktor nagu BaF_2 , kus CL (kiirgus 225 nm, eluiga ~ 1 ns) ja STE kiirgus (kiirgus 310 nm, eluiga ~ 600 ns) spektraalselt kattuvad [4], [5]. Erinevus klassikalistest stsintillaatoritest on omakiirgusega materjalides kiirgavate lisandiioonide puudumine. Kui klassikalistes stsintillaatorites tekib luminesents peamiselt lisanditest tekkivate kiirgustsentrite tõttu, siis kross-luminesents ja tsoonisisene luminesents ei tulene defektidest ja lisanditest, vaid on määratud materjali enda omadustega ja selle elektronseisunditega. Lisaks lühikesele kustumisajale on laia keelutsooniga materjalide mõned kiirgused (CL, IBL) temperatuuri suhtes vähem tundlikud ja kiirgavad nii toatemperatuuril kui ka kõrgematel temperatuuridel [3].

Antud töös uuriti ternaarseid Na_2SiF_6 ja K_2SiF_6 fluoriide pulbrilisel kujul. Mõlemad fluoriidid kuuluvad laia keelutsooniga materjalide hulka. Na_2SiF_6 võiks oodata vaid ülikiiret tsoonisisest luminesentsi, seevastu K_2SiF_6 esineb ülikiiretest omakiirgustest võimalus nii kross-luminesentsi kui ka tsoonisisese luminesentsi tekkeks. Samuti sooviti leida nende omakiirguste esinemisel neile iseloomulikke parameetreid. Antud töö viidi läbi Tartu Ülikooli füüsika instituudi Ioonkristallide füüsika laboris ja uurimisrühma poolt sünkrotronkiirguse keskustes MAX IV Laboris Rootsis ja DESY-s Saksamaal. Varasemalt on K_2SiF_6 luminesents omadusi uuritud katoodluminesentsi meetodil Tartus [6].

Teoreetiline taust

Luminescents

Luminescents on valguse emissioon aines, mis ei ole põhjustatud soojuslikust energiast, vaid mõne teise energia arvelt tekkinud elektronergastuste relakseerumisest kiirgusliku protsessi käigus. Materjalis neeldunud mittesoojuslik energia viib elektronid kõrgematele energiatasemetele. Vastavalt energia tüübile nimetatakse luminescentse erinevalt: elektroluminescents (elektrivoolu toimel), fotoluminescents (valguse toimel), kemoluminescents (keemilise energia toimel). Lisaks neile on veel erinevaid energeetilisi võimalusi luminescentse tekkimiseks. Luminescentse kiirguse tekkeks peab elektronide üleminek tagasi oma algsele energiatasemele (põhiseisund) toimuma kiirguslikult. Erinevaid protsesse kuidas relakseerumine võib toimuda on palju ja mitte kõik ei vii kiirguse tekkeni. Võimalikud relaksatsiooni protsessid on määratud materjali elektronstruktuuriga ning elektron-foonon vastasmõju tugevusega [7].

Stsintillatsioon ja stsintillaatorid

Stsintillatsioon on füüsikaline protsess, mille käigus aines neelduv kiirgus (nt gamma-, ultraviolet- või röntgenkiirgus) või osakese (nt elektron, neutron, ioon) energia põhjustab elektron-auk paaride tekkeid. Toimub energia ülekande elektron-auk paaridelt luminesseeruvale ioonile, mille kiirguslikul üleminekul tekib luminescents. Tekkivad footonid on enamasti ultravioletses (UV) või nähtavas spektri piirkonnas [8]. Stsintillatsiooni mõjutavad konkureerivad mitte-kiirguslikud üleminekud energiatasemete vahel, kuna sellisel juhul antakse aines neeldunud energia ära ilma footoni tekketa. Sellised protsessid vähendavad stsintillaatori valgussaagist, sest ergastatud elektronide/aukude arv on piiratud [9].

Stsintillaatorid on materjalid, kus leiab aset energia neeldumine ja võimalik muundamine pikalaineliseks kiirguseks. Stsintillaatorid võivad olla nii gaasilised, vedelad kui ka tahked materjalid. Stsintillaatori efektiivsust väljendab valem 1, kus η on stsintillaatori energia efektiivsus, γ ja S on energia konverteerimise ja ülekande efektiivsused, q kirjeldab luminescentse sentri kvantefektiivsust ja r kirjeldab osa ioniseerivast kiirgusest, mis peegeldus või läbis stsintillaatorit ilma selles neeldumata [3].

$$\eta = (1 - r)\gamma S q \quad (1)$$

Stsintillaatorid saab laialdaselt jagada kahte gruppi, kus ühes on peamine kiirguse tekkimise viis lisandioonikiirgusel põhinev ja teises, kus peamine kiirguse tekke mehhanism on seotud ainete omaluminestsentsiga.

Oma- ja lisandkiirgused laia keelutsooniga tahkistes

Tahkistes võib esineda nii omakiirguseid kui ka lisandkiirguseid. Omakiirgused on aine enda omadustest tulenevad viisid, kuidas elektronergastuste relakseerumise käigus kiirgus tekib. Nende tüüpilisteks näideteks on kross-luminestsents, tsoonisisene luminestsents, iselõksustunud eksitoni kiirgus ja elektron-aukude rekombinatsioonil tekkiv luminestsents. Laialdaselt on kasutusel ka lisandkiirgustel põhinevad stsintillaatorid, kuhu on lisandina sisse viidud erinevaid ioone, ning kus lisandioonides on lubatud üleminekud ergastusseisundi ja põhiseisundi vahel nagu haruldastes muldmetallides Ce^{3+} and Pr^{3+} . Lisandid ja defektid mõjutavad aine elektronseisundite struktuuri, mis muudavad luminestsentsentrite kiirgus omadusi ja tekitavad uusi kiirgustsentreid. Lisanditsentrid võivad põhjustada elektronide ja aukude lõksustumist, kust nende vastastikusel rekombinatsioonil saab energia vabaneda kiirgusena [10].

Kross-luminestsents (CL)

Kross-luminestsents on omakiirgus, mille käigus toimub kõige välimise sisekihi augu üleminek valentsitsooni ning sisekihi augu üleminekus vabanenud energia kiirgub. Selline omakiirgus saab tekkida vaid juhul, kui valentsitsooni lae ja sisekihi energeetiline kaugus E_{vc} on väiksem kui antud materjali keelutsooni laius E_g ($E_{vc} < E_g$). Kui antud tingimus ei kehti, siis domineerib Auger protsess, mille käigus ei teki kiirgust, vaid energia antakse üle elektronile, mis ainest välja heidetakse [11].

CL avastati 1980-ndatel, kus leiti BaF_2 kristallides UV luminestsentsi kiirgusriba 5,6 eV juures [12], [13]. CL uuringud on ka tänapäeval olulised, sest vajadus kiirete stsintillaatorite järele on erinevates valdkondades endiselt kasvav. Kross-luminestsents on kasulik tänu oma lühikesele kustumisajale, mis küll varieerub erinevates ühendites, kuid jääb nanosekundi või mõnel ühendil alla nanosekundi suurusjärku. Lühikene kustumisaeg tagab omakorda detektorsüsteemide hea

ajalise lahutuse, mis on oluline näiteks meditsiiniuuringutes. Samuti on CL-i eeliseks temperatuurne stabiilsus, sest üleminekud valentsitsooni ja sisekihi vahel on energeetiliselt piisavalt eraldatud, nii et soojuslikud foononüleminekud on vähetõenäolised ning luminesentsi temperatuurset kustumist praktiliselt ei toimu. Puuduseks on madal valgussaagis võrreldes teiste stsintillaatoritega (tüüpiliselt 20 000 -50 000 footonit /MeV), mis jääb CL-i puhul paarituhande kuni paarisaja footoni juurde MeV kohta [14]. Lisaks madalale valgussaagisele on probleemiks ka CL kiirgusspekter lühilainelises spektriosas. Kuna kiiratud valgus on enamasti ultravioletses (UV) või vaakumultravioletses (VUV) spektri piirkonnas, muudab see CL detekteerimise keerulisemaks, kuna vajab spetsiaalseid detektoreid, mis oleksid selles piirkonnas suure tundlikkusega. VUV kiirguste puhul peab kogu detektorsüsteem asuma vaakumis, et see õhus ei neelduks [11].

Tsoonisisene luminesents (IBL)

Tsoonisisene luminesents (IBL) on omakiirgus, mis tekib elektronide ja aukude kiirguslikul üleminekul valentsitsooni või juhtivustsooni energiatasemete vahel. IBL on madala kvantsaagisega omakiirgus, mis esineb kõigis tahkistes, ning ei ole mõjutatud temperatuurist, lisandite hulgast ega kristalli struktuursetest kvaliteetidist [15], [16]. IBL-i valgussaagis ja kustumisaeg on seotud konkureeriva hajumisega foononitel, mille toimumise tõenäosus on oluliselt suurem, mis vähendab võimalike ergastatud laengukandjate hulka, mis on vajalikud IBL tekkeks [17]. IBL kustumisaeg on 1 ps suurusjärgus elektron-foonon interaktsiooni tulemusena, mille käigus laengukandjad, nii elektronid kui augud, annavad osa oma energiast võrevõnkumistele ning relakseeruvad energiatsoonides madalamaile energiatasemetele, kust kiirgusprotsess ei ole enam võimalik [15]. Paraku on IBL valgussaagis madal, suurusjärgus 5-35 footonit /MeV, mis välistab selle kasutamise peamiste lisandiooni kiirgusel baseeruvate stsintillaatorite asemel, aga seda saab siiski kasutada ülikiirete protsesside jälgimisel näiteks stardisignaalina lennuaja positronemissioontomograafias (TOF-PET).

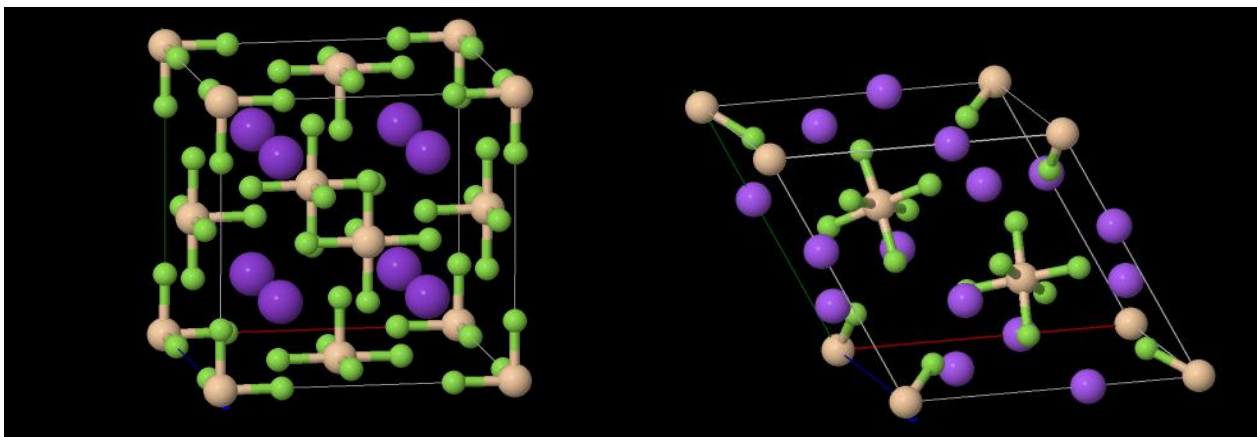
Iselõksustunud eksitoni kiirgus (STE)

Eksitonid on elektron-auk paarid, mille vahel on elektrostaatiline vastastikmõju, mis neid koos hoiab. Tahkistes, kus on tugev elektron-foonon vastasmõju, võivad tekkida iselõksustunud eksitonid (STE – self-trapped exciton). Aines tekkitatud, näites valguse mõjul, elektronid ja augud lõksustuvad, sest lõksustunud seisund on energeetiliselt stabiilsem. Selle tulemusena tekivad STE-

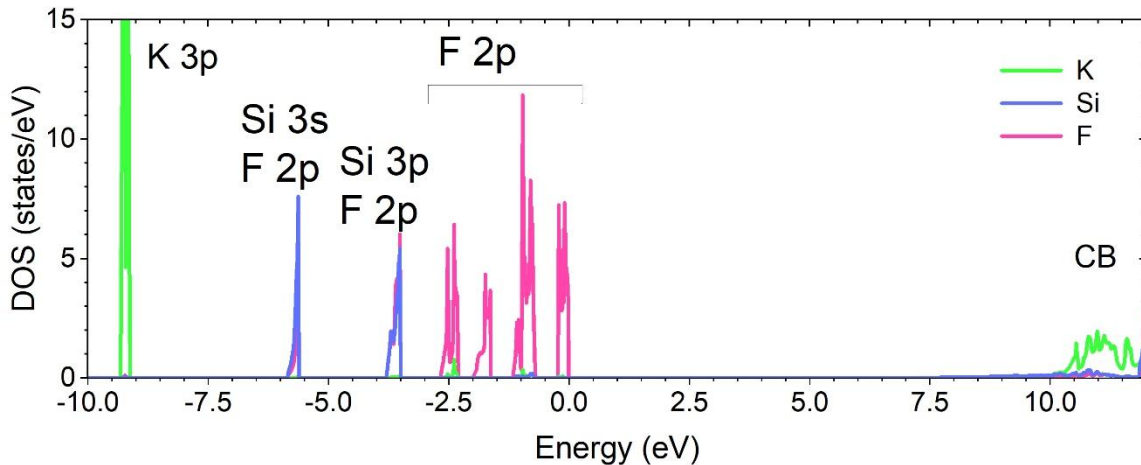
d, kus elektron või auk on lõksustunud potentsiaalide energeetilisse miinimumi. Lõksustumisel kaotab vaba eksiton osa energiast, mida nimetatakse iselõksustumise energiaks. Samaaegselt põhjustab iselõksustunud eksiton teke kristallvõre deformatsiooni ja muudab elektronseisundite energiatasemeid. Eksitoni luminesents tekib STE kiiruslikul lagunemisel. Selle protsessi käigus tekkinud footoni energiat saab hinnata järgmise seose alusel $E_{pl} = E_g - E_b - E_{st} - E_d$, kus E_{pl} on kiirguva footoni energia, E_g on keelutsooni laius, E_b on eksitoni seoseenergia, E_{st} on iselõksustumise energia ja E_d on kristallvõre moonutamise energia. Nagu näha, siis kõik protsessid vähendavad STE kiirguse energiat, ning seega tekkinud kiirgus on alati märgatavalt väiksem kui ühendi keelutsooni laiuse energia [15]. Iselõksustunud eksitonid kiirgavad enamasti madalatel temperatuuridel, sest toatemperatuuril toimub nende mittekiiruslik lagunemine.

K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 struktuursed ja elektroonsed omadused

Kaaliumheksafluorosilikaadi K_2SiF_6 (KSF) puhul on tegemist kuubilise kristallstruktuuriga ainega, millel on Fm-3m ruumigruppi sümmeetria. Naatriumheksafluorosilikaadi Na_2SiF_6 (NSF) puhul on tegemist trigonaalse kristallstruktuuriga ainega, millel on $P321$ ruumigruppi sümmeetria. Mõlema aine kristallstruktuurid on esitatud joonisel 1 AFLOW andmebaasi alusel.



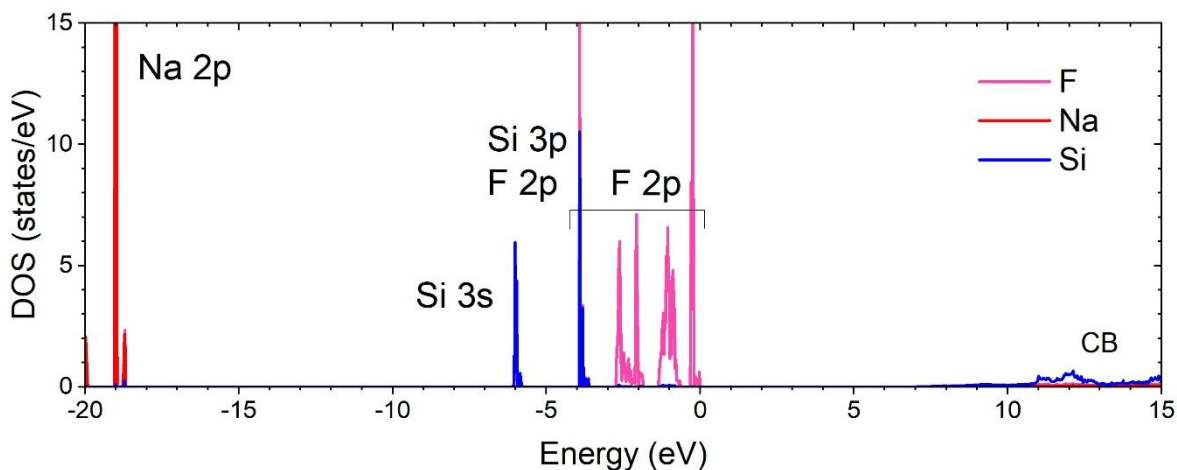
Joonis 1: (a) K_2SiF_6 kristallstruktuur (vasakpoolne), kus Kaalium on kujutatud lillana, Räni on kujutatud beežina ja Fluor on kujutatud rohelisena. (b) Na_2SiF_6 kristallstruktuur (parempoolne), kus Naatrium on kujutatud lillana, Räni on kujutatud beežina ja Fluor on kujutatud rohelisena. Mõlemad kristallstruktuurid on saadud AFLOW andmebaasist.



Joonis 2: K_2SiF_6 elektronseisundite jaotus elementide alusel esitatud AFLOW andmebaasi põhjal.

KSF elektronstruktuuri on arvatud mitmete autorite poolt nagu Brik ja Srivastava [18] ja automaatsed arvutuste tulemused on esitatud AFLOW andmebaasis. Viimases on saadud keelutsooni laiuseks 7,23 eV, kuid varasemalt on saadud erinevaid tulemusi nagu 7,588 eV GGA ja 8,092 eV LDA meetoditel [18]. Kuna antud aine keelutsooni laiuse E_g osas on erinevaid andmeid, on täpne väärtus hetkel teadmata, mis on ka käesoleva töö üks eesmärkidest – määrata KSF-i E_g väärtus eksperimentaalselt. Sellest olenemata on konsensuslik arusaam, et tegemist on laiakeelutsooniga materjaliga, mis on leidnud laialdast kasutust nii LEDides kui ka stsintillaatormaterjalina [18], [19], [20]. KSF-i elektronseisundite tihedus on näha joonisel 2, mis on saadud AFLOW andmebaasi põhjal [19]. KSF-i hübridiseerinud valentsitsoon koosneb F seisunditest, mis moodustavad selle lae. See on lõhestunud 4 alamtsooniks ca 1 eV vahedega. Sellest sügavamal asuvad Si 3p ja 3s seisundid. K 3p sisekihi kaugus valentsitsooni laest on ~9 eV. See on hea eeldus kross-luminesentsi tekkeks, lisaks tsoonisisesele luminesentsile, mis võib aset leida hübridiseerinud valentsitsoonis erinevate keemiliste elementide (F, Si) seisundite vahel.

NSF-i puhul on teoreetilised arvutused samuti andnud mitmeid erinevaid tulemusi E_g väärtuse jaoks. Tulemused varieeruvad 7.00 eV kuni 7.41 eV-ni. On teada, et DFT-l baseeruvad teoreetilised arvutused alahindavad keelutsooni laiuse väärtust ja täpsed eksperimentaalsed andmed senini puuduvad [21], [22]. Teoreetilistele tulemustele ja analoogsetele ühenditele tuginedes on NSF samuti liigitatud laiakeelutsooniga materjalide hulka, aga täpne keelutsooni väärtus on veel kindlaks tegemata. NSF-i välimiste elektronseisundite tihedus on esitatud joonisel



Joonis 3: Na_2SiF_6 elektronseisundite jaotus koostiselementide alusel esitatud AFLOW andmebaasi põhjal.

3, mis on koostatud AFLOW andmebaasi arvutuste põhjal [22]. Analoogselt KSF-i ühendiga koosneb NSF-i hübridiseerinud valentsitsoon F 2p, Si 3p ja 3s seisunditest, mis on lõhestunud alamsoonideks. See loob eeldused tsoonisisese luminesentsi tekkeks nende seisundite vahel. Kõige välimine Na 2p sisekiht asub 19 eV kaugusel valentsitsooni laest ja see välistab kross-luminesentsi tekke, sest E_g väärtus on oluliselt väiksem, ning toimub Auger protsess.

Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia võimaldab uurida materjalides aset leidvaid võnkumisi kasutades Raman hajumist. Valguse hajumist keskkonnas võib üldjoontes liigitada kahte põhikategooriasse: elastseks ja mitteelastseks hajumiseks. Elastse hajumise tüüpiliseks näiteks on Rayleigh' hajumine, mille käigus valguse lainepikkus ei muutu, kuna footoni interaktsioon ainega ei too kaasa energiavahetust. Alternatiivina võib esineda mitteelastset hajumist, mille korral valguse lainepikkus muutub materjaliga toimunud vastasmõju tulemusena. Üks tuntud mitteelastse hajumise liike on Raman hajumine, mis põhineb nähtusel, kus footonid interakteerudes materjaliga vahetavad energiat aine sisemiste võrevõnkumiste kvantidega ehk foononitega. Foononitele antud või juurde saadud energia arvelt muutub footoni energia. Hajunud valgus võib olla kas suurema lainepikkusega (Stokesi hajumine) või lühema lainepikkusega (anti-Stokesi hajumine). Lainepikkuse muutus sõltub aine molekulide või aine kristallvõre võnkemoodidest, mis lisavad või annavad ära iseloomuliku hulga energiat hajunud valgusele. Selle tulemusena on võimalik Raman hajumise põhjal määrata ainete keemilist koostist ja ka struktuuri [23]. Antud töös uuriti mõlema aine KSF-i ja NSF-i foononspektreid. Saadud Raman spektreid võrreldi publitseeritud tulemustega.

Raman mõõtmised viidi läbi Laserspektroskoopia laboris kasutades Renishaw MikroRaman spektromeetrit.

Katoodluminestsents

Katoodluminestsents on füüsikaline uurimismeetod, mille käigus kasutatakse piisava energiaga elektrone (enamasti alates keV), mis ergastavad proovi, mille tulemusena tekib aines luminestsents. Aineni jõuavad primaarelektronid (elektroniallikast pärit elektronid), mis tekitavad aines sekundaarelektrone, röntgenkiirgust, Augeri elektrone, elektron-auk paare ja osa energiat kulub elektron-foonon interaktsioonis. Samuti toimub osade elektronide tagasihajumine. Elastsete ja mitte-elastsete põrgete tulemusena tekkinud sekundaarelektronid ja Augeri elektronid on väiksema energiaga kui primaarelektronid. Kuni nende energia on piisavalt suur, siis omakorda võivad need elektronid nüüd tekitada edasisi Auger ja sekundaarelektrone. Nende tekke tulemusena toimub jätkuv energia vähenemine, kuni enam pole piisavalt energiat, et sekundaarelektronid või Auger elektronid saaks tekkida [24].

Tekkinud sekundaarelektronid ja elektron-auk paarid saavad läbi erinevate mehhanismide relakseeruda, mille lõpptulemusena võib tekkida luminestsents. Seevastu ainest väljunud tagasihajunud elektronid ja Auger elektronid ei panusta luminestsentsi tekkesse, sest need väljuvad materjalist.

Sünkrotronkiirgus ja sünkrotronid

Sünkrotronkiirgust vaadeldi esimest korda eksperimentaalselt 1947. aastal General Electric uurimislaboris, kus kiirendati elektrone 70 MeV energiani ühes esimeses sünkrotronis [25]. Sünkrotronkiirgus on elektromagnetkiirgus, mida kiirgavad valgusekiiruse lähedasel kiirusel liikuvad laetud osakesed, kui nende liikumissuund muutub kiirenduse mõjul. Kuna kõverjooneline liikumine on alati kiirendusega, siis kasutatakse seda sünkrotronides ära ja magnetite mõjul pannakse laetud osakesed kõverjooneliselt liikuma, mille käigus kiirgavad need laia spektriga elektromagnetkiirgust oma liikumise sihis [25].

Moodsad sünkrotronkiirgus allikad koosnevad peamiselt neljast osast: lineaarkiirendi, vahekiirendusring (ingl. Booster ring), kogujaring ja kiirekanalitest, mis viivad genereeritud

kiirguse eksperimendi seadmeteni. Lineaarkiirendis antakse elektronidele või positronidele (olenevalt sünkrotronist) piisav energia, ning seejärel juhitakse nad vahekiirendusringi. Vahekiirendusringis kiirendatakse osakesi edasi kuni need saavutavad valguskiirusele lähedase kiiruse, mille järel nad suunatakse edasi kogujaringi. Alternatiivina saavutatakse piisava osakeste energia juba lineaarkiirendis ja seejärel suunatakse osakesed otse (injekteeritakse) kogujaringi [26].

Kogujaringid võivad olla erinevate füüsiliste mõõtmetega ja hoida tiirlemas erineva energiaga osakesi, sest tihti peale vajavad erinevad uurimismeetodid erinevate energiatega elektromagnetlaineid, mille tõttu on mõistlik jagada osakesed erinevate kogujaringide vahel. Kaasaegsed kogujaringid ei ole täielikult ümmargused, vaid omavad nii sirgeid kui ka kumeraid lõike. Kumerusega lõikudel asuvad dipoolmagnetid, mis panevad osakesed liikuma kõverjoonelisel trajektooriga, mille tulemusena nad kiirgavad elektromagnetlained laias sagedusribas vastavalt oma energiale. Dipoolmagnetitest väljuvad üks või mitu kiirekanalit, kus orbiidi puutuja suunas kiiratud sünkrotronikiirgus monokromatiseeritakse ja juhitakse eksperimendi seadmeteni. Sirgetel lõikudel on paigaldatud võngutid (ingl. undulator) ja loksutid (ingl. wiggler), mis on põhilised eredad valgusallikad kolmanda ja neljanda põlvkonna sünkrotronidel. Rivimagnetseadmetes, milleks on võngutid ja loksutid, toimub elektronide liikumissuuna muutus nagu dipoolmagnetites, aga paljude dipoolide koosmõju tulemusena on liikumine sinusoidaalne, ning kiiratud sünkrotronikiirgus kordades intensiivsem [26], [27].

Eksperimentaalseadmed

Uuringuteks kasutatud kiirekanalid Hamburgis ja Lundis

PETRA III - P66 kiirekanal

PETRA III on Saksamaal, Hamburgis paiknev kolmanda põlvkonna sünkrotronkiirguseallikas. Sünkrotroni ümbermõõt on 2,3 kilomeetrit ja sellel on kokku 25 töötavat kiirekanalit, kus on võimalik sooritada erinevaid eksperimente. Antud töös kasutatakse ka P66 kiirekanalil läbiviidud mõõtmiste tulemusi, mis on mõeldud aeglahutusega luminesents-spektroskoopia jaoks ergastades ultravioletti- (UV) ja vaakumultraviolettkiirgusega (VUV) (3,7 eV – 40 eV). Sünkrotronides tiirlevad elektronide salgad ja seetõttu on sünkrotronkiirgus impulssiseloomuga ja kiire mikrokanalplaat-fotokordistiga (MCP-PMT) on saavutatud väga hea ajaline lahutus kuni 130 ps [27], [28]. Luminesentsi on võimalik analüüsida nii 6-1,5 eV kui ka VUV (kuni 10 eV) spektraalpiirkonnas. Proovid on monteeritud suletud tsükliga He krüostaadi külmsõrmele ja töötemperatuuride vahemik on 6-320 K.

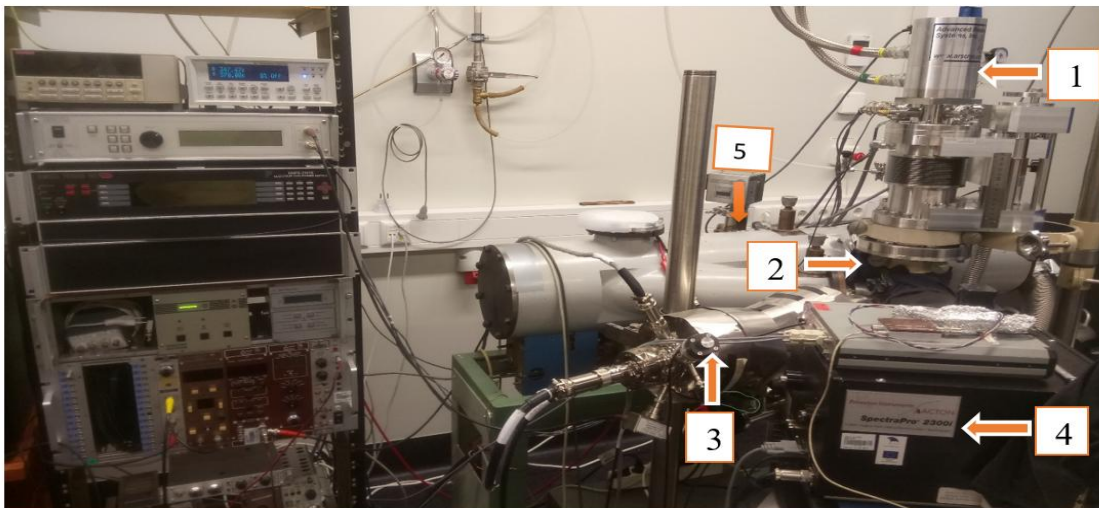
FinEstBeAMSi kiirekanal MAX IV

MAX IV laboratoorium asub Rootsis, Lundis ja on maailma esimene neljanda põlvkonna sünkrotronkiirguseallikas. Sünkrotronil on 16 kiirekanalit, kus sünkrotronkiirgus saadakse nii lineaarkiirendist, kui ka 1,5 GeV ja 3 GeV kogujaringist. Antud töö raames kasutatakse ka ühe MAX IV kiirekanali FinEstBeAMSi saadud mõõtetulemusi. FinEstBeAMSi kiirekanal asub 1,5 GeV kogujaringil, ning võnguti abil genereeritakse sünkrotronkiirgust alates UV-st kuni pehme röntgenkiirguseni (4,7- 1300 eV). Kiirekanalil on kaks haru – ühel saab uurida kõrgvaakumis pindasid fotoelektronspektroskoopiaga ja teine on gaasifaasi eksperimentide ja tahkiste fotoluminesentsi uuringuteks [29]. Aeglahutusega-luminesents-spektroskoopia uuringuid on võimalik läbi viia vahemikus 6-1,5 eV ning parim saavutatud ajaline lahutus küündib 160 ps-ni. Proovid on monteeritud suletud tsükliga He krüostaadi külmsõrmele ja töötemperatuuri vahemik on 6-320 K [30].

Katoodluminesentsi uurimise süsteemid Tartus

Katoodluminesentsi (KL) süsteem elektronide energiaga 1 - 10 keV

Süsteem koosneb Advanced Research Systems suletud tsükliga krüostaadist, millega on võimalik saavutada proovide hoidiku töötemperatuuride vahemikuks 5-400 K. Krüostaati saab juhtida kasutades LakeShore 331 temperatuuri kontrolleri. Krüostaat asub vaakumkambris, mida vakumeeritakse kasutades õlivaba vaakumpumpa Edwards nXDS15i ja turbopumpa Balzers Pfeiffer TMU 260 DN 100CF. Luminesentsi analüüsitakse kasutades kahte monokromaatorit, mille spektraalne tööpiirkond algab lähis infrapunast (< 1700 nm) ja ulatub kuni vaakumultravioletile (> 110 nm) spektraalpiirkonda. Elektronkiire tekitamiseks kasutatakse elektronkahurit Kimball Physics EGG-3101, mida saab kasutada nii pidevreežiimis (1-10 keV, 10-1000 nA) kui ka impulsreežiimis (10 ns, 5 kHz). Elektronkiire diameeter proovil on umbes 0,5 mm. Luminesentsi analüüsimiseks kasutati ARC Spectra Pro 2300i monokromaatorit spektraalse lahutusega ca 5 nm. Footoneid detekteeritakse Hamamatsu footonloendamise detektoriga H8259 [31].



Joonis 4: Tartus paiknev katoodluminesentsi süsteem, elektronide energiaga 1-10 keV. (1) Suletud tsükliliga ARS krüostaat, (2) Vaakumkamber; (3) Kimball Physics EGG-3101 elektronkahur; (4) ARC Spectra Pro 2300i monokromaator ja (5) topelt vaakummonokromaator.

Impulss katoodluminesentsi (PCL) süsteem elektronide energiaga 100-200 keV

Süsteemis on samuti kasutusel suletud tsükliliga heeliumi krüostaat (Advanced Research Systems), millega on võimalik katta temperatuurivahemik 5 – 400 K. Elektronkiire allikaks on muudetava 100-200 keV energiaga elektronkahur, mis töötab impulss režiimis, millega on võimalik

saavutada elektronimpulsse pikkusega 300-1500 ps (FWHM). Vaakumkambris, kus saavutatav kõrgvaakum on umbes 10^{-7} Torri, on suletud tsükliga heeliumkrüostaadi külge ühendatud külmsõrm, mille peale liimitakse ka proovid. Antud uurimissüsteemis on võimalik uurida katoodluminesentsi kahe erineva spektraalkanali kaudu, mis katavad nähtava, UV ja VUV spektraalpiirkonna.

Esimeses kanalis on Andor Shamrock SR303i 0.3 m spektrograaf, mis töötab spektraalvahemikus UV-VIS-NIR (5,7 – 0,77 eV). Ühes väljundis on Hamamatsu ülikiire R3809U-50 MCP-PMT või H10330A75 NIR detektor, tavatingimustes on selle ajaline lahutus alla 400 ps. MCP-PMT vooluimpulsid registreeriti digitaalse LeCroySDA760Zi-A ostsilloskoobiga (6 GHz, 40 Gs/s). Kasutades S. Omelkovi poolt välja arendatud Labview tarkvaraga on võimalik mõõta nii luminesentsi kustumiskineetikat kui ka ajalise lahutusega kiirgusspektreid, lisaks võimaldab see tarkvara ka juhtida spektromeetreid.

Teises väljundis on võimendusega CCD kaamera iStarDH720_18mm (ICCD), mis võimaldab salvestada aeglahutusega luminesentsispektreid vahemikus 0-2 ms ja 0-32 ns pärast elektronimpulsi saabumist. Spektrograafis on kolm erinevat difraktsioonvõre 300 joont/mm, mis on optimeeritud 300, 500 ja 1200 nm jaoks. Vaakumultravioletses (VUV) piirkonnas on võimalik kasutada VUV monokromaatorit, millel on kullaga kaetud 1200 joont/mm difraktsioonvõre, mis on optimeeritud 160 nm lainepikkuse jaoks.

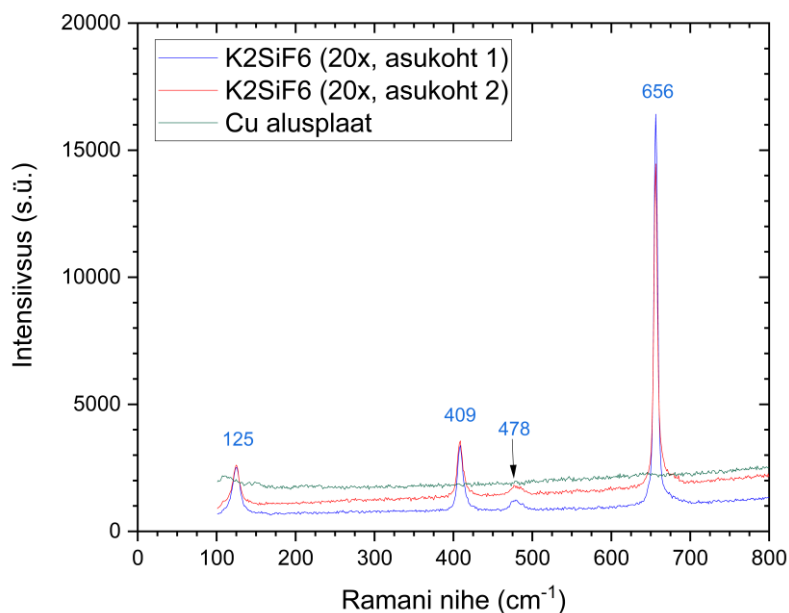
Tulemused ja analüüs

Pulbrilised KSF ja NSF proovid ning 10 keV katoodluminesentsi süsteemi ettevalmistamine

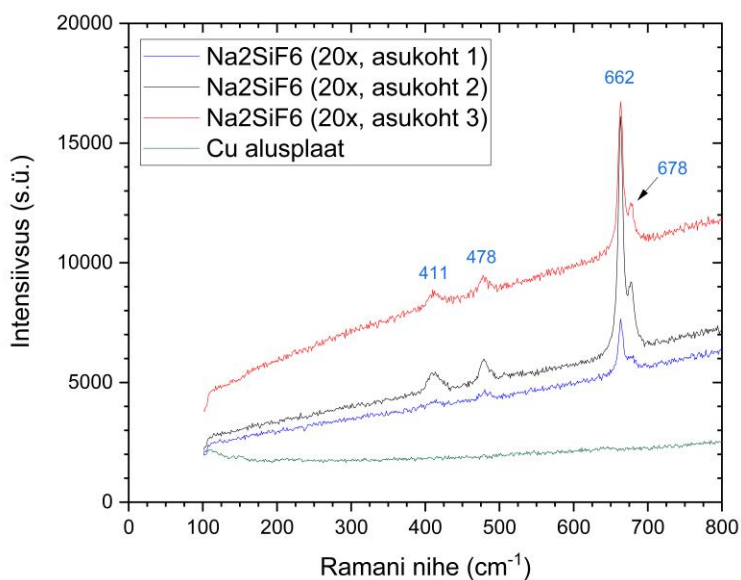
Elektronkahur eraldatakse vaakumsüsteemist, et vältida katoodi kulumist ja saaste sattumist seadmesse. Ülejäänud süsteem ventileeritakse 99% puhtusega lämmastikuga, mis takistab veemolekulide sattumist mõõteseadmesse ja aitab säilitada kambri puhtust. Pärast ventileerimist eemaldatakse krüostaat ning proovid kinnitatakse proovihoidjale hõbedapastaga. Hõbepasta kuivatatakse tõstes proovihoidja temperatuuri 370 K-ni. Seejärel suletakse vaakumsüsteem ja käivitatakse õlivaba vaakumpump. Kui rõhk langeb alla 150 mTorr avatakse ventiil elektronkahuri ja kambri vahel ning käivitatakse turbopump. Lõpliku vaakumitaseme ($\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr) saavutamine võib võtta 3–12 tundi, sõltuvalt süsteemi eelnevast olekust. Osa KSF-i proovidest on sünteesitud Tartus, aga uuringuteks kasutame ka meie USA koostööpartneri poolt tarnitud kõrge kvaliteediga KSF ja NSF pulbreid.

KSF-i ja NSF-i Ramanspektrid

KSF-i ja NSF-i ramanhajumis-spektrite mõõtmised viidi läbi Laserspektroskoopia laboris Renishaw MikroRaman spektromeetril, kus mõõtmisteks kasutati 20 kordset suurendust, laserit lainepikkusel 514 nm ja 100% laseri võimsust. Mõõtmistel oli kaks eesmärki. Esiteks kontrollida uuritavate ühendite faasipuhtust, sest igal ainel on omad tüüpilised võnkespektrid. Teiseks määrata ära uuritavate ainete foononite energiad, et neid saaks kasutada mittekiiruslike protsesside tõenäosuse hindamiseks luminesentsi spektrite analüüsil. Mõõtmistulemused on esitatud joonisel 5 ja 6, kus on toodud nii KSF-i, NSF-i kui ka mõõtmisel kasutatud vaskaluse ramanspektrid. Vaskaluse spekter spektraalpiirkonnas kuni 800 cm^{-1} on oodatult struktuurideta foon.



Joonis 6: K_2SiF_6 Ramani spektrid koos proovita vaskaluse spektriga.



Joonis 5: Na_2SiF_6 Ramani spektrid koos proovita vaskaluse spektriga.

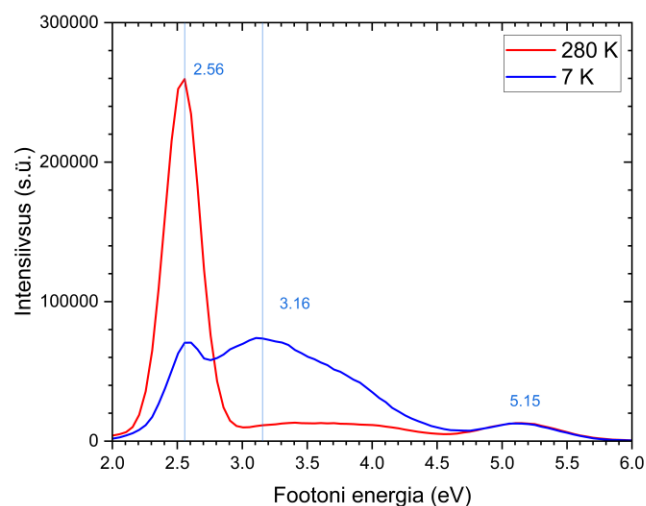
Mõõtmiste tulemusena määratud foononite energiad on esitatud tabelis 1. Antud spektritel leitud foonon-jooni võrreldi kirjandusest leitud väärtusega ning tulemused langesid kokku [32], [33]. Tegemist on faasipuhaste ühenditega ja ka leitud foonon-joonte energiad on ära määratud selle uuringu tulemusena.

Tabel 1: Na_2SiF_6 ja K_2SiF_6 ramanspektritest leitud foononjoonte energiad.

Foononjoon	Na_2SiF_6		K_2SiF_6	
	Energia, cm^{-1}	Energia, eV	Energia, cm^{-1}	Energia, eV
1	-	-	125	0,015
2	411	0,051	409	0,051
3	478	0,059	478	0,059
4	662	0,082	656	0,081
5	678	0,084	-	-

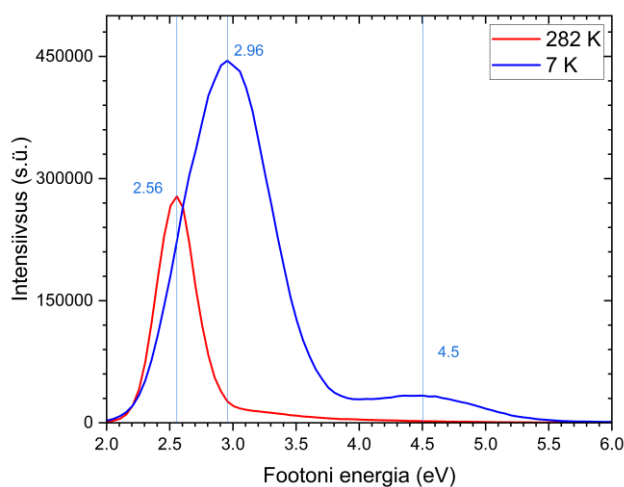
KSF ja NSF katoodluminesentsi uuringud

Katoodluminesentsi süsteemil viidi läbi mõlema aine nii KSF-i kui ka NSF-i luminesentsuuringud. Mõõtmised viidi läbi nii toatemperatuuril kui ka madalal temperatuuril (7 K), lisaks mõõdeti ka erinevate luminesentsiribade temperatuurisõltuvusi ja registreeriti selle ajaline sõltuvus. Esmaste tulemustena saadi KSF-i ja NSF-i kiirgusspektrid toa- ja madalal temperatuuril (7 K), mis on esitatud joonisel 7 ja joonisel 8.



Joonis 7: K_2SiF_6 ajaliselte integreeritud katoodluminesentsispekter mõõdetud temperatuuridel 280 K ja 6 K kasutades 10 keV statsionaarset elektronkiirgastust.

Joonisel 7 esitatud spektritest on näha, et KSF-il on toatemperatuuril kaks selgesti eristatavat kiirgusriba maksimumidega 2,56 ja 5,15 eV. Lisaks on veel madala intensiivsusega laiaribaline kiirgus 3-4.5 eV piirkonnas. Madal temperatuuril 7 K 2,56 eV kiirgusriba intensiivsus väheneb, mitte-elementaarse laia riba maksimumiga 3,16 eV intensiivsus kasvab ja UV riba on praktiliselt sama intensiivsusega kui toatemperatuuril.

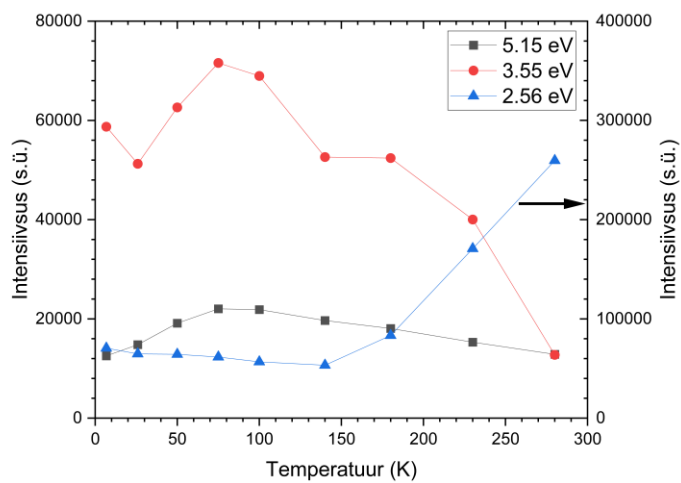


Joonis 8: Na_2SiF_6 katoodluminesentsispekter mõõdetud 280 K ja 6 K juures 10 keV elektronkiire ergastuse juures.

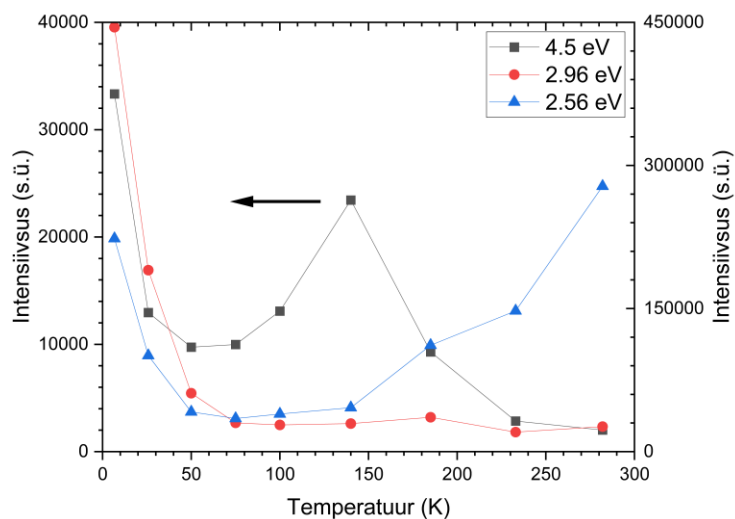
NSF-i pulbri katoodluminesentsi spekter on lihtsam (joonis 8). Esiteks leidis vaid üks iseloomulik kiirgusriba toatemperatuuril ja selle maksimum asub 2,56 eV juures.

Madalatemperatuurises spektris tekkis kaks iseloomulikku laia kiirgusriba maksimumidega 2,96 ja 4,5 eV juures. Lumineestsentsi absoluutne intensiivsus kasvab märgatavalt pulbri jahutamisel 7 K.

Kiirguste sõltuvused temperatuurist annavad täiendavat informatsiooni nende päritolu kohta. Sellepärast kavandati need uuringud nii KSF-i kui ka NSF-i pulbritele. Temperatuurisõltuvused registreeriti temperatuurivahemikus 282 - 6,7 K mõlema aine jaoks. Tulemused on esitatud joonisel 9 ja 10 kus on toodud kiirgusribade integreeritud intensiivsuse sõltuvus temperatuurist.



Joonis 9: K_2SiF_6 kiirguste temperatuurisõltuvuse graafik mõõdetud vahemikus 282 - 6,7 K kasutades 10 keV elektronkiirergastust.

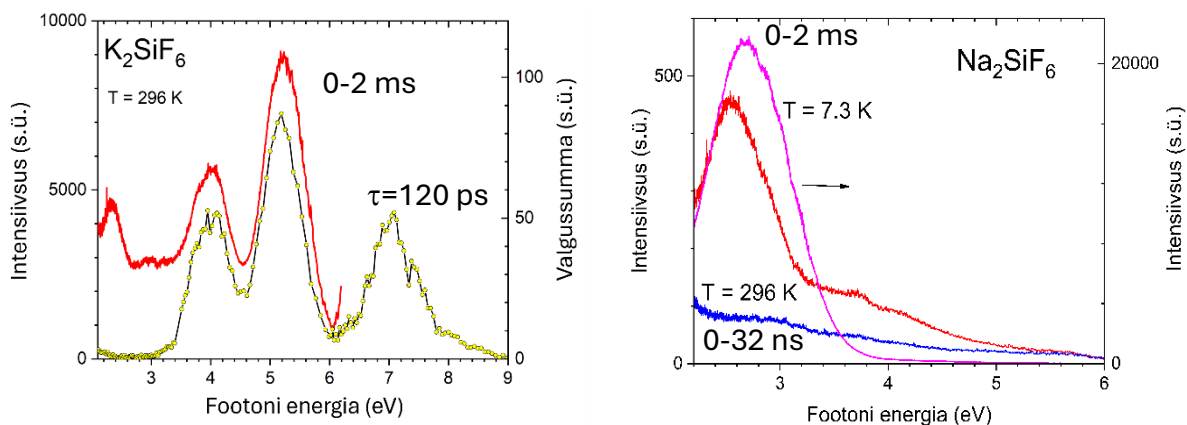


Joonis 10: Na_2SiF_6 kiirguste temperatuurisõltuvuse graafik mõõdetud vahemikus 282 - 6,7 K kasutades 10 keV elektronkiirergastust.

KSF-i kiirgusribade temperatuurisõltuvus on toodud joonisel 9. Jooniselt on näha, et 2,56 eV kiirgus muutub kõige rohkem, sest selle kiirguse intensiivsus langeb märgatavalt pulbri jahutamisel, kuid stabiliseerub ühtlasel tasemel alates 140 K kuni 7 K. Seevastu kiirgusriba 3,55 eV juures kasvab temperatuuri langemisega ca 5 korda. UV kiirgusribal maksimumiga 5,15 eV temperatuurisõltuvus praktiliselt puudub ehk selline käitumine võiks viidata asjaolule, et tegemist on aine omakiirgusega, mis ei sõltu temperatuurist. Sobivateks kandidaatideks oleks nii kross-luminestsents kui ka tsoonisisene luminestsents.

NSF-i kiirgusribade temperatuurisõltuvus on toodud joonisel 10. 2,56 eV kiirgusriba käitub sarnaselt KSF-i analoogse kiirgusega, mõlema intensiivsus väheneb proovi jahutamise käigus. Samas madalatel temperatuuridel alates 50 K toimub märgatav tõus 2,56 eV kiirguse intensiivsuses. See on peamiselt tingitud asjaolust, et madalatel temperatuuridel tekib sinna kõrvale teine kiirgusriba maksimumiga 2,96 eV, mis kasvatab ka 2,56 eV juures mõõdetud kiirguse intensiivsust. Nagu eelnevalt leiti (joonis 8) tekib madalal temperatuuril NSF-i pulbril 2,96 eV juurde intensiivne kiirgusriba, mida toatemperatuuril ei ole. Selle intensiivsus kasvab märgatavalt alates 50 K kuni 6,7 K. Sarnaselt käitub kiirgusriba maksimumiga 4,5 eV, mis 300 K juures puudub. 140 K juures tekib sellele kiirgusribale maksimum, kuid edasise jahutamise käigus kasvab intensiivsus veelgi saavutades maksimum väärtuse 6,7 K juures. Mõlemad kiirgusribad (2,96 ja 4,5 eV) on head kandidaadid omakiirgustele ja nende temperatuuri sõltuvused on sarnased iselõksustunud eksitonide kiirguse käitumisele.

Leitud kiirgusribasid uuriti edasi aeglahutusega katoodluminestsentsi mõõtes kasutades impulss katoodluminestsentsi (PCL) 100 keV energiaga elektronimpulssidega. Aeglahutusega katoodluminestsentsi spektrid annavad informatsiooni tekkinud kiirguste ajalise sõltuvuse kohta, mille järgi saab teha järeldusi nende tekkemehhanismi kohta ja seostada need võimalike kiirgustsentritega. Selleks kasutati varasemalt mõõdetud aeglahutusega katoodluminestsentsispektreid nii KSF-i kui ka NSF-i jaoks. Saadud tulemused on esitatud joonisel 11.



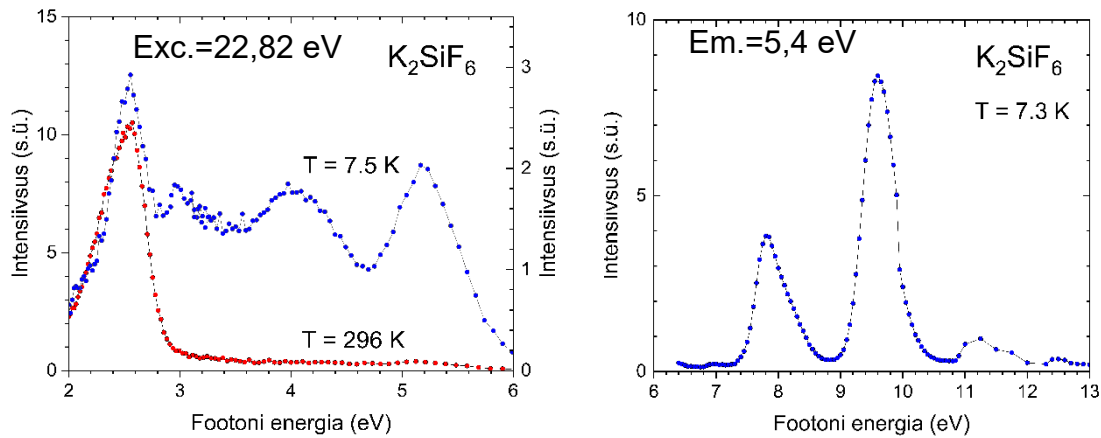
Joonis 11: (a) K_2SiF_6 ajalise lahutusega katoodluminesentsispekter mõõdetud 296 K kasutades 100 keV impulss elektronkiirgastust. Sümbolitega on tähistatud valgussumma 120 ps kustumisajaga komponendi jaoks. Punane joon tähistab aeglast komponenti mis on mõõdetud ICCD ajaaknas 0-2 ms. (b) Na_2SiF_6 ajalise lahutusega katoodluminesentsispekter mõõdetud 296 ja 7,3 K kasutades 100 keV impulss elektronkiirgastust ajalises aknas 0-32 ns (sinine joon), 0-2 ms (punane joon 296 K) ja (lilla joon 7,3 K).

Joonisel 11 (a) on toodud ICCD-ga mõõdetud KSF-i kiirgusspekter ajaaknas 0-2 ms toatemperatuuril. Seal on eristatav madalaenergeetiline kiirgusriba maksimumiga 2,3 eV. See on heas kookõlas 10 keV saadud spektriga, kus toatemperatuuril on kiirgus maksimumiga 2,56 eV (see kiirgusspekter on spektraalsüsteemi tundlikkusele parandamata). Lisaks sellele on veel spektris kaks kiirgusriba UV piirkonnas maksimumidega 4 ja 5,2 eV, mis on detekteeritud ICCD-ga. Selleks, et määrata kiirgusribade ajaline sõltuvus viidi läbi aeglahutusega mõõtmised mitme erineva ajalise lahutusega detektoriga. MCP-PMT detektoriga mõõdeti aeglahutusega kiirgusspektrid s.t. salvestati igal footoni energial kustumiskõver ja nende andmete analüüsi alusel (kustumisaja määramine eksponentfunktsioonidega fittimise abil) koostati valgussumma spekter teatud kustumisaja komponendi jaoks. Valgussumma on valitud kustumiskomponendi algintensiivsuse ja kustumisaja korrutis, ja see iseloomustab selle kustumiskomponendi osakaalu. KSF-i valgussumma spektrist 120 ps kustumisaja jaoks on näha, et kiire luminesentsi komponent katab spektripiirkonna 3,4 kuni 9 eV ja need on potentsiaalsed kross-luminesentsi ja tsoonisisese luminesentsi kandidaadid. Joonisel 11 toodud valgussumma spekter näitab kiirgusriba nii 4, 5,2 kui ka 7 eV juures VUV piirkonnas, mis on kõik ülikiired, sest nende kustumisaeg on 120 ps. Joonisel 11 (b) esitatud ICCD -ga mõõdetud NSF-i $T=296$ K aeglahutusspektrites ei leitud aga ühtegi kiiret komponenti, mida näitab struktureeritud luminesentsispekter ajaaknas 0-32 ns, mis peegeldab lühikeste kustumisaegade komponentide olemasolu. Samas pikas ajaaknas 0-2 ms leiti kiirgusribad maksimumidega 2,5 (296 K) ja 2,7 eV (7,3 K). Katoodluminesentsi uurimismeetod

annab küll olulist informatsiooni aine kiirgusspektrite ja nende kustumiskineetika kohta, kuid ei luba nende kiirguste päritolu täpselt tuvastada, sest kõrge energiaga elektronid ergastavad ainet mitteselektiivselt.

KSF ja NSF uuringud kasutades selektiivset sünkrotronkiirgust VUV spektraalpiirkonnas

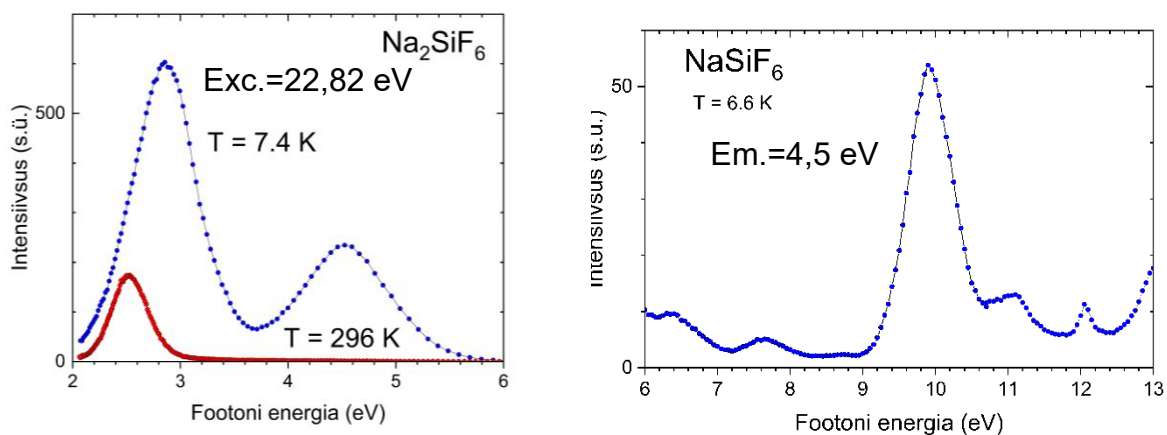
Katoodluminesentsi uuringute abil on leitud KSF-i ja NSF-i iseloomulikud kiirgused, kuid nende tekkemehhanismide kirjeldamiseks ja mõistmiseks on vajalik läbi viia uuringud selektiivse fotoluminesentsi meetodi abil. Selleks viidi läbi mõõtmised Lundis FinEstBeAMSi ja Hamburgis P66 kiirekanalil kasutades ergastamiseks VUV footoneid. Joonisel 12 (a) on toodud KSF-i ajas integreeritud (TI) kiirgusspekter temperatuuridel 296 ja 7,5 K.



Joonis 12: (a) K_2SiF_6 TI kiirgusspektrid mõõdetud temperatuuril 296 K ja 7,5 K ergastades 22,82 eV footonitega. Punane joon tähistab mõõtmisi 296 K ja sinine 7,5 K. (b) K_2SiF_6 TI ergastusspekter 5,4 eV kiirgusriba jaoks on mõõdetud temperatuuril 7,3 K (sinine joon) TI kiirgusspektrid on mõõdetud P66 kiirekanalil Hamburgis PETRA III kogujaringil ja TI ergastusspekter FinEstBeAMSi kiirekanalil MAX IV Laboris.

KSF-i spektris toatemperatuuril on üks kiirgusriba maksimumiga 2,6 eV, mis on heas kooskõlas katoodluminesentsi tulemustega. Madalal temperatuuril (7,5 K) on nähtavad see sama 2,6 eV kiirgusriba koos kiirgusribadega UV piirkonnas maksimumidega 4 ja 5,2 eV. Lundis mõõdeti KSF ergastusspekter 5,4 eV juures $T=7,3$ K (joonis 12 (b)). Selles on näha kaks ergastusriba maksimumiga 7,8 ja 9,6 eV. Esimene neist asub suure tõenäosusega KSF-i keelutsoonis (defektide ergastusriba) ja intensiivne riba 9,6 eV on seostatud eksitonide tekkega. Tehtud eeldused on tehtud tuginedes kahele teadmisele. Esiteks on väga paljudes binaarsetes fluoriidides leitud iselõksustunudeksitoni kiirgusribad samas spektraalpiirkonnas. Teiseks DFT arvutused AFLOW andmebaasist annavad keelutsooni E_g laiuseks > 7 eV ja teada on, et see väärtus on mõne eV võrra väiksem kui tegelik E_g . Keelutsooni laiuseks E_g hinnati ~ 11 eV tuginedes varasemale kogemusele laia keelutsooniga materjalide uurimisel. E_g asub kõrgemal energial kui eksitoni neeldumisriba ja enamasti on selle asukoht seotud järgmise ergastusriba algusega spektris.

Joonisel 13 (a) on kujutatud NSF-i TI luminesentsispektrid temperatuuridel 296 ja 7,4 K ergastades 22,82 eV footonitega. 296 K juures on spektris üks riba maksimumiga 2,5 eV, madalal temperatuuril 7,4 K nihkub see 2,85 eV juurde ja ilmub teine UV riba maksimumiga 4,5 eV. Need tulemused on heas kooskõlas sooritatud KL-i uuringutega (joonised 8 ja 11 b). Selle kiirguse



Joonis 13: (a) Na_2SiF_6 TI kiirgusspektrid mõõdetud temperatuuril 296 K ja 7,4 K kasutades ergastuseks 22,82 eV footoneid. Punane joon tähistab mõõtmist temperatuuril 296 ja sinine 7,5 K. (b) Na_2SiF_6 TI ergastusspekter 4,5 eV kiirgusriba jaoks temperatuuril 6,6 K (sinine joon). TI kiirgusspektrid on mõõdetud P66 kiirekanalil Hamburgis PETRA III kogujaringil ja TI ergastusspekter FinEstBeAMSi kiirekanalil MAX IV Laboris.

ergastusspekter on esitatud joonisel 13 (b). Kõige tugevam ergastusriba maksimum asub energial 9,9 eV ja see on tõlgendatud kui eksitoni neeldumisriba. Sellest madalamatel energiatel on ka näha mõned väiksema intensiivsusega struktuurid, mille päritolu on tõenäoliselt seotud defektide või

lisanditega. Kõrgematel energiatel on ergastusribad 11,2 ja 12 eV, mis on seotud NSF-i tsoonidevaheliste elektronüleminekutega selle aine omaneeldumises. Keelutsooni E_g laiuseks on samuti hinnatud ~11 eV lähtuvalt samadest printsiipidest nagu KSF puhul.

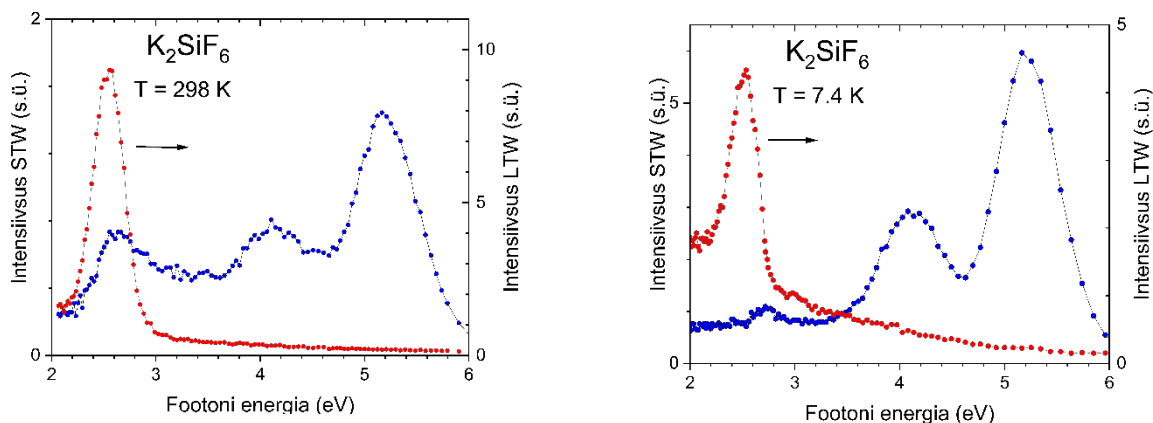
KSF-i ja NSF-i luminesentsispektrid ei lange oodatult kokku, sest tegemist on ju erineva elektronstruktuuriga ainetega ja seepärast tekivad neis ka erinevad omakiirgused. Sarnasus on NSF-i ja KSF-i pulbritel toatemperatuuril mõõdetud kiirgusspektrites. KSF-i kiirgusriba maksimum on 2,6 ja NSF-l 2,5 eV. On teada, et laiakeelutsooniga ainete, mille hulka fluoriidid kuuluvad, omakiirgused kustuvad kõrgematel temperatuuridel. Seetõttu võiks need kiirgused NSF-i ja KSF-i olla seotud kõige tõenäolisemalt kas lisandite või defektidega. Madalalamatel temperatuuridel lisanduvad kindlasti ainete omakiirgused nagu iselõkustunud eksitonide luminesents. Seetõttu võiks 4,5 eV riba NSF siduda iselõksustunud eksitoni kiirgusega, mida ka toetab asjaolu, et kõige tugevam ergastusriba 9,9 eV on domineeriv selle kiirguse ergastusspektris. KSF-i puhul on pilt keerulisem, sest kiirgusribasid on rohkem. Samas kiirgusriba maksimumiga 4,5 eV ergastub väga hästi eksitonneeldumisega seostatud ergastusribas 9,6 eV. Kuna NSF-i jaoks leiti ainult pikaelueaga luminesentsiribad (PCL-i andmed joonis 11 (b)), siis aeglahutusega luminesents-spektroskoopia rakendamine nanosekundilises ajapiirkonnas täiendavat infot ei anna ja põhitähelepanu on edaspidi KSF-i pulbril.

KSF aeglahutusega kiirgusspektrid ja TI ergastusspektrid ergastades 15-40 eV footonitega

Selleks, et täpsemalt aru saada kiirguste olemusest KSF-i pulbris mõõdeti aeglahutusega kiirgusspektrid ja nende kiirgusribade luminesentsi kustumiskõverad P66 kiirekanalil. Joonisel 14 on esitatud aeglahutusega kiirgusspektrid temperatuuridel 298 K (a) ja 7,4 K (b). Spektrid mõõdeti kahes ajaaknas: lühikene ajaaken (STW: short-time window) oli parameetritega $\delta t=0$ ja $\Delta t=5$ ns ning pikk ajaaken (LTW: long-time window) $\delta t=10$ ja $\Delta t=180$ ns. δt näitab ajalise akna algust ergastava sünkrotronkiirguse impulssi saabumise suhtes ja Δt näitab andmete analüüsil kasutatud akna pikkust. Lühikeses ajaaknas registreeritakse eelkõige kiired protsessid. Siiski jääb sinna alles ka akna pikkusega proportsionaalne, kuid mitteoluline panus aeglastest protsessidest. Seevastu pikas ajaaknas on ainult aeglaste protsesside panus ja kiired protsessid on välja jäetud

sõltuvalt analüüsi käigus valitud δt väärtusest. Saadud andmed analüüsitakse peale mõõtmisi ja mil saab valida sobivad δt ja Δt väärtused.

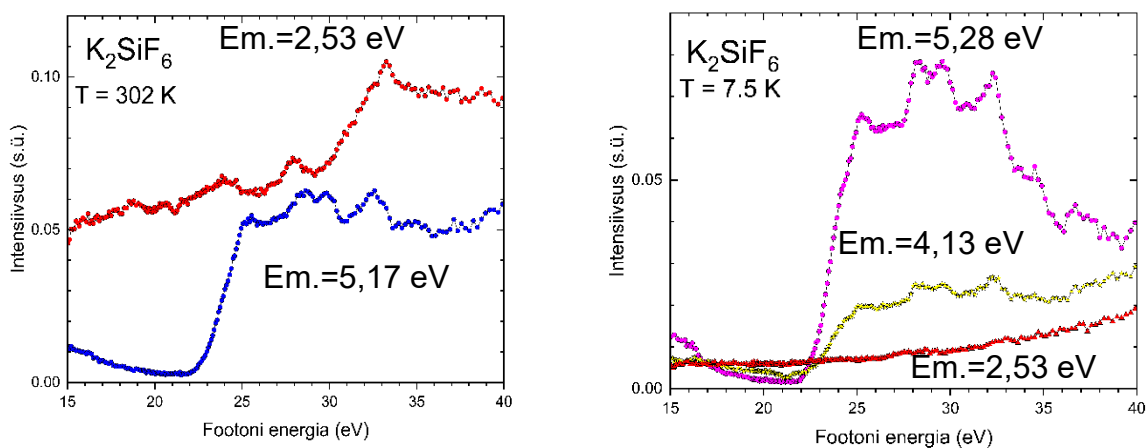
Joonisel 14 on esitatud KSF-i aeglahutusega kiirgusspektrid temperatuuril 298 K ja 7,4 K. Pikas ajaaknas (LTW) on kiirgusribade maksimumid 2,55 eV juures, mis on heas kooskõlas nii TI kiirgusspektritega VUV ergastusel kui katoodluminesentsi tulemustega. Lühikeses ajaaknas on näha kiirgusribad 5,2, 4,2 ja 2,6 eV mõlemal temperatuuril. Nende kiirgusribade leidmine toatemperatuuril näitab, et need kiirgused ei kustu temperatuuri tõustes, ning on väga head kandidaadid, et interpreteerida neid kui kross- ja tsoonisisese luminesentsina. UV kiirgusribad langevad kokku joonisel 11 esitatud PCL andmete alusel saadud valgussumma spektrites leitud spektraalribadega (4 ja 5,2 eV). Nõrk kiirgusriba maksimumiga 2,6 eV puudub PCL spektrites. P66 kiirekanalil ei ole veel võimalik mõõta aeglahutusega VUV piirkonnas ja seepärast vastav võrdlus ei ole hetkel võimalik.



Joonis 14: (a) K_2SiF_6 aeglahutusega kiirgusspektrid mõõdetud 298 K kasutades ergastuseks 24,31 eV footoneid. (b) K_2SiF_6 aeglahutusega kiirgusspektrid mõõdetud 7,4 K kasutades ergastuseks 24,31 eV energiaga footoneid. Mõõtmised on sooritatud P66 kiirekanalil Hamburgis PETRA III ringil. Punane joon tähistab mõõtmist pikas ajaaknas LTW, mis on vahemikus 10 – 180 ns ja sinine joon tähistab mõõtmist lühikeses ajaaknas STW), mis on vahemikus 0 – 5 ns.

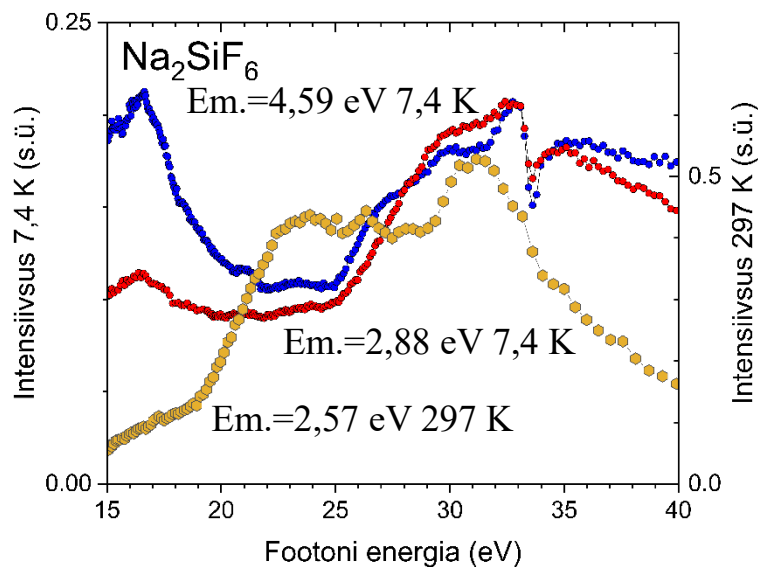
Joonisel 15 on esitatud KSF-i TI ergastusspektrid kiirgusribadele, mis leiti lühikeses ajaaknas 5,2, 4,2 ja pikas ajaaknas 2,6 eV toa- ja madalal temperatuuril 7,4 K. Ergastusspektrid mõõdeti järgmistele kiirgustele 2,53, 4,13 ja 5,28 eV. 2,53 eV kiirgusriba intensiivsus kasvab monotoonselt mõlemal temperatuuril ja ei oma eriti silmatorkavaid spektraaltunnuseid. Väikese intensiivsusega maksimumid ja miinimumid spektris saaks seostada KSF-i tsoonstruktuuri iseärasustega. Kristallidelt on võimalik mõõta peegeldusspektrid, kus leitud maksimumid on seostatavad elektronüleminekutega erinevate tsoonide seisundite vahel. Pulbrite puhul selline

võimalus puudub. Märgatavalt erinev käitumine ilmneb aga lühikese elueaga 4,13 ja 5,28 eV kiirgusribade ergastusspektrites (joonis 15 a ja b), mille puhul intensiivsus suureneb selgelt alates 22 eV. Analoozne ergastuslävi on varasemalt leitud ternaarses K_2GeF_6 ühendis, kus see lävi asub 20 eV [34]. Samas töös on analüüsitud K 3p sisekihi energieetilist asukohta (kaugus juhtivustsoonini) binaarsetes ja ternaarsetes K ühendites ning see varieerub (KBr) 20,5 eV kuni (KMgF₃) 21,9 eV. Seega 22 eV läve interpreteeritakse selles töös sarnaselt K 3p elektronide üleminekuga juhtivustooni. Tekkinud sisekihi auk võimaldab kross-luminesentsi tekke uuritud materjalis.



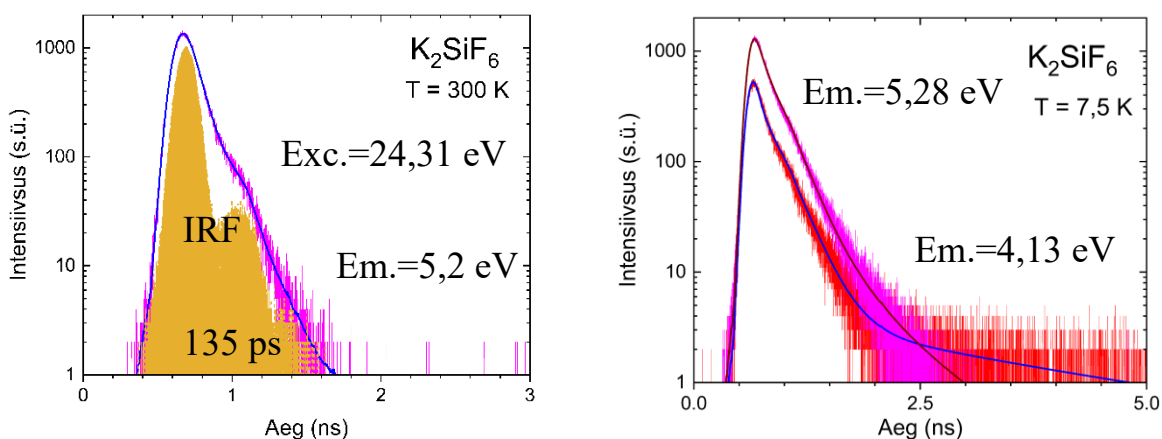
Joonis 15: (a) K_2SiF_6 TI ergastusspektrid kiirgusribadele 2,53 ja 5,17 eV, mõõdetud 302 K. (b) K_2SiF_6 TI ergastusspektrid kiirgusribade 2,53, 4,13 ja 5,28 eV jaoks, mõõdetud temperatuuril 7,5 K. Mõõtmised on sooritatud P66 kiirekanalil Hamburgis PETRA III kogujaringil.

Võrdluseks on toodud (joonis 16) NSF-i ergastusspektrid 2,57 (oranžid sümbolid) 2,88 (punased sümbolid) ja 4,59 eV (sinised sümbolid) kiirguste jaoks. Erinevalt KSF-i pulbrist puuduvad nendes ergastusspektrites läve sarnased intensiivsuse kasvud. 33,6 eV juures on selgelt eristuv miinimum 2,88 ja 4,59 eV kiirguste ergastusspektris $T=7,4$ K. Analoogselt on see miinimum seotud Na^+ 2p3s katiooneksitoni tekkimisega, nagu on näidatud NaCl kristallide uuringus [35]. Ka AFLOW NSF-i elektronseisundite tihedus (joonis 3) osutab asjaolule, et Na 2p seisundid asuvad 19 eV kaugusel valentsitsooni laest. Seega kross-luminesentsi teke on välistatud, sest keelutsooni laius on hinnatud selles töös ~11 eV. Seega toimub Auger lagunemine ja emiteerub elektron nagu enamikes laia keelutsooniga materjalides.



Joonis 16: Na_2SiF_6 ergastusspektrid kiirgusribadele 2,57 eV, mõõdetud temperatuuril 297 K ning 2,88 ja 4,59 eV mõõdetud temperatuuril 7,4 K, kasutades ergastuseks footoneid energiavahemikus 15 – 40 eV. Mõõtmised on sooritatud P66 kiirekanalil Hamburgis PETRA III kogujaringil.

Selleks, et selgitada detekteeritud kiirguste päritolu viidi läbi nende kiirgusribade kustumiskineetikate mõõtmised, mis on esitatud joonisel 17. Joonisel 17 (a) on KSF-i pulbri kustumiskineetika 5,2 eV kiirgusriba jaoks, mis on mõõdetud temperatuuril 300 K ja ergastatud 24,31 eV footonitega. Samuti on joonisel välja toodud ka elektroonika ajalise koste funktsioon (IRF, ingl. k *instrumental response function*). MCP-PMT ja IRF omab väärtust 135 ps (FWHM). IRF omab iseärasust, täiendavat madala intensiivsusega maksimumi 1,1 ns juures. Rakendades seda IRF-i kustumiskõverate sobitamisel dekonvolutsiooni meetodil on näha, et mõõdetud



Joonis 17: (a) K_2SiF_6 kustumiskineetika kiirusriba 5,2 eV, mõõdetud temperatuuril 300 K ergastades 24,31 eV footonitega. (b) K_2SiF_6 kustumiskineetika kiirusribadele 4,13 ja 5,28 eV, mõõdetud temperatuuril 7,5 K ergastades 24,31 eV footonitega. Mõõtmised on sooritatud P66 kiirekanalil Hamburgis PETRA III kogujaringil.

kustumiskineetikad on hästi lähendatavad. MCP-PMT detektorist tingitud iseärasus 1,1 ns juures on sobitatud joonel korrektselt näha. Sobitamise tulemused on näidatud joontega joonisel 17 temperatuuridel 300 (a) ja 8 K (b). Graafikul esitatud kustumiskõverad on keerulised, ning neid ei ole võimalik kirjeldada ühe eksponendiga, vaid need on mitmekomponendilised ehk mitme elueaga.

KSF-i kustumiskineetika analüüsil selgus, et kõik kolm kustumiskõverat 5,2, 5,28 ja 4,13 eV kiirusribade jaoks, on kõige paremini lähendatavad kolme eksponentfunktsiooniga ja saadud eluead ning nende suhtelised osakaalud on esitatud tabelis 2.

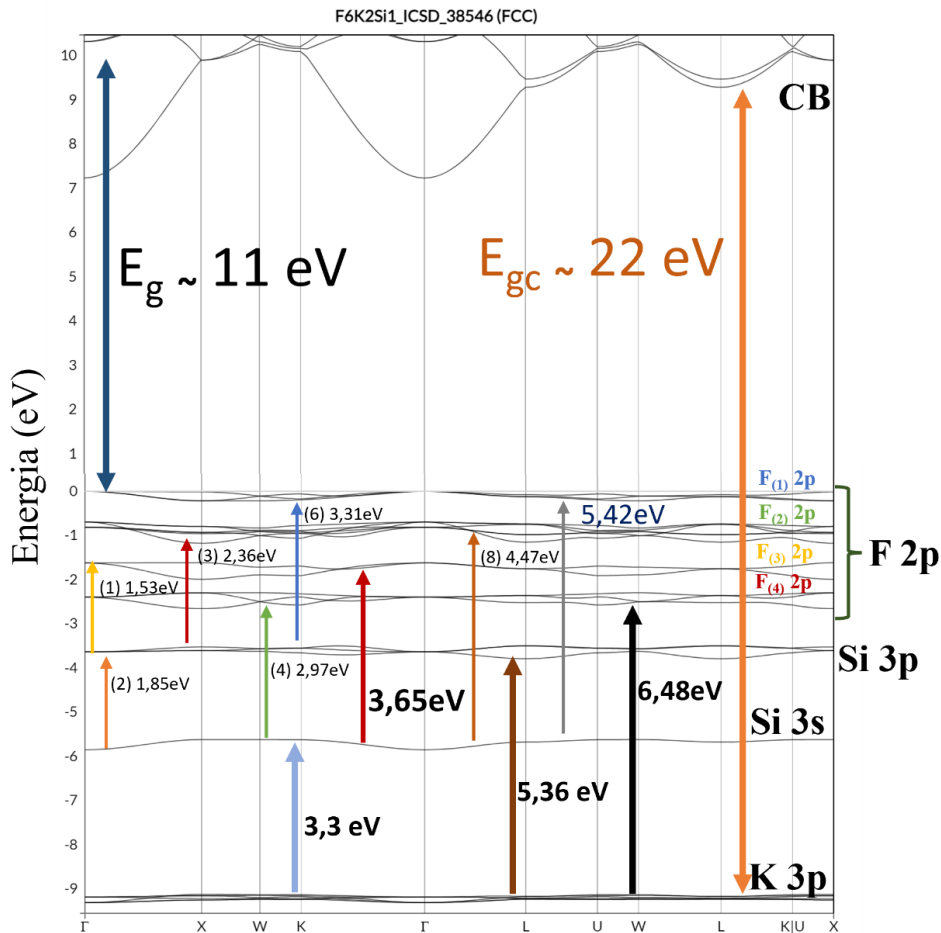
Tabel 2: K_2SiF_6 erinevate kiirguste kustumiskineetika komponendid temperatuuridel 300 K ja 8 K ergastades 24,31 eV footonitega. Näidatud on nende eluead ja protsentuaalne osakaal.

Kiirusriba / temperatuur	5,2 eV (300 K)	5,28 eV (8 K)	4,13 eV (8 K)
τ_1 eluiga / suhteline osakaal	6 ps / 18 %	9 ps / 16,6 %	12 ps / 21,8 %
τ_2 eluiga / suhteline osakaal	83 ps / 81,4 %	182 ps / 76,4 %	207 ps / 71 %
τ_3 eluiga / suhteline osakaal	612 ps / 0,6 %	568 ps / 7 %	2,52 ns / 6,2 %

Kiire MCP PMT detektori ja kogu detekteerimissüsteemi ajaline lahusus (IRF) on 135 ps. Seega eluiga $\tau_1 \sim 10$ ps on matemaatiline lahend. Samas on selle osakaal märkimisväärne ($>16\%$) ja ajateguri poolest sobiks see tsoonisisesele luminesentsile [16]. IBL-i eluiga on määratud elektron-foonon ja auk-foonon vastasmõjuga [15], [16]. Laengukandjate hajumiskiirus foononitel määrab IBL-i eluea antud materjalis ja see võib olla erinev elektron-IBL ja auk-IBL kiirguste jaoks. Komponentide τ_2 mõnesaja pikosekundilised eluead on eksperimentaalselt määratavad ning samuti annavad need suurima panuse kogu eluikka ($> 70\%$). Samas joonisel 17 (a) toodud KSF-i 5,2 eV kiirgusriba kustumiskõvera lähendus on ka väga hea ja seal on leitud kõige lühem τ_2 komponent kestusega 83 ps temperatuuril 300 K. Analoogne tulemus on saadud PCL-i uuringu käigus töös, kus KSF-i ergastati 55 ps kestusega 100 keV elektronimpulssidega [6]. Seal leiti, et KSF kiirgab toetemperatuuril nii 4.15 ja 5.25 eV ribas ning mõlemad kiirguste eluead on lähendatavad komponentidega 80 ps ja 230 ps. See tulemus on osaliselt sarnane käesolevas töös saadud väärtustele ergastamisel VUV footonitega. P. Lecoq *et al.* on käsitlenud tsoonisisesel luminesentsi võimalikku pikenedust mõnest ps kuni kümnete pikosekunditeni kui aine elektronseisundite tsoonistruktuuris on keelatud pilud või muud iseärasused [15]. KSF-i hübridiseerinud valentsitsooni DOS (joonis 2) aga omab sellist elektronseisundite struktuuri ja seepärast võib kõige kiiremat komponenti seostada IBL. Teisalt IBL ega ka CL eluead ei peaks sõltuma temperatuurist [11], [13] ja madalal temperatuuril τ_2 oma ~ 200 ps kustumisajaga on seostatav CL komponendiga, mida on nähtud ka teistes ternaarsetes K_2GeF_6 ja $BaGeF_6$ pulbrites [34], [36]. Pikem $\tau_2 \sim 600$ ps eluiga on tüüpiline CL [11], [13], samas selle osakaal on suhteliselt väike (0,6 – 7%). Seega foononid mängivad olulist rolli elektronergastuste, milleks on elektronid juhtivustsoonis ja augud valentsitsoonis, relaksatsioonil. Samas nende maksimaalne energia KSF-s on ainult 81 meV (tabel 1). On teada, et mitmefoononilised protsessid laengukandjate relaksatsioonil (ergastatud seisundite vaheliste energeetiliste vahede ületamisel) on tõenäolised kuni need on seotud 5 foononi osalemisega. Seega energiapilud, mida laengukandjatel on võimalik foononite abil ületada küünivad kuni 400 meV. KSF valentsitsooni alamsoonide vahel on need protsessid vähetõenäolised, sest nende energeetilised vahekaugused on suurusjärgus 1 eV (joonis 2). Selleks et nendest protsessidest täpsemalt aru saada, on vajalik viia läbi kustumiskineetika uuringud veelgi parema ajalise lahutusega, mida näiteks võimaldab FemtoMAXi kiirekanal (IRF ~ 30 ps) Lundis [27].

K_2SiF_6 asetleidvate ülikiirete luminesentsnähtuste interpretatsioon

Eelnev eksperimentaalne uurimistöö on tekitanud märkimisväärse koguse erinevaid spektreid ja luminesentsi kustumiskõveraaid. Selle alusel on võimalik kokku panna esialgne mudel kuidas elektronergastuste relaksatsioon aset leiab, eelkõige KSF näitel. AFLOW andmebaasist oli võimalik leida KSF tsoonstruktuuri arvutustulemus, mis on toodud joonisel 18. Tihedusfunktsionaali teooria (DFT) arvutused alahindavad ergastatud seisundite energetilist kaugust valentsitsoonist ehk E_g väärtust. Samas täidetud elektronseisundid (valentsitsoon ja välimised sisekihid) on enamasti korrektselt kirjeldatud, ning selle alusel saab luminesentsinähtusi analüüsida. Mõõdetud ergastusspektritrest on võimalik hinnata keelutsooni laius $E_g \sim 11$ eV (joonis 12 (b)) ja katioon keelutsooni laius $E_{gc} \sim 22$ eV (joonis 15). Need on tähistatud ka noolte ja vastava kirjega joonisel 18.

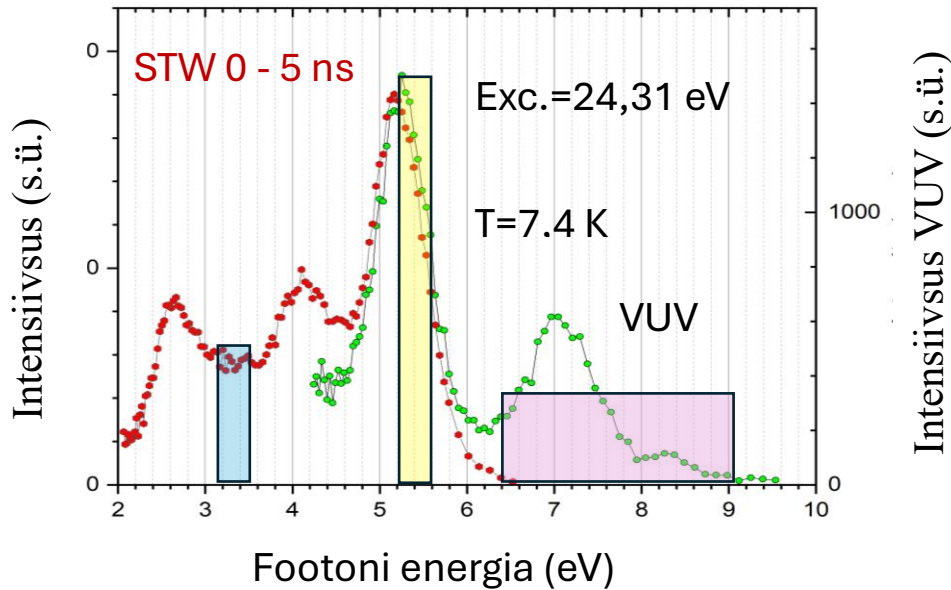


Joonis 18: K_2SiF_6 arvutatud elektronseisundite tihedus AFLOW andmebaasist. Nooled kujutavad võimalike kiirguslike üleminekuid koos minimaalsete footoni energiatega. Samuti on tähistatud seisundite kuulumus ühele või teisele koostiselemendile koos elektronikihi tähistusega. Energiate vahed on arvutatud joonisel 2 toodud arvulistele väärtustele alusel. Samad arvutusikud andmed on selle joonise graafilise esituse aluseks.

Analüüsi on mõistlik alustada kross-luminestsentsi üleminekutega, mille tekkeks on vajalik K 3p sisekihi augu tekitamine elektroni ergastamisega vähemalt 22 eV footonite poolt. Kõige lühilainelisem kiirgusriba on määratud $K\ 3p \rightarrow F_{(4)}\ 2p$, mille minimaalne ülemineku energia on 6,48 eV. Võimalikud on ka üleminekud valentsitsoonilaest $F_{(1)}\ 2p$, mille kauguseks on valentsitsooni laius ehk 2,6 eV (joonis 2). Need on kujutatud kastidega joonisel 19, kus on toodud KSF kiirgusspekter ajaaknas 0 - 5 ns temperatuuril 7,5 K. Nagu joonisel 19 on näha kattub see parempoolne kast piisava täpsusega TI kiirgusspektriga VUV piirkonnas 6,2 – 9 eV, mis on mõõdetud P66 kiirekanalil. Järgmised CL üleminekud $K\ 3p \rightarrow Si\ 3p$ ja $K\ 3p \rightarrow Si\ 3s$ leiavad aset minimaalsete energiatega (esimene energiaväärtus) ning riba laiusega (+ teine energiaväärtus) 5,36 + 0,27 ja 3,3 + 0,21 eV AFLOW andmetel. Esimene CL kiirgusriba neist sobitub teatud määral leitud kiirgusribaga maksimumiga 5,2 eV ning ka teise jaoks on olemas kiirgus, mis küll selget spektraalriba ei moodusta. Pigem on miinimum kahe kõrval asuva kiirgusriba vahel maksimumidega 4,1 ja 2,6 eV.

Järgmine oluline kiirgusriba, mis registreeriti 4,13 eV ei oma joonise 18 põhjal lihtsat selgitust. Kõige parem kandidaat on üleminek on $Si\ 3s \rightarrow F_{(3)}\ 2p$ vahel, mille minimaalne energia vahe on 3,65 eV, millele lisandub $F_{(3)}\ 2p$ alamtsooni laius 0,37 eV ehk teooria alusel kiirgusriba ulatub kuni 4,02 eV. See ei ole päris heas kooskõlas mõõdetud kiirgusspektriga. Sellegi poolest ergastub see kiirgus efektiivselt alates 22 eV, mis vastab K 3p sisekihi aukude tekkimisele. Viimane asjaolu viitab sellele, et K 3p aukude täitumisel Si 3s seisundist pärinevate elektronidega tekitab kiirguse 3,3 + 0,21 eV, mis on ka leitud (joonis 19). Kui nüüd relaksatsiooni tulemusena K 3p kihis tekkinud auk liikus Si 3s elektronikihti, siis vähemalt hüpoteetiliselt on võimalik $Si\ 3s \rightarrow F_{(3)}\ 2p$ augu üleminek valentsitsooni.

Veelgi keerulisem on positsioneerida energeetiliselt tsoonisisese luminestsentsi üleminekuid kiirgusspektris. Vastavalt tsoonistruktuuri skeemile (joonis 18) katab hübriidiseerunud valentsitsoon, mis koosneb F 2p, Si 3p ja 3s seisunditest, energiavahemikus 0 kuni 6 eV. Võimalikud IBL kiirguslike üleminekute energiad asuvad vahemikus 0,9 kuni 5,4 eV ehk kogu aeglahutusega kiirgusspektri ulatuses joonisel 19. Seepärast detailne analüüs praeguste eksperimentaalandmete baasil ei ole usaldusväärne ja vajab täiendavaid uuringuid. Küll aga



Joonis 19: K_2SiF_6 aeglahutusega kiirgusspektrid mõõdetud temperatuuril 7,4 K kasutades ergastuseks 24,31 eV footoneid, mis on registreeritud ajaaknas 0 – 5 ns. VUV spekter on mõõdetud TI spektrina ilma ajalise lahutusega P66 kiirekanalil. Kastid kujutavad kross-luminesentsi kiirgusribasid, mille ulatus on hinnatud AFLOW tsoonstruktuuri arvutuste alusel (joonis 2 ja 18). Kolm erivärvilist kasti kujutavad kross-luminesentsi üleminekuid $K3p \rightarrow F 2p$, $K 3p \rightarrow Si 3p$ ja $K 3p \rightarrow Si 3s$.

kinnitab see kaudselt luminesentsi kustumiskineetika uurimise käigus saadud tulemusi (tabel 2), et IBL võib anda märkimisväärse panuse ülikiire luminesentsi tekkesse.

Aeglated iselõksustunud eksitonide omakiirgused K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 pulbrites

Lisaks ülikiirele CL-ile ja IBL-ile leiti nii KSF-i kui NSF-i pulbrites ka iselõksustunud eksitonide luminesentskiirgust madalatel temperatuuridel. Selle spektraalse asukoha identifitseerimine ei ole samuti lihtne ülesanne, sest mõõdetud kiirgusspektrid on ka ilma ajalise lahutusega piisavalt keerulised ja ülekattuvate kiirgusribade rohked (joonised 7, 8, 11, 12). Temperatuurisõltuvuse ja PCL-i uuringud toatemperatuuril KSF-il ja NSF-il välistavad esimeses lähenduses kiirgusriba maksimumiga 2,5 eV juures, sest nende intensiivsus pigem suureneb temperatuuri tõusuga. See ei ole tüüpiline STE kiirgusele, mis enamasti kustub temperatuuri tõustes laiakeelutsooniga materjalides. Hetke tööhüpoteesiks on, et pikema elueaga laiaribalised UV kiirgused ~5 ja ~4,5 eV on põhjustatud STE-i kiirguslikust lagunemisest KSF-i ja NSF-i pulbrites. Need kiirgusribad kattuvad ülikiire CL-i ja IBL-ga. Selle hüpoteesi kasuks räägib ka asjaolu, et mõlema kiirguse ergastusspektrites $T=7,5$ K on identifitseeritud eksiton neeldumisele viitav ergastusriba maksimumiga 9,6 ja 9,9 eV.

Kokkuvõte

Antud magistritöös on läbiviidud mahukad K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 elektronstruktuuri ning elektronergastuste relaksatsiooni uuringud, kasutades nii ajas integreeritud kui ka aeglahutusega luminesentspektroskoopiat. Saadud katoodluminesentsi ja selektiivse fotoluminesentsi, VUV ergastusel, tulemuste alusel on leitud ülikiire temperatuurist sõltumatu tsoonisisene luminesents ja kross-luminesents KSF-i pulbrites. Selle tekkimise aluseks on hübridiseerunud seisunditega valentsitsoon, mis koosneb F 2p, K 3s ja 3p seisunditest võimaldades rikkaliku spektriga kiirusribade teket. IBL-i eluiga on hinnatud väga lühiseks - kümnekond kuni paarsada pikosekundit. CL-i eluiga on suurusjärgus ~ 600 ps (vaata tabel 2). Kross-luminesentsi tekke põhjuseks on sobiva energeetilise asukohaga K 3p sisekiht, mis asub ~ 9 eV kaugusel valentsitsooni laest vastavalt DFT arvutuste tulemusele. See on väiksem energeetiline vahekaugus kui määratud E_g väärtus ~ 11 eV ja seepärast on eelistatud elektronid F 2p valentsitsoonist, mis täidavad K 3p sisekihis tekkinud augud. E_{gc} väärtuseks on määratud 22 eV, mis on heas kooskõlas teiste K sisaldavate ühendite vastavate väärtusega. Na_2SiF_6 ühendi keelutsooni laiuseks hinnati $E_g \sim 11$ eV ja Na^+ 2p3s katiooneksitoni tekkeks vajalik energia on 33,6 eV. Kõik need väärtused aitavad täpsustada ja kinnitada DFT arvutuste tulemusi, mis on saadaval AFOW andmebaasis.

Kuigi Na_2SiF_6 hübridiseerunud valentsitsooni struktuur on analoogne K_2SiF_6 elektronseisunditega, siis läbiviidud uuringud ei näidanud, et ülikiire CL-i ega IBL-i olemasolu selles fluoriidis. Seda võib selgitada asjaoluga, et NSF on väga hea kiirgur ja tema teised oma- ja lisandikiirgused on väga tugevad. Seega STE-i kiirusriba maksimumiga 4,5 eV tõenäoliselt varjutab nõrgad ülikiired kiirgused. Samas KSF-i puhul, kus STE-i kiirusriba maksimum on samuti UV piirkonnas energial 5 eV, leiti ülikiire luminesentsi olemasolu. Selle uuringu põhjal jäävad vastamata küsimusteks IBL-i väga tugev intensiivsus ja lühikene eluiga KSF-i pulbrites, ning selleks tuleks läbi viia uuringud parema ajalise lahutusega näiteks FemtoMAX-i kiirekanalil. Antud töös saadud tulemused on oluliselt heitnud valgust elektronergastuste relaksatsioonidele, mis viivad ülikiirete kiirguste tekkeni KSF-i pulbris. Neid oleks võimalik kasutada meditsiinilises kuvamises nagu TOF-PET ja samuti ka teistes rakendustes, kus on vaja väikeses ajavahemikus märgatav hulk footoneid detekteerida, nagu tuleviku kalorimeetria, mis leiab rakendust uutes kavandatavates kõrge energiaga osakeste põrgutites CERN-is.

Kirjanduse loetelu

- [1] P. Lecoq *et al.*, „Lead tungstate (PbWO₄) scintillators for LHC EM calorimetry“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, kd 365, nr 2, lk 291–298, nov 1995, doi: 10.1016/0168-9002(95)00589-7.
- [2] C. Dujardin, „Inorganic scintillating materials“, *Opt. Photonique*, 2018, doi: 10.51257/a-v1-e6347.
- [3] G. Blasse, „Scintillator materials“, *Chem. Mater.*, kd 6, nr 9, lk 1465–1475, sept 1994, doi: 10.1021/cm00045a002.
- [4] M. Itoh ja T. Katagiri, „Intrinsic Luminescence from Self-Trapped Excitons in Bi₄Ge₃O₁₂ and Bi₁₂GeO₂₀: Decay Kinetics and Multiplication of Electronic Excitations“, *J. Phys. Soc. Jpn.*, kd 79, nr 7, lk 074717, juuli 2010, doi: 10.1143/JPSJ.79.074717.
- [5] V. V. Vistovskyy *et al.*, „Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF₂ nanoparticles“, *Journal of Applied Physics*, kd 114, nr 19, lk 194306, nov 2013, doi: 10.1063/1.4831953.
- [6] J. Saaring, E. Feldbach, V. Nagirnyi, S. Omelkov, A. Vanetsev, ja M. Kirm, „Ultrafast Radiative Relaxation Processes in Multication Cross-Luminescence Materials“, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, kd 67, nr 6, lk 1009–1013, juuni 2020, doi: 10.1109/TNS.2020.2974071.
- [7] G. B. Nair ja S. J. Dhoble, „1 - Introduction to luminescence“, *The Fundamentals and Applications of Light-Emitting Diodes*, G. B. Nair ja S. J. Dhoble, Toim, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. , Woodhead Publishing, 2021, lk 3–33. doi: 10.1016/B978-0-12-819605-2.00001-X.
- [8] M. Nikl, „Wide Band Gap Scintillation Materials: Progress in the Technology and Material Understanding“, *physica status solidi (a)*, kd 178, nr 2, lk 595–620, 2000, doi: 10.1002/1521-396X(200004)178:2<595::AID-PSSA595>3.0.CO;2-X.
- [9] P. Lecoq, A. Gektin, ja M. Korzhik, „Scintillation Mechanisms in Inorganic Scintillators“, *Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering*, P. Lecoq, A. Gektin, ja M. Korzhik, Toim, Cham: Springer International Publishing, 2017, lk 125–174. doi: 10.1007/978-3-319-45522-8_4.
- [10] C. Dujardin, A. Bessière, A.-L. Bulin, F. Chaput, ja B. Mahler, „Inorganic Nanoscintillators: Current Trends and Future Perspectives“, *Advanced Optical Materials*, kd 13, nr 12, lk 2402739, 2025, doi: 10.1002/adom.202402739.
- [11] V. Khanin, I. Venevtsev, ja P. Rodnyi, „Recent advances in the study of core-valence luminescence (cross luminescence). Review“, *Optical Materials*, kd 136, lk 113399, veebr 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2022.113399.

- [12] N. N. Ershov, N. G. Zakharov, ja P. A. Rodnyi, „Spectral-kinetic study of the intrinsic-luminescence characteristics of a fluorite-type crystal“, *Optics and Spectroscopy*, kd 53, lk 51–54, juuli 1982.
- [13] V. N. Makhov, „Vacuum ultraviolet luminescence of wide band-gap solids studied using time-resolved spectroscopy with synchrotron radiation“, *Phys. Scr.*, kd 89, nr 4, lk 044010, veebr 2014, doi: 10.1088/0031-8949/89/04/044010.
- [14] P. Dorenbos, R. Visser, J. Andriessen, C. W. E. Eijk, J. Valbis, ja N. Khaidukov, „Scintillation properties of possible cross-luminescence materials“, *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, kd 21, lk 101–103, jaan 1993, doi: 10.1016/1359-0189(93)90052-B.
- [15] P. Lecoq, M. Korzhik, ja A. Vasiliev, „Can Transient Phenomena Help Improving Time Resolution in Scintillators?“, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, kd 61, nr 1, lk 229–234, veebr 2014, doi: 10.1109/TNS.2013.2282232.
- [16] D. I. Vaisburd ja S. V. Kharitonova, „Two types of fundamental luminescence of ionization-passive electrons and holes in optical dielectrics—Intraband-electron and interband-hole luminescence (theoretical calculation and comparison with experiment)“, *Russ Phys J*, kd 40, nr 11, lk 1037–1060, nov 1997, doi: 10.1007/BF02508940.
- [17] S. I. Omelkov, V. Nagirnyi, A. N. Vasil'ev, ja M. Kirm, „New features of hot intraband luminescence for fast timing“, *Journal of Luminescence*, kd 176, lk 309–317, aug 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.03.039.
- [18] M. G. Brik ja A. M. Srivastava, „Ab Initio Studies of the Structural, Electronic, and Optical Properties of K_2SiF_6 Single Crystals at Ambient and Elevated Hydrostatic Pressure“, *J. Electrochem. Soc.*, kd 159, nr 6, lk J212, apr 2012, doi: 10.1149/2.071206jes.
- [19] „Materials Page - F6K2Si1 (A6B2C_cF36_225_e_c_a)“. Vaadatud: 2. aprill 2025. [Online]. Available at: <https://afloplib.duke.edu/search/ui/material/?id=aflow:208b0ea9ba6f588c>
- [20] L. L. Rusevich *et al.*, „First-Principles Linear Combination of Atomic Orbitals Calculations of K_2SiF_6 Crystal: Structural, Electronic, Elastic, Vibrational and Dielectric Properties“, *Materials*, kd 17, nr 19, Art. nr 19, jaan 2024, doi: 10.3390/ma17194865.
- [21] W. Zhang, Q. Jing, Y. Fang, ja Z. Chen, „Synthesis, Structure, and Properties of Nonlinear Optical Crystal Na_2SiF_6 “, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, kd 643, nr 22, lk 1739–1743, 2017, doi: 10.1002/zaac.201700322.
- [22] „Materials Page - F18Na6Si3 (A6B2C_hP27_150_3g_ef_ad)“. Vaadatud: 2. aprill 2025. [Online]. Available at: <https://afloplib.duke.edu/search/ui/material/?id=aflow:5145538f3f62663b>
- [23] G. Keresztury, „Raman Spectroscopy: Theory“, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 1. tr, J. M. Chalmers ja P. R. Griffiths, Toim, Wiley, 2001. doi: 10.1002/0470027320.s0109.
- [24] L. Ozawa ja M. Itoh, „Cathode Ray Tube Phosphors“, *Chem. Rev.*, kd 103, nr 10, lk 3835–3856, okt 2003, doi: 10.1021/cr0203490.

- [25] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, ja H. C. Pollock, „Radiation from Electrons in a Synchrotron“, *Phys. Rev.*, kd 71, nr 11, lk 829–830, juuni 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.829.5.
- [26] E. Mitchell, P. Kuhn, ja E. Garman, „Demystifying the synchrotron trip: a first time user’s guide“, *Structure*, kd 7, nr 5, lk R111–R121, mai 1999, doi: 10.1016/S0969-2126(99)80063-X.
- [27] S. I. Omelkov *et al.*, „Recent advances in time-resolved luminescence spectroscopy at MAX IV and PETRA III storage rings“, *J. Phys.: Conf. Ser.*, kd 2380, nr 1, lk 012135, dets 2022, doi: 10.1088/1742-6596/2380/1/012135.
- [28] „P66 Time-resolved luminescence spectroscopy“. Vaadatud: 9. aprill 2025. [Online]. Available at: https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p66_superlumi/index_eng.html
- [29] „FinEstBeAMS“, MAX IV. Vaadatud: 9. aprill 2025. [Online]. Available at: <https://www.maxiv.lu.se/beamlines-accelerators/beamlines/finestbeams/>
- [30] V. Pankratov *et al.*, „Progress in development of a new luminescence setup at the FinEstBeAMS beamline of the MAX IV laboratory“, *Radiation Measurements*, kd 121, lk 91–98, veebr 2019, doi: 10.1016/j.radmeas.2018.12.011.
- [31] E. Feldbach, E. Töldsepp, M. Kirm, A. Lushchik, K. Mizohata, ja J. Räisänen, „Radiation resistance diagnostics of wide-gap optical materials“, *Optical Materials*, kd 55, lk 164–167, mai 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.03.008.
- [32] A. Lazarowska, S. Mahlik, M. Grinberg, C. C. Lin, ja R.-S. Liu, „Pressure effect on the zero-phonon line emission of Mn⁴⁺ in K₂SiF₆“, *The Journal of Chemical Physics*, kd 143, nr 13, lk 134704, okt 2015, doi: 10.1063/1.4932181.
- [33] S. F. Parker, K. P. J. Williams, T. Smith, A. J. Ramirez-Cuesta, ja L. L. Daemen, „Vibrational Spectroscopy of Hexahalo Complexes“, *Inorg. Chem.*, kd 61, nr 15, lk 5844–5854, apr 2022, doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c00125.
- [34] J. Saaring *et al.*, „Relaxation of electronic excitations in K₂GeF₆ studied by means of time-resolved luminescence spectroscopy under VUV and pulsed electron beam excitation“, *Journal of Alloys and Compounds*, kd 883, lk 160916, nov 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160916.
- [35] E. Feldbach, M. Kirm, A. Lushchik, C. Lushchik, ja I. Martinson, „Excitonic and electron-hole processes in NaCl and NaCl:Ag crystals under conditions of multiplication of electronic excitations“, *J. Phys.: Condens. Matter*, kd 12, nr 9, lk 1991–2005, märts 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/9/304.
- [36] J. Saaring *et al.*, „Time-resolved luminescence spectroscopy of ultrafast emissions in BaGeF₆“, *Journal of Luminescence*, kd 244, lk 118729, apr 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.118729.

Tänuavaldused

Soovin südamest tänada kõiki, kes on mind selle töö valmimise jooksul toetanud ja aidanud.

Eriti suur tänu kuulub Eduard Feldbachile, kelle rahulik meel ja pühendumus võimaldasid mul süvitsi mõista katoodluminesentsi eksperimentaalmeetodite hingeelu.

Täna siiralt Irina Kudrjajtsevat, Sergey Omelkovi, kes on loonud suurepärase impulss katoodluminesentsi seadme ja tarkvara saadud andmete töötlemiseks ja nende panuse eest tulemuste saavutamisel. Vitali Nagirnõid ja Ivo Rometit sünkrotronuuringute kavandamise ja läbi viimise eest P66 ja FinEstBeAMSi kiirekanalitel. See andis võimaluse kasutada nende varasemat panust ülikiirete stsintillaatorite uuringutesse, meeskonna töös saaduid andmeid, millele oma töös sain tugineda, kui ka toetava töökeskkonna eest. Lisaks olen Ivo Rometile tänulik pideva nõu, tehniliste teadmiste jagamise ja julgustavate sõnade eest, mis olid selle tööprotsessi jooksul suureks toeks.

Väljaspool oma laborit soovin tänada ka Leonid Dolgovi Laserspektroskoopia laborist, kelle juhendamisel õppisin Raman-spektrite mõõtmist ja analüüsi.

Olen sügavalt tänulik professor Marco Kirmile tema tööka ja pühendunud juhendamise eest. Teie abi, nõuanded ja selgitused olid selle töö valmimise juures hindamatu väärtusega. Tean, et koostöö minuga ei olnud alati lihtne, kuid ometi olite te alati toetav ja valmis kõike kannatlikult uuesti selgitama.

Soovin erilist tänu avaldada oma emale, kes on mind alati toetanud ja minu jaoks olemas olnud. Ilma sinu toetuseta ei oleks ma täna see, kes ma olen. Aitäh sulle!

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Henri Herm,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Ülikiirete stsintillaatorite K_2SiF_6 ja Na_2SiF_6 luminesentsspektroskoopilised uuringud“, mille juhendaja on Prof. Marco Kirm, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
3. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Henri Herm

21.05.2025