

**TARTU ÜLIKOOL**  
**LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND**  
**Füüsika Instituut**

**Ülikiire stsintillaatori  $K_2GeF_6$  monokristallide  
luminesentspektroskoopilised uuringud**

Simon Drögin

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Füüsika

Juhendaja:  
Marco Kirm, PhD

Tartu 2023

## Infoleht / Abstract

### Ülikiire stsintillaatori $K_2GeF_6$ monokristallide luminesentspektroskoopilised uuringud

Bakalaurusetöö raames uuriti esmakordselt  $K_2GeF_6$  monokristalli luminesentsomadusi kasutades mitmeid erinevaid ja üksteist täiendavaid spektroskoopilisi meetodeid. Katoodluminesentsi uuringud temperatuuri vahemikus  $T = 7 - 300$  K näitasid intensiivset kiirgust maksimumiga 2,2 eV, mida seostati iselöksustunud eksitonide kiirgusliku lagunemisega. Vahemikus 2 - 6 eV oli näha mitmeid lühema elueaga kross-luminesentsi ja tsooni-sisese luminesentsi kiirgusribasid, mida saab siduda kiirguslike üleminekutega välimise sisekihi K 3p ning valentsitsooni alamtsoonide Ge 4s, 4p ja F 2p elektronseisundite vahel. Neid üleminekuid analüüsiti võttes arvesse AFLOW andmebaasis toodud  $K_2GeF_6$  elektronseisundite tsoonistruktuuri arvutusi. Esmapäriselt VUV piirkonnas mõõdetud  $K_2GeF_6$  monokristalli peegeldusspekter aitas täpsustada uuritava aine keelutsooni väärtust, milleks osutus 11,4 eV. VUV ergastusel leitud kiirgusspektrid on heas kooskõlas katoodluminesentsi tulemustega ning kinnitasid nende interpretatsiooni. Ülilühikese ( $< 200$  ps elueaga) kiirguste valgussaagise uuring toatemperatuuril näitas, et  $K_2GeF_6$  monokristalli valgussaagis on suurem kui vastaval pulbril ning sõltuvalt piirtingimustest võib selle väärtus ulatuda kuni 64 ph/MeV-ni. Veelgi paremate luminesentsomadustega kristallide arendamine võib avada neile rakendusperspektiivi kasutada neid kiirete protsesside detekteerimisel stardisignaali andjana lennuaja spektroskoopia detektorsüsteemides.

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

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

### Luminescence spectroscopic studies of ultrafast scintillator $K_2GeF_6$ single crystals

The luminescence properties of  $K_2GeF_6$  single crystal were studied using different spectroscopic methods. Pulsed cathodoluminescence studies in the temperature range  $T = 7 - 300$  K revealed an intense emission peak at 2.2 eV, which is related to the radiative decay of self-trapped excitons. Different cross-luminescence and intraband luminescence transitions between the outermost core band K 3p states and the Ge 4s, 4p and F 2p valence states were identified in the 2 - 6 eV spectral range. The above-mentioned transitions were analysed using  $K_2GeF_6$

band structure calculations, which are publicly available in the AFLOW database. The reflectivity spectra of  $K_2GeF_6$  single crystal in the VUV region helped determine the energy gap width of 11.4 eV more accurately than from the studies of powder samples. The light yield of ultrafast emissions (decay time  $< 200$  ps) at room temperature for the  $K_2GeF_6$  single crystal turned out to be greater than for the respective powder and depending on the boundary conditions can be as high as 64 ph/MeV. The development of crystals with the improved luminescence properties can open up an application perspective as time taggers for the detection of fast processes in time-of-flight based detector systems in spectroscopy.

**Keywords:** scintillation, spectroscopy, optics, luminescence, intrinsic emissions, VUV spectral range

**CERCS:** P260 Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy; T151 Optical materials

# Sisukord

<b>Kasutatud lühendid</b> .....	5
<b>Sissejuhatus</b> .....	6
<b>Kirjanduse ülevaade</b> .....	8
<b>Kross-luminesents</b> .....	14
<b>Tsooni-sisene luminesents</b> .....	14
<b>Vaba ja iselõksustunud eksitoni luminesents</b> .....	15
<b>Ekspimentaalsed seadmed ja meetodid</b> .....	18
<b>Katoodluminesentsi seade</b> .....	18
<b>Ülikiire luminesentsi valgussaagise mõõtmise meetodika</b> .....	20
<b>Fotoluminesentsi eksperiment VUV ergastusel P66 kiirekanalil DESY Photon Science uurimiskeskuses</b> .....	21
<b>Andmetöötlus</b> .....	24
<b>Tulemused ja arutelu</b> .....	25
<b>Katoodluminesentsi uuringud 100 keV elektronimpulssidega ergastamisel</b> .....	25
<b>K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> monokristalli uuringud VUV kiirgusega</b> .....	28
<b>Valgussaagise uuringud K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> monokristallis</b> .....	35
<b>Kokkuvõte</b> .....	38
<b>Kasutatud kirjandus</b> .....	39

## Kasutatud lühendid

a.u. – suhtelised ühikud (*arbitrary units*)

CL – krossluminesents (*cross-luminescence*)

DOS – elektronseisundite tihedus (*density of states*)

FWHM – täislaius poolel kõrgusel (*full-width at half-maximum*)

IBL – tsooni-sisene luminesents (*intraband luminescence*)

IFL – Ioonkristallide füüsika labor

IRF – ajalise koste funktsioon (*instrumental response function*)

MCP –PMT – mikrokanal plaat foto(elektron)kordisti (*microchannel plate photomultiplier tube*)

NIR – lähiinfrapuna (*near-infrared*)

PCL – impulss katoodluminesents (*pulsed cathodluminescence*)

STE – iselöksustunud eksiton (*self-trapped exciton*)

TOF-PET – lennuaja positron emissioon tomograafia (*time-of-flight positron emission tomography*)

UV - ultraviolet

vis - nähtav valgus (*visible*)

VUV – vaakum-ultraviolet

## Sissejuhatus

Laia keelutsooniga materjale, mis muundavad suure energiaga lühilainelise kiirguse väiksema energiaga ja pikema lainepikkusega valguseks, uuritakse tänapäeva tehnoloogilisi vajadusi arvestades järjest rohkem. Kui materjali poolt emiteeritud pikema lainepikkusega kiirgus tekib kas selles neeldunud ioniseeriva kiirguse või osakestega interaktsiooni tulemusena, siis selliseid materjale nimetatakse stsintillaatoriteks. Selliste materjalide laialdase uurimise põhjuseks on stsintillaatorite märkimisväärne kasutus igapäevaelus. Näiteks lennujaamade turvavärvates, kus stsintillaatorid aitavad registreerida illegaalse radioaktiivse aine olemasolu. Kõrge energia füüsikas näiteks osakesete kiirendites, kus stsintillaatorid aitavad detekteerida kõrge energiaga osakeste kokkupõrgetel tekkivaid sekundaarosakesi [1]. Meditsiinis lennuaja positronemissioontomograafias (TOF-PET), mille abil saab lokaliseerida näiteks kasvaja asukohta. Patsienti sisestatakse glükoosiga segamini radioaktiivset ainet, mis läbib keha ning akumulereerub kasvaja kudedes, sest kasvaja tahab arenemiseks rohkem energiat kui terved kehakoed. Radioaktiivse lagunemise käigus tekib positron, mis annihileerub elektroniga kiirates vastassuunas kaks gammakiirguse footonit. TOF-PET detekteerib need footonid samaaegselt ja selle alusel on võimalik tuvastada kasvaja asukoht elusorganismis [2]. Stsintillaatoreid valitakse rakendusteks nende tähtsamate omaduste järgi. Nendeks on stsintillatsiooni valgussaagis, energeetiline lahusus, kustumisaeg, järelhelendus ja neeldunud ioniseeriva kiirguse pidurdusvõime [3]. Kustumisaeg on väga oluline parameeter just TOF-PET-s, sest gammakvantide lennuaja järgi on võimalik veelgi täpsemalt positroni ja elektroni annihileerumise asukoht määrata. Seda on parem teha kui stsintillaatori kiirguse kustumisaeg on hästi lühike.

Antud töö eesmärgiks on unikaalse monokristalli  $K_2GeF_6$  luminesentsomaduste esmakordne uurimine, võrdlus varasemate pulbrilisel proovil saadud tulemustega ja kristallilise  $K_2GeF_6$  potentsiaali välja selgitamine ülikiirete stsintillatsiooni rakenduste jaoks. Lisaks soovitakse välja selgitada kristalli erinevate omakiirguste päritolu, sest oodata on mitmete erinevate kiirguste esinemist. Nende hulka kuuluvad tsooni-sisene (ingl k *intraband*, IBL) ja kross-luminesents (ingl k *cross-luminescence*, CL), iselöksustunud eksitonide (ingl k *self-trapped exciton*, STE) kiirgus ning võimalikud defekt/lisanditsentrite kiirgused. Oluline on määrata nende omadusi iseloomustavad parameetrid ja välja selgitada ergastusmehhanismid kasutades

luminesentspektroskoopiat. Samuti on vajalik määrata  $K_2GeF_6$  kristalli ülikiirete kiirguste valgusaaugis, mis võiks olla parem kui pulbritel. See on oluline võimalike rakenduste jaoks.

Uurimistöo eesmärgi saavutamiseks, minu bakalaureusetöoks ja teadusartiklikuks vajalike andmete kogumiseks, viidi läbi  $K_2GeF_6$  kristalli uuringud katoodluminesentsi ja fotoluminesentsi eksperimentid Tartu Ülikooli füüsika instituudi Ioonkristallide füüsika laboris (IFL). Lühilainelise sünkrotronkiirgusega tehti katseid IFL uurimisrühma liikmete poolt Hamburgis DESY uurimiskeskuses P66 kiirekanalil. Uuritavad kristallid kasvatati filtreeritud ja küllastunud  $K_2GeF_6$  lahusest HF (40 % vesilahus) keskkonnas Dr. Alexander Vanetsevi poolt. Toatemperatuuril aset leidnud 20 päevase protsessi tulemusena kasvas hulk läbipaistvad heksagonaalseid sileda välispinnaga kristalle, millede läbimõõt ulatus mitme millimeetrini.

# Kirjanduse ülevaade

## Stsintillatsioon ja stsintillaatorid

Luminesents on nähtus, mille korral aine emiteerib elektromagnetkiirgust varasemalt selles neeldunud mittesoojusliku energia arvelt. Neeldunud energia viib elektronid kõrgemale energiatasemele ehk ergastatud seisundisse ja nende naasmisel madalamale energiatasemele leiab aset kiirguslik üleminek või kiirguslik relaxeerumine ning tekivad footonid. See tähendab, et footoni tekitamiseks peab aine neelama energiat ning vastavalt selle päritolule nimetatakse erinevaid luminesentsi tüüpe. Keemilise energia arvelt tekkivat luminesentsi kutsutakse kemoluminesentsiks, elektrienergia puhul elektroluminesentsiks, footonite neeldumise toimetel tekkivat kiirgust fotoluminesentsiks, kiirendatud elektronide voo toimetel tekib katoodluminesents jne. Stsintillatsioon on füüsikaline protsess, mille käigus neeldunud lühilaineliste ioniseeriva kiirguse footonite (nt röntgen- või gammakiirgus) või energeetiliste osakeste (elektronid, ioonid, neutronid, jt) energia konverteeritakse pikalaineliseks luminesentsiks, mis enamasti asub kas UV (ultraviolet) või nähtavas spektraalpiirkonnas [1]. Stsintillaator on materjal, mis kiirgab stsintillatsiooniprotsessi käigus footoneid ioniseeriva kiirguse toimetel.

Stsintillaatorid võivad olla nii gaasid, vedelikud kui ka tahkised. Viimased on kõige laiemalt rakendatud igapäevaelus, sest neid on lihtne ja praktiline kasutada ioniseeriva kiirguse detektorina. Peamiselt kasutatakse kahte levinud viisi kuidas detekteerida ioniseerivat kiirgust tahkete stsintillaatorite abil. Esiteks on olemas otsene detekteerimine, mille korral kasutatakse pooljuhte. Ioniseeriv kiirgus tekitab pooljuhi pn-siirdes vabu laengukandjaid, mis vastupingestamisel tekitavad registreeritavaid elektriimpulsse s.t. tulemusena mõõdetakse stsintillaatoris tekkinud laengut. Sellist detekteerimise viisi kasutatakse näiteks laialdaselt gammaspektrometrias. Teiseks on olemas kaudne detekteerimine, mille korral stsintillaatorkristall muundab ioniseeriva kiirguse UV või nähtava spektraalpiirkonna kiirguseks, mis registreeritakse tundliku fotodetektori abil. Lõpptulemusena iga footon tekitab fotoelektronkordistis või kaasaegses pooljuhtdetektoris pingepulsi, mida on võimalik loendada ning sellist meetodit tuntakse footonloenduse nime all. Stsintillaatorkristalli poolt kiiratud valguse omadused aitavad meil karakteriseerida peale langenud ioniseerivat kiirgust ning nendest aru saamine aitab luua paremaid stsintillaatoreid [1].

Stsintillaatorite kvaliteedi ja võimekuse hindamiseks ning sobiva materjali leidmiseks, kirjeldatakse stsintillaatoreid erinevate parameetritega. Stsintillatsiooni valgussaagis on üks olulisemaid parameetreid, mis näitab kui mitu footonit stsintillaator kiirgab selles neeldunud energia ühikulise väärtuse kohta. Enamasti näidatakse saagist ühikutes footonit megaelektronvoldi kohta (ph/MeV). Stsintillaatori parem valgussaagis annab mõõtmistel statistiliselt parema signaali-müra suhte, mis tõstab mõõtetulemuse usaldusväärsust ning võimaldab avastada nõrgemaid nähtusi. Lisaks stsintillaatori kiirgusriba lainepikkusele on veel üks oluline näitaja, mida vaadatakse nende rakenduste juures. Selleks on stsintillatsiooni viimast staadiumit iseloomustav luminescentskiirguse kustumisaeg (eluiga), mis kirjeldab footonite kiirgumist ergastatud seisundist. Luminescentskiirguse kustumisaeg määrab stsintillaatoridetektori ajalise lahutuse, mis on defineeritud kui kahe ioniseeriva osakese toimel tekkinud sündmuste minimaalset detekteerimise vahelist aega. Enamasti see sisaldab ka kõiki signaalitöötlemisega seotud karakterseid aegu ja fotodetektori ajalist kosta. Stsintillaatori tihedus on samuti oluline parameeter, sest see määrab materjali ioniseeriva kiirguse pidurdusvõime, mis on eriti oluline röntgen- ja gammafootonite detekteerimisel. Stsintillatsiooni põhjal töötavate detektorite ruumala sõltub otseselt materjali pidurdusvõimest ja seega ka tihedusest.

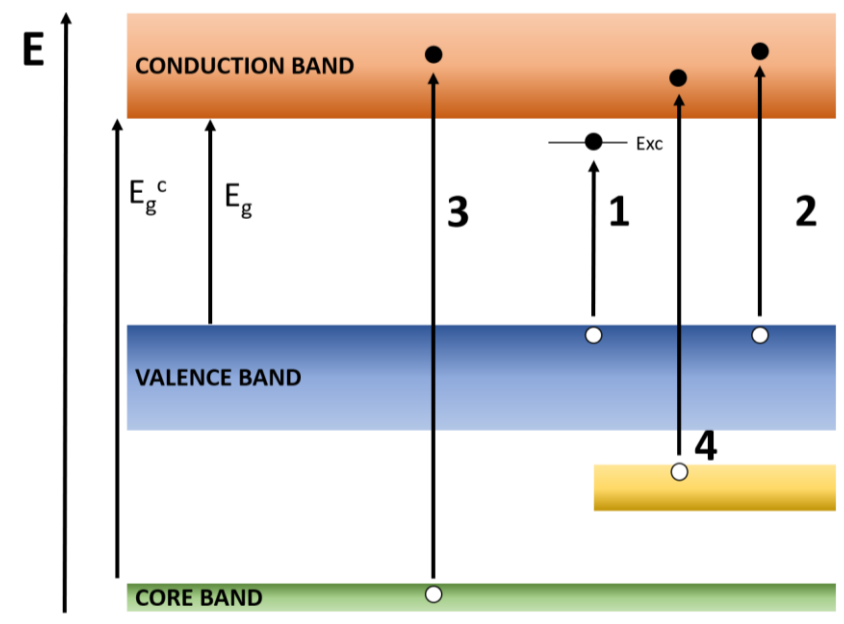
Juba mõnda aega on uuritud stsintillaatormaterjale keskendudes just võimalikult hea aeglahutusega stsintillaatorite leidmist, et detekteerida ülikiireid protsesse. Aeglahutusvõime mängib suurt rolli näiteks meditsiinilises kuvamises TOF-PET seadmes. Kui mõõta kiirgunud gammakvantide lennuaega detektorini täpsemalt, siis saab parema signaali ja müra suhtega kujutise, mis omakorda võimaldab vähendada nii inimesse viidud radioaktiivse aine doosi kui ka skaneerimise aega. Kaasaegsetes osakeste füüsika eksperimentides, kus põrgatakse väga suurte energiatega (umbes TeV) osakesi, mängib samuti stsintillaatori aeglahutusvõime suurt rolli. Kiirendites põrgetel toimub väga palju sündmusi ning seega aeg sündmuste vahel on ekstreemselt lühike. Selleks, et vältida detekteeritavate sündmuste kuhjumisest (ingl. k. pile-up) tulenevat informatsiooni kadu ja moonustumist, on vaja võimalikult hea ajalise lahutusega detektoreid. Parema ajalise lahutuse aitaks vältida kuhjumis-efektide mõju, mis soodustaks haruldaste interaktsioonide uurimist ja parandaks tingimusi uue füüsika edukateks otsinguteks [4].

Terviklikku stsintillatsiooni protsessi saab jagada kolmeks etapiks: neeldunud energia muundamine, laengukandjate transport ja kiirguslik energia vabanemine luminescentsina.

Esimeses etapis neelab stsintillaator ioniseeriva kiirguse, mille mitte-elastse elektron-elektron hajumise tulemusena tekivad aines elektron-auk paarid. See on väga kiire protsess kestes  $10^{-15}$  -  $10^{-14}$  sekundit, mis teeb selle eksperimentaalse uurimise praktiliselt võimatuks. Etapi lõpuks termaliseerumise käigus relakseeruvad kõik elektronid juhtivustsooni põhja ning augud valentsitsooni ülemisesse ossa. Teises ehk transpordi etapis liiguvad vabad elektron-auk paarid läbi stsintillaator materjali, kandes oma energia luminesentsi tsentriteni. See langukandjate liikumine energia ülekande protsess kestab  $10^{-12}$  -  $10^{-8}$  sekundit. Viimases ehk luminesentsi etapis toimub elektronide ja aukude kiiruslik rekombineerumine, mille tulemusena kiiratakse fotonid. Selle päritolu võib olla nii aine omakiirgus, aga enamasti kasutatakse lubatud üleminekuga lisandeid nagu  $Ce^{3+}$  ioon. Sõltuvalt kiirgustsentri tüübist võib luminesentsi eluiga olla pikosekundisest kuni sadade nanosekunditeni [5].

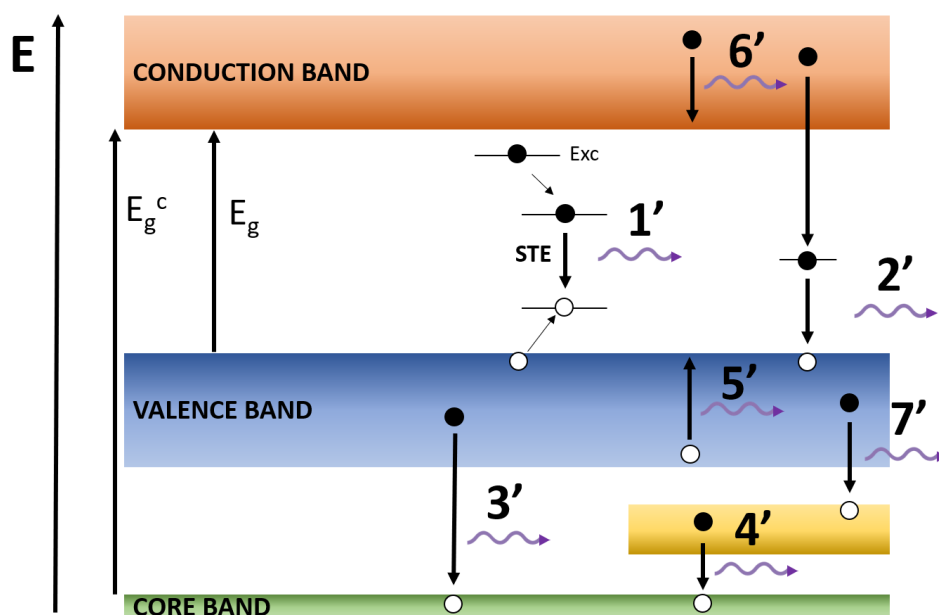
### Luminesentsprotsessid laia keelutsooniga tahkistes

Tahkete ainete ergastamisel tekivad erinevat tüüpi kiirgused, mida liigitakse omakiirgusteks (ingl. k intrinsic) ja välisteks ehk lisandkiirgusteks (ingl. k extrinsic). Viimased tekivad aines kas juhuslike või eesmärgipäraselt sisseviidud lisandtsentrite otsesel ergastamisel või energiaülekande protsesside tulemusena. Joonis 1 näitab skemaatilist elektronergastuste tekkimist laia keelutooniga isolaatorites.



Joonis 1. Elektronergastuste teke fotoni neeldumisel laia keelutsooniga kristallides (oranž – juhtivustsoon, sinine ja kollane – valentsitsoon, roheline – sisekiht) : 1) Eksiton-seisundi teke elektronüleminekul valentsitsoonist; 2) Elektron-auk paari teke ; 3) Elektron-sisekihi auk paari teke; 4) Elektron-auk paari teke.

Ideaalse isolaatorikristalli keelustoon on elektronseisundite vaba. Esimene võimalik ergastatud seisund on seotud vaba eksitoni tekkega. Seda kujutab joonisel nool 1 (joonis 1). Eksitonseisund koosneb kuloniliselt seotud elektron – auk paarist ja tekib valentsitsoonis paikneva elektroni ergastamisel eksitonivoole, mis on seotud valentsitsooni lae alla jäänud auga. Vaba eksiton on elektriliselt neutraalne ja seepärast võib omada märkimisväärset liikuvust ja kanda energiat üle sõltuvalt aimest. Kui nüüd anda valentsitsooni elektronile piisavalt energiat, et see paikneks ümber juhtivustsooni tekitades elektron-auk paari (nool 2 joonisel 1), siis selle ülemineku minimaalne energia vastab aine keelustoon laiuzele  $E_g$ . Elektron-sisekihi augu paar tekib juhul, kui aatomi sisekihis asuv elektron ergastakse otse juhtivustsooni (nool 3 joonisel 1). Kolmekomponentsete ühendites nagu wolframaadid, molübdaadid ja heksafluoriidid moodustuvad kompleksanioonid ( $WO_4$ ,  $MoO_4$ ,  $GeF_4$ ), kus valentsitsoon koosneb mitmest alamtsioonist. Sellist olukorda kirjeldab joonisel 1 nool 4 ning tulemuseks on suurema energiaga elektron-auk paari teke. Tänu täiendavale ülemineku võimalusele on oodata rikkalikumaid ergastus ja ka kiirgusspektreid. Et elektron jõuaks valentsitsoonist juhtivustsooni, peab elektroni ergastama energiaga, mille väärtus on suurem kui keelustooni laius.



Joonis 2. Elektronergastuste kiirguslik lagunemine laia keelustooniga kristallides : 1') Isoleksustunud eksitoni (STE) kiirguslik lagunemine; 2') Rekombinatsioonilise kiirguse teke elektroni ja augu rekombinatsioonil; 3') Klassikalise "kross-luminestsentsi (CL) teke valentselektroni ja sisekihi augu rekombinatsioonil; 4') kross-luminestsentsi teke alamtsioonidega valentsitsoonis asuva elektroni ja sisekihi augu rekombinatsioonil; 5') Valentsitsoonis asuva augu tsoonisisesse luminestsentsi (h-IBL) teke; 6') Juhtivustsoonis asuva elektroni tsoonisisesse luminestsentsi (e-IBL) teke; 7') tsoonisisesse luminestsentsi teke laengukandjate rekombinatsioonil valentsitsooni alamtsioonide vahel. Elektronid ja augud on tähistatud tumedate ja heledate ringidega, nooled näitavad laengukandjate relaksatsiooni ja lainelised nooled kiiratud footonit.

Joonis 2 demonstreerib elektronergastuste kiirguslikku lagunemist laia keelutsooniga kristallides, mille ergastusprotsessid on näidatud joonisel 1. Energeetiliselt juhtivustsooni läheduses paiknev vaba eksiton (kuloniliselt seotud elektron-auk paar) relakseerub teatud tingimustel (tugev elektron-foonon vastasmõju) mõnedes ainetes iselõksustunud eksitonseisundisse (ingl. k. self-trapped excitons). Selle iselõksustumise käigus toimub aine kristallvõre lokaalne muutus ning iselõksustunud eksiton võib omada märgatavalt väiksemat energiat kui vaba eksiton. Iselõksustunud eksitoni kiirgusliku lagunemise tulemusena kiiratakse võrdlemisi madala energiaga foton, mille energia on kindlasti väiksem kui aine keelutsooni laius (nool 1' joonisel 2). Valentsitsooni auk ja juhtivustsoonis paiknev elektron võivad rekombineeruda ning selle tulemusena kiiratakse foton (nool 2' joonisel 2). Rekombinatsiooni teed võivad olla mitmesugused. Nool 2' näitab elektroni esmast mittekiirguslikku relakseerumist keelutsoonis asuvale nivoole, misjärel toimub elektroni ja augu kiirguslik rekombinatsioon.

Juhul kui sisekihi energeetiline asukoht ja aine keelutsooni laius rahuldavad tingimust

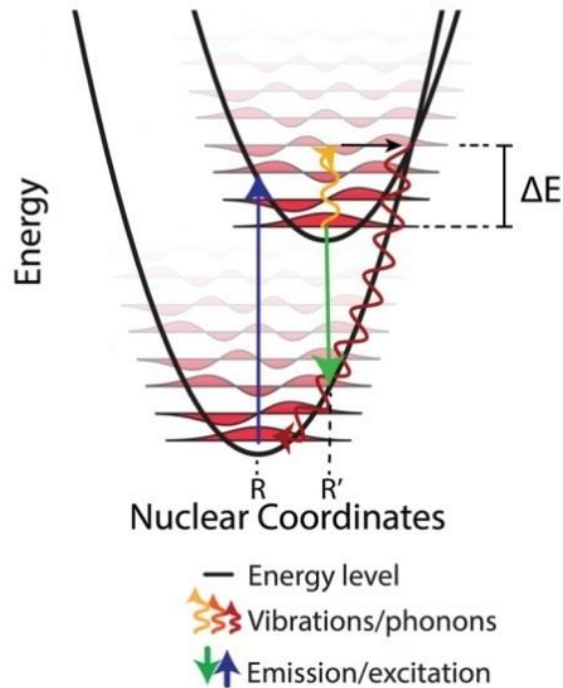
$$E_{vc} = (E_g^c - E_g) < E_g \quad (1)$$

kus  $E_g$  on keelutsooni laius,  $E_g^c$  on kation-keelutsooni laius ja  $E_{vc}$  on valentsitsooni lae ja sisekihi energeetiline vahekaugus, siis leiab aset sisekihi aukude rekombinatsioon elektronide valentsitsoonist ehk “klassikaline” kross-luminesents [6]. Seda tähistab nool 3' joonisel 2. Analoozne kross-luminesentsi teke alamtsoonidega valentsitsoonis asuva elektroni ja sisekihi augu rekombinatsioonil ning see on märgitud noolega 4' joonisel 2.

Tsooni-sisene luminesents tekib, kui ergastatud auk või elektron relakseerub kiirguslikult, nagu nimigi ütleb, sama energiatsooni sees asuvatel seisunditel. Joonisel 2 tähistavad nool 5' ja 6' märgitud vastavalt valentsitsoonis asuva augu tsooni-sisest luminesentsi (h-IBL) ja juhtivustsoonis asuva elektroni tsooni-sisest luminesentsi (e-IBL). Samat liiki kiirgus võib tekkida ka valentsitsooni alamtsoonide vahel laengukandjate rekombinatsioonil, mida kujutab nool 7' joonisel 2.

### **Luminesentsi temperatuurne kustumine**

Nii tahkiste oma- kui ka lisandiluminesents on temperatuuritundlik nähtus ning kiirgus on enamasti intensiivsem kui tahkise temperatuur on madalam. Joonis 3 illustreerib kiirgustsentris temperatuuri mõjul toimuvaid protsesse. Joonis on kohandatud artiklist [7].



Joonis 3. Elektronergastuste termiline kustumine energiaseisundite diagrammil esitatud reaalses koordinaatides. Paraboolid kujutavad põhiseisundi ja ergastatud seisundi energiat, kus R ja R' tähistavad tasakaalulise oleku ruumikoordinaati. Nooled näitavad ergastus- ja kiirgusprotsesse ning lainelised jooned kujutavad foononprotsesse.  $\Delta E$  on ergastatud ja relakseerunud seisundit eraldava energiabarjääri kõrgus.

Paraboolid kujutavad lisandi iooni põhiseisundi ja ergastatud seisundi energiat, kus R ja R' tähistavad vastava elektronseisundi energia miinimumi ruumikoordinaati. Nooled näitavad footonite neeldumist ja kiirgumist. Madalatel temperatuuridel asub ergastatud elektron esimestes võnkeseisundites, kuid temperatuuri tõstes kristallvõre võnkumised intensiivistuvad ning elektron viiakse kõrgematesse foonon-seisunditesse, mida kujutavad lainelised jooned. Ühel hetkel on foononite abil lisandunud nii palju energiat, et elektron on saanud juurde energiat barjääri kõrguse  $\Delta E$  võrra ja on võimeline liikuma takistuseta ergastatud seisundi potentsiaali kõveralt põhiseisundit kirjeldavale paraboolile nende lõikumispunktis. Seejärel toimub elektroni mittekiirguslik relaksatsioon põhiseisundi null-foonon nivoole [7]. Neeldunud energia vabaneb kristallvõre võnkumiste kaudu soojusena. Analoogne lähendus kirjeldab ka omakiirguste (iselõksustunud eksitoni ja rekombinatsioonilise kiirguse) termilisele kustumisele. Nendel juhtudel viivad foononite kaudu lisandav täiendav energia kas iselõksustunud eksitoni mittekiirguslikule lagunemisele või elektroni termilisele ionisatsioonile juhtivustsooni kui tegemist on lisanditsentri või ka rekombinatsiooni tsentriga. Mõlemad protsessid lõpevad mittekiirguslikult ja footonit ei kiirgu.

## **Laija keelutsooniga tahkiste omakiirguste luminesentsomadused**

Stsintillaatorid põhinevad suurel määral valitud lisandi ionide kiirgusel, aga võimalik on rakendada mitmeid erinevaid omakiirgusi. Antud töös on tähtsad järgmised kolm erinevat omakiirgust: kross-luminesents, tsooni-sisene luminesents ja iselõksustunud (autolokaliseerunud) eksitoni kiirgus. Igal omakiirgusel on iseloomulikud omadused nagu näiteks stsintillatsiooni valguse saagis, selle kustumisaeg ja temperatuurne sõltuvus.

### **Kross-luminesents**

Kross-luminesents tekib, kui kõige välimises sisekihis tekkinud auk rekombineerub elektroniga valentsitsoonist. CL saab esineda vaid materjalides, mille keelutsooni laius on suurem kui valentsitsooni ja järgmise sisekihi lae vaheline kaugus – vaata tingimus (1). Siis on Auger protsess [8], mille käigus väljub ainest elektron, keelatud. CL tüüpiline kustumisaeg on mõni nanosekund (Cs-soolad) või isegi vähem sõltuvalt katioonist (Ba, K- ühendid). Kross-luminesentsi eeliseks on lühike kustumisaeg, mis tagab stsintillaatori hea ajalise lahutuse. Puuduseks on liiga lühikese lainepikkusega kiirgus, mis asub vaakumultraviolet – ultraviolet (VUV - UV) spektraal piirkonnas ning üsna madal valguse saagis (1400 footonit / 662 keV BaF<sub>2</sub>) [4]. On leitud, et BaF<sub>2</sub> ja CsCl kross-luminesentsi puhul soojusliku kustumist kuni temperatuurini 750 K ei teki, sest katioon sisekihi seisundid on energeetiliselt piisavalt eraldatud (mõned eV) valentsitsoonist ja foononitest mõjutatud mittekiirguslikud üleminekud ei leia aset.

### **Tsooni-sisene luminesents**

Tsooni-sisene luminesents tekib elektronide või aukude kiirguslikel üleminekutel kas valentsi- või juhtivustsoonis. IBL omab pidevat spektrit ja see on jälgitav. Aukude või elektronide kiirgusliku relakseerumise tulemusena tekkinud luminesentsi ei saa kuidagi eristada. IBL esineb kõigis tahkistes ning selle kustumisaeg on suurusjärgus 1 pikosekund. IBLi kustumisaeg on lühike tänu elektron-foonon interaktsioonile. Luminesentsi intensiivsus ei sõltu IBL korral temperatuurist [5]. Enamasti elektroni relaksatsioon juhtivustsooni on mittekiirguslik, sest ta annab oma energia foononitele, jõudes madalamale võimalikule energiaseisundile juhtivustsooni põhjas. Seega tsooni-sisese luminesentsi kvantsaagis on väga väike, suurusjärgus mõnikümmend ph/MeV [9]. IBL-ga seotud valgussaagis on madal ja ei kõlba klassikaliste stsintillatsiooni rakendusteks. Eksperimentaalselt määratud kõige suurem väärtus on 33 ph/MeV CsI kristalli puhul [9]. Küll aga saaks neid väheseid ülilühikese elueaga

footoneid kasutada kui stardisignaale ülikiirete protsesside jälgimiseks stsintillatsiooni rakendustes.

### **Vaba ja iselöksustunud eksitoni luminescents**

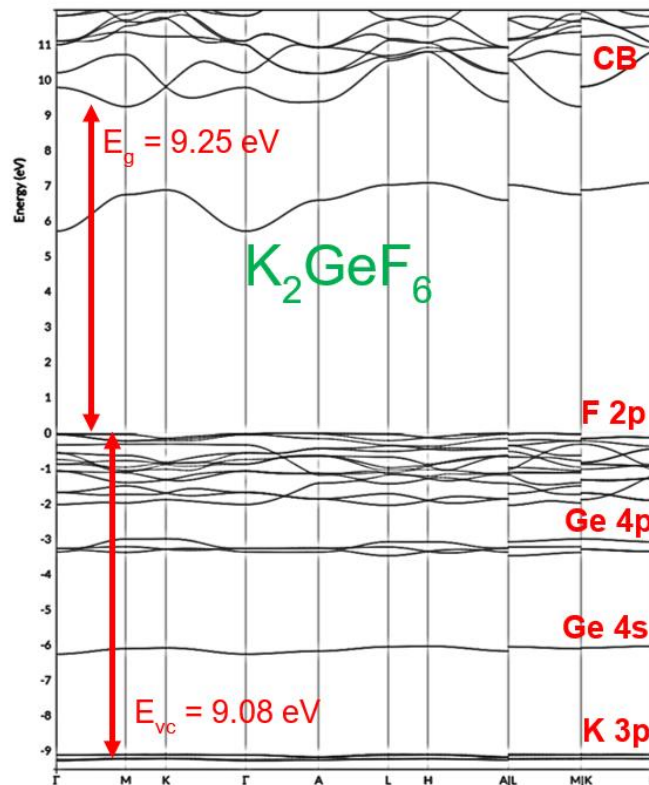
Eksitoni kiirgust on leitud enamasti laia keelutsooniga materjalides, aga ka pooljuhtides ja molekulaarkristallides. Eksitoni tekkimisel moodustavad elektron ja auk neutraalse paari nende vahelise elektrostaatilise interaktsiooni (tõmbejõu) tõttu. Tekkinud eksitoni neeldumisriba juhatab sisse ainete fundamentaalneeldumise piirkonna, millele järgneb elektron–auk paaride moodustumine, mis võivad ka relakseeruda väiksema energiaga eksitonseisundisse. Mõnedes ainetes viib tugev elektron-foonon interaktsioon iselöksustunud eksitonide (STE) tekkele. STE tekib vaba eksitoni seisundi relaksatsiooni käigus, millega kaasneb kristallvõre lokaalne struktuuri muutus. Seepärast on STE seisundi energia väiksem kui vabal eksitonil ning STE kiirgusliku lagunemise käigus kiiratakse foton, mis on palju väiksema energiaga kui ergastamisega kaasnev eksitoni neeldumisriba, enamasti asub kas UV ja/või nähtavas spektraalpiirkonnas. Iselöksustunud eksitonide kiirguse kustumisajad ulatuvad alates mõnest nanosekunditest (singletne seisund) kuni sadade mikrosekunditeni. STE-d on tüüpilised laia keelutsooniga materjalides nagu leelishalogeniidkristallides, oksiidides, kondenseerunud vääriskaasides ja orgaanilistes molekulaarkristallides. Nendes kristallides on tugev elektron-foonon interaktsioon, mille tulemusena tekitavad elektronide ja aukude vastasmõju kristallvõres moonutusi. Elektronid ja augud lõksustuvad, sest lõksustunud seisund on energeetiliselt stabiilsem kui võre moonutust edasi kandev liikumine. Eksitonide luminescents on enamasti vaadeldav ainult madalatel temperatuuridel, sest toatemperatuuril foononitega interaktsiooni mõjul eksiton seisund laguneb mittekiirguslikult [10]. LYSO:Ce nanokristalli eksitonkiirguse valgussaagiseks on saadud eksperimentaalselt 315 ph/MeV [11]. See on märgatavalt väiksem kui  $Ce^{3+}$  iooni valgussaagis 33200 ph/MeV samas põhiaines [12]. Vismutgermanaadi  $Bi_4Ge_3O_{12}$  valgussaagis on 9000 ph/MeV ning selles stsintillaatoris on kiirgajaks iselöksustunud eksiton, mille luminescentsi kustumisaeg on 300 ns toatemperatuuril [13].

### **Pulbrilise $K_2GeF_6$ luminescentsuuringud**

Stsintillaatormaterjali  $K_2GeF_6$  pulbrilisel kujul ja selle luminescentsi omadusi madalal temperatuuril (5 - 7 K) on juba varasemalt uuritud Juhan Saaringu poolt tema doktoritöö raames, mis kaitsti aastal 2022 ning need tulemused on publitseeritud artiklis [14]. Käesoleva

bakalaureusetöö tulemused baseeruvad  $K_2GeF_6$  monokristalli uuringutel, milleks on IFL laboris välja arendatud vedelfaasist kasvatusmeetodid. Publikatsioonis [14] esitatud uuringu käigus leiti, et pulbrilise objekti puhul on kiirete kiirguste valgussaagis väga madal, ainult 3-4 ph/MeV. See on väiksem, kui  $K_2SiF_6$  pulbri kross-luminesentsi (25 ph/MeV) [15] ja monokristalli  $PbF_2$  tsooni-sisese luminesentsi valgussaagis (17 ph/MeV) [9].  $K_2GeF_6$  monokristallilt võib eeldada paremat valgussaagist kui vastavalt pulbrilt. On näidatud, et see väide kehtib sarnase koostisega materjalide jaoks [16].

Joonisel 4 on toodud AFLOW Materials Discovery andmebaasist  $K_2GeF_6$  arvutuslik tsoonistruktuur. Uuritava materjali keelutsooni laius AFLOW andmebaasi [17] kohaselt on  $E_g = 9.25$  eV ning valentsitsooni lae ja K 3p sisekihi energieetiline vahekaugus  $E_{vc} = 9.08$  eV (vaata joonis 4), mis tähendab, et kation-keelutsooni laius on valemi (1) kohaselt vähemalt  $E_g^c = E_{vc} + E_g = 18.33$  eV. Tihedusfunktsionaali teorial põhinevad arvutuslikud meetodid enamasti alahindavad ainete keelutsooni laiuste väärtusi.  $K_2GeF_6$  omab keerulist valentsitsooni struktuuri, mis võimaldab mitmeid kiiruslikke üleminekuid välimise sisekihi K 3p ja valentsitsooni moodustatavate alamtsoonide Ge 4s, Ge 4p ja F 2p seisundite vahel.



Joonis 4.  $K_2GeF_6$  arvutuslik tsoonistruktuur, mis on kättesaadav AFLOW materjalide avastamise andmete repositooriumis (aflowlib.org) veebis viite ICSD#24026 all. Näidatud on juhtivustsoon (CB), valentsitsooni hübridiseerunud F 2p, Ge 4p, 4s seisundid ja välimist sisekihti moodustava K 3p seisundid.

J. Saaringu doktoritöös näidati, et kõikide kiirete UV - vis kiirguste, mis leiti  $K_2GeF_6$  pulbris, karakteristiklik luminesentsi kustumisaeg umbes 400 pikosekundit, mis viitab nende võimalikule seotusele nii CL või ka IBL üleminekutega. Tuleb silmas pidada, et selle eksperimendi ajaline lahutus oli 180 ps, millega ei ole võimalik IBL tegelikku eluiga määrata [14]. Sama uuringu käigus näidati, et 45 eV footonitega ergastamisel on võimalik aeglahutusega kiirgusspektrites välja eraldada lühema ja pikema elueaga luminesentsiribad. Tulemused näitasid, et lühema elueaga, mis analüüsiti 0 - 3 ns kestvusega ajaaknas, kiirguste maksimumid asuvad 225, 275 ja 440 nm juures ning pikemas ajaaknas 3 - 285 ns on kiirguse maksimum 520 nm juures. Lühikesse ajaaknasse panustavad peamiselt alla 1 ns elueaga IBL ja CL üleminekud ja pikemas ajaaknas domineerib iselöksustunud eksitoni (STE) kiirgus. Kiirgusribade päritolu leidmiseks mõõdeti nende ergastusspektrid 520, 372 ja 275 nm kiirguse jaoks. 520 nm kiirguse ergastusspektris leiti maksimum 10 eV juures, mis vastab  $K_2GeF_6$  omaneeldumise algusele ning see riba seostati eksitoni neeldumisribaga. Tuginedes kauaaegsele kogemusele laia keelutsooniga materjalide uurimisel, eeldasid autorid, et miinimum ergastusspektris 11 eV juures vastab  $K_2GeF_6$  keelutsooni laiusele.

Autorid näitasid, et K 3p välimise sisekihi spektraalpiirkonnas lühikese elueaga 225, 275 ja 440 nm kiirguste ergastuslävi asub 18,1 eV juures. See seoti K 3p katioon eksitonide tekkimisega. Järgmine ergastuse intensiivsuse kasv leiab aset 20 eV juures ning see vastab  $E_g^c$  väärtusele. Selles protsessis viiakse elektron K 3p seisundist juhtivustsooni neeldunud VUV footoni toimet. Töös [14] kasutati AFLOW  $K_2GeF_6$  arvutuslikku tsoonistruktuuri aeglahutusega kiirgusspektrite (ajaaken 0 – 3 ns) ja kato odluminesentsi spektrite interpreteerimisel. Näidati, et lühikese elueaga luminesentsiribasid on võimalik siduda järgmiste elektronseisundite vaheliste kaugustega AFLOW andmebaasis kättesaadavate arvutuste alusel: Ge 4p  $\rightarrow$  F 2p 2,2 eV; K 3p  $\rightarrow$  Ge 4s 2,8 eV; Ge 4s  $\rightarrow$  Ge 4p 2,8 eV; Ge 4s  $\rightarrow$  F 2p 4,6 eV; K 3p  $\rightarrow$  Ge 4p 5,6 eV; K 3p  $\rightarrow$  F 2p 7,4 eV (vaata joonis 8(b) [14]).

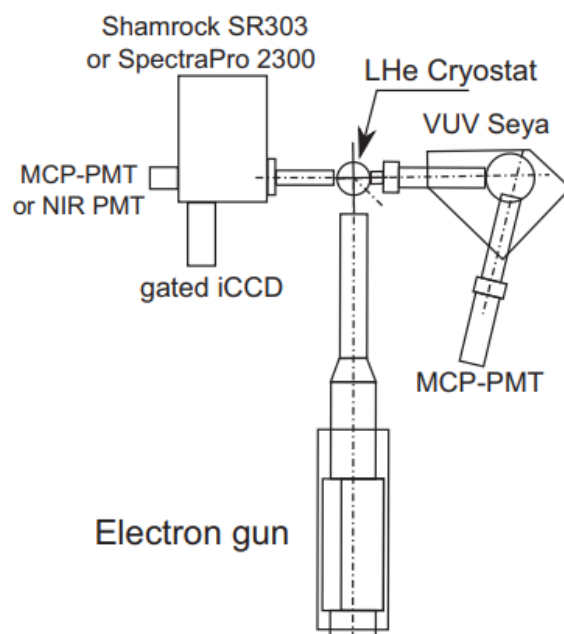
## **Eksperimentaalseadmed ja meetodid**

Selleks, et arendada uut, efektiivset ja soovitud omadustega stsintillaatorit, on vaja uurida selles asetleidvaid protsesse: neeldunud energia konverteerimist, energia ülekannet kiirgustsentritele ja selles aset leidvat luminesentsi. Viimases kahes astmes toimuvatest protsessidest arusaamiseks sobivad erinevad luminesents-spektroskoopia meetodid. Monokristalli  $K_2GeF_6$  erinevate omakiirguste päritolu, nende omaduste ja ergastusmehhanismide välja selgitamiseks mõõdeti nii kiirgus- kui ka ergastusspektreid, luminesentsi kustumiskineetikat ning katoodluminesentsi spektreid. Kiirgusspektrite alusel on võimalik leida erinevate kiirgustsentrite olemasolu uuritavas aines. Ergastusspektrid avavad erinevad mehhanismid, mis viivad soovitud kiirguste tekkeni või väldivad seda. Luminesentsi kustumiskineetika mõõtmine aitab välja selgitada, milliste erinevate kiirgustega on tegemist ja kas on võimalik saavutada soovitud ajalised parameetrid antud materjali puhul.

Katoodluminesents, tänu selle kõrgenergeetilisele ergastusele, on sobiv meetod stsintillaatormaterjalide uurimiseks. Mõõdetud kiirgusspektrid annavad infot erinevate kiirgustsentrite kohta ning tänu suurele tundlikkusele on võimalik uurida ka väikese intensiivsusega kiirgusi. Fotoluminesentsi eeliseks on ergastuse selektiivsus ning see aitab välja selgitada eri kiirguste erinevad ergastusmehhanismid. Sünkrotronkiirgus katab laia spektraalpiirkonna nähtavast valgusest kuni röntgenini, mis võimaldab uurida nii lisanditsentritega seotud protsesse materjalide keelutsoonis, kui ka aine fundamentaalneeldumise piirkonda. Tänu korrapärasele ajalisele struktuurile on võimalik sünkrotronkiirguse abil võimalik uurida elektronergastuste kiirgusliku relaksatsiooni ja energia ülekande protsesse suure ajalise lahutusega (< 200 ps).

### **Katoodluminesentsi seade**

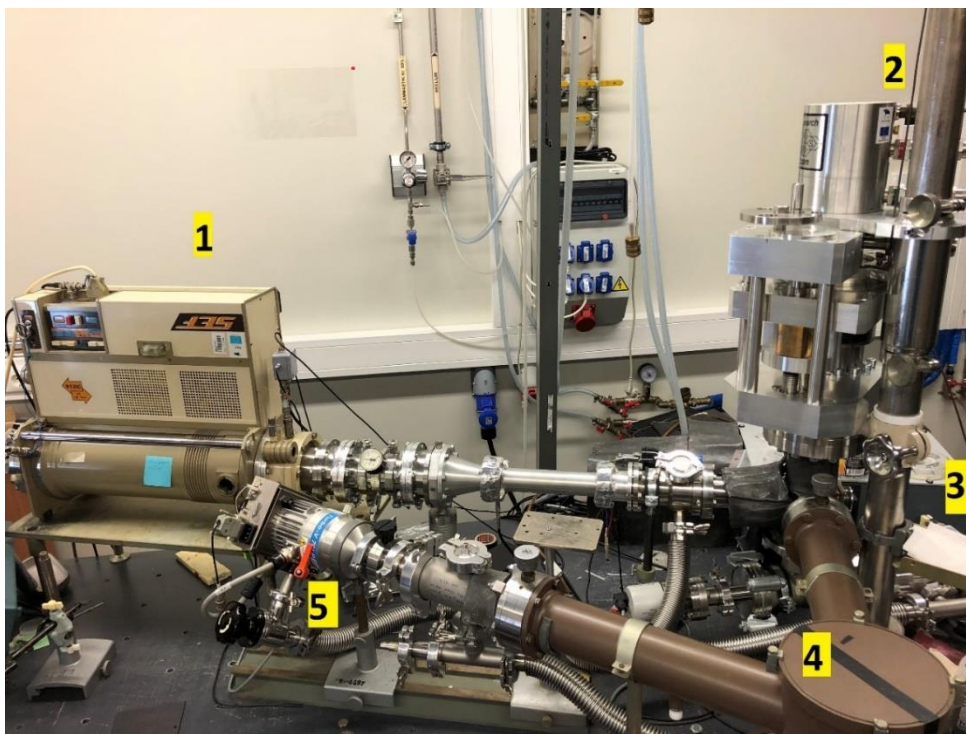
Katoodluminesentsi uuringud leidsid aset Tartu Ülikoolis IFL-is. Kasutati impulss katoodluminesentsi (ingl k. *pulsed cathodluminescence*, PCL) seadet, mille skeem on toodud joonisel 5.



Joonis 5. Katoodluminesentsi eksperimendi PCL katseseadme skeem [18].

100-200 keV energiaga elektronkiire allikaks on elektronkahur, mida toidab kõrgepinge generaator RADAN-303A. Elektronkahur töötab impulssi režiimis ja pinge impulssi pikkust on võimalik muuta 300 - 1500 ps vahemikus (FWHM). Elektronkiir siseneb kõrgvaakum kambrisse (umbes  $10^{-7}$  Torr) läbi õhukese Al fooliumi. Proov paigaldatakse samas kambris paikneva suletud tsükliga heeliumi krüostaadi külmsõrmele ning sellega on võimalik saavutada temperatuure vahemikus 5 - 400 K. Katoodluminesentsi on võimalik analüüsida kahes kanalis kahe erineva monokromaatoriga. Esimene kanal põhineb Andor ShamrockSR303i spektrograafil ja töötab UV - vis - NIR (5.7 - 0.77 eV) spektraalpiirkonnas. Selle spektrograafi üks väljunditest on varustatud kas Hamamatsu ülikiire R3809U-50 MCP-PMT või H10330A-75 NIR detektoriga. Teatud valitud eksperimendirežiimides on selle ülikiire MCP-PMT-ga saavutatud parim ajaline lahutus 55 ps (FWHM), kuid tavatingimustel on tüüpiline ajaline lahutus alla 400 ps nagu ka käesolevas töös. Registreeritud voolu impulsid MCP-PMT-st salvestatakse digitaalses LeCroySDA760Zi-A ostsilloskoobis (6 GHz, 40 Gs/s). Labview tarkvara, mis on arendatud S. Omelkovi poolt võimaldab mõõta nii luminesentsi kustumiskineetikat kui ka ajalise lahutusega kiirgusspektreid ja juhtida kõiki spektromeetreid. Shamrocki spektrograafi teises väljundis asub CCD kaamera iStarDH720\_18mm ja see on ajalise lahutusega ICCD, mis võimaldab aeglahutusega luminesentsispektreid uurida ajaakendes 0 - 32 ns ja 0 - 2 ms peale ergastava elektronimpulsi saabumist. Spektrograaf on varustatud kolme erineva difraktsioonivõrega, 300 joont/mm ning need on optimeeritud

lainepikkustele 300, 500 and 1200 nm. 100 keV elektronkiirega ergastamise käigus kiiratud lühemate lainepikkuste ehk VUV (4 – 10,8 eV) spektraalpiirkonna uurimiseks on võimalik kasutada isehitatud VUV monokromaatorit, mille kullaga kaetud difraktsioonivõrel on 1200 joont/mm ja see on optimeeritud 160 nm lainepikkusel. Selle monokromaatori väljund on samuti varustatud Hamamatsu R3809U-50 MCP-PMT detektoriga, mille genereeritud signaalid salvestatakse samas digitaalses LeCroySDA760Zi-A ostsilloskoobis. Tänu vaakumsüsteemi pöörsõlmele on proovi võimalik pöörata nii, et saab valida nende kahe detekteerimiskanali vahel säilitades vaakumit [18]. Mõõdetud kiirgusspektrid on korrigeeritud spektromeetri läbilaskvusele ja detektorite tundlikkusele.

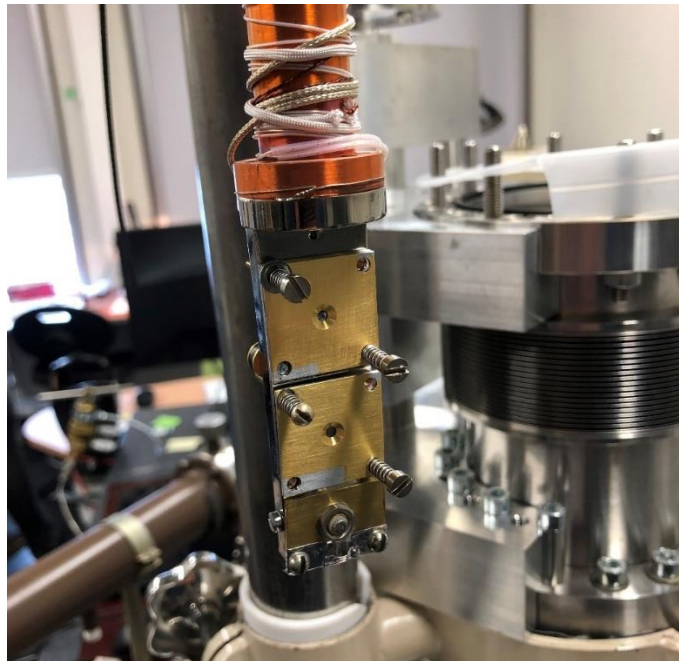


Joonis 6. Foto PCL seadme Tü IFL-is. 1 – elektronkahur koos kõrgepinge generaatoriga RADAN-303A. 2 – suletud tsükliga heeliumi krüostaat. 3 (krüostaadi taga) – Andor ShamrockSR303i spektrograaf koos MCP-PMT detektoriga ja CCD kaameraga. 4 – VUV monokromaator. 5 – Hamamatsu R3809U-50 MCP-PMT detektor.

## Ülikiire luminesentsi valgussaagise mõõtmise meetodika

Monokristalli  $K_2GeF_6$  valgussaagise mõõtmiseks kasutati eelnevalt kirjeldatud PCL katseseadet ning selle määramiseks mõõdeti katoodluminesentsi seadmel luminesentsi kustumiskineetikat kogu spektraalpiirkonnas paralleelselt nii  $K_2GeF_6$  kui ka  $PbF_2$  kristalli jaoks. Uuritava kristalli valgussaagise määramiseks tuleb võrrelda valgussumma spektreid juba varem teadaoleva omadustega kristalliga, antud töö raames ongi selleks etalonkristalliks valitud  $PbF_2$ . Valgussumma on defineeritud kui luminesentsi kustumisaja komponendi algamplituudi

ja selle kustumisaja väärtuse korrutisena. Mõõdetud kustumiskineetikad analüüsiti mitme-eksponentsiaalses lähenduses ning valgussaagise hindamiseks kõige kiiremate kustumiskomponentide spektrite valgussummad integreeriti. Need eksperimendid toimusid toatemperatuuril (295 K) kasutades Shamrocki monokromaatorit, kus detektorina kasutati ülikiiret MCP-PMT-d. Monokromaatori sisend ja väljundpilu laius oli 1 mm, mis vastab spektraalsele lahutusele ~10 nm. Valgussaagise mõõtmiseks kaeti kristallid alumiiniumist kullatud maskidega, mis tagasid mõlemale mõõtmisele võrreldavad tingimused. Maskides on 2 mm läbimõõduga avad, mis tagavad, et nii elektronidega ergastamine kui ka kiirguse detekteerimine toimub täpselt ühe suurusest ruumalast objektis. Alumiiniumi maski katmine kullakihihiga on vajalik, et vältida  $\text{Al}_2\text{O}_3$  luminesentsi panust maski pinnalt. Joonisel 7 on kujutatatud foto krüostaadi proovihoidjasse monteeritud kristallidest ja maskidest nende peal.

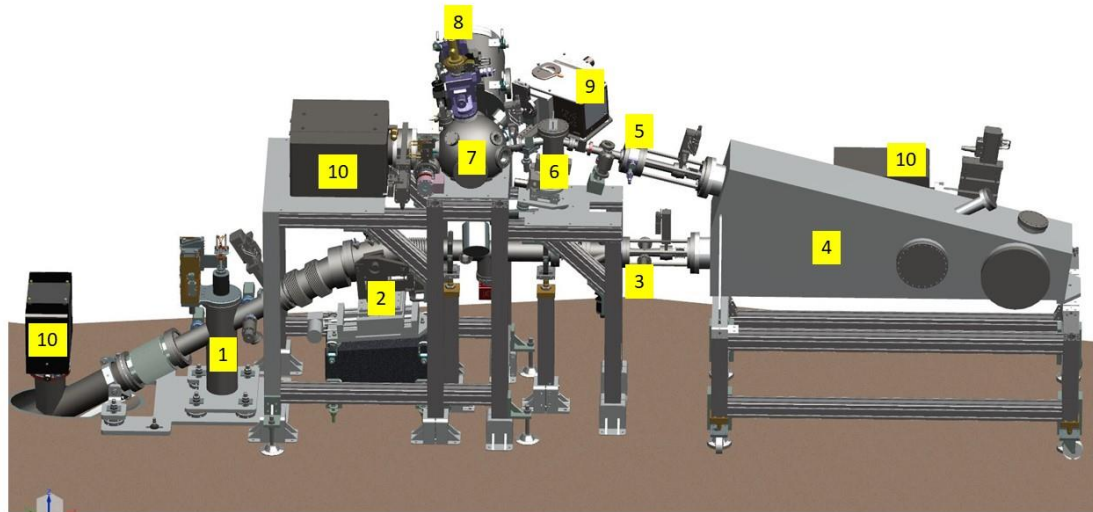


Joonis 7. Suletud tsükliliga He-krüostaadi proovihoidja, mis on seadistud valgussaagise mõõtmiseks.

## **Fotoluminesentsi eksperiment VUV ergastusel P66 kiirekanalil DESY Photon Science uurimiskeskuses**

P66 kiirekanal asub PETRA III kogujaringil (sünkrotronil) DESY uurimiskeskuses Hamburgis Saksamaal. PETRA III kogujaring kasutab 6 GeV energiaga elektrone ning nn „*timing*“ moodis on kogujaringis 40 elektronide salka, mis on üksteisest eraldatud 192 ns intervalliga. See loob suurepäraseid eeldused aeg-lahutusega luminesentspektroskoopia uuringuteks [19]. Ühel teisel röntgenpiirkonnas töötaval P23 kiirekanalil R3809U-50 MCP-PMT detektoriga läbiviidud luminesentsi kustumisaja mõõtmised näitasid, et PETRA III-l on võimalik

saavutatada 105 ps ajaline lahutus. Kogujaring töötab top-up moodis s.t. ringis tiirlevate osakaste hulk ei muutu märkimisväärselt ja seega ka kiiratud footonite hulk püsib samal tasemel, mis soodustab kõrgekvaliteediliste tulemuste saamist.



*Joonis 8. Luminesentsuuringute eksperimendijaama P66 skeem [20] 1- sünkrotronkiirgust blokeeriv sulgur; 2 – fokuseeriv peegel M2; 3 - primaarmonokromaatori sisendpilu; 4 – 2 m normaallangemisega monokromaator; 5- primaarmonokromaatori väljundpilu; 6 – monokromaatset kiirgust fokuseeriv peegel M3; 7- kõrgvaakum eksperimendikamber; 8 – vedela heeliumi läbivoolukrüostaat; 9- UV-nähtava piirkonna spektromeeter Andor Kymera 328i; 10- ioon-pumbad.*

Normaallangemisega P66 kiirekanal töötab energiapiirkonnas 3,4 - 40 eV, mis võimaldab sobivalt uurida laia keelutsooniga materjalide omadusi nii läbilaskvus kui ka omaneeldumise piirkonnas [21]. Primaarmonokromaator, mille lineaarne dispersioon on 4 Å/mm, on varustatud kahe nõgusa holograafilise difraktsioonivõrega 1200 joont/mm ning selle sisend- ja väljundpilud on muudetavad vahemikus 10 µm kuni 2 mm. Üks võre on kaetud alumiiniumkattega ning see surub maha kõrgemad difraktsioonijärgud, mille energia jääb üle 20 eV-i. See võre on optimeeritud 180 nm juures ning selle tööpiirkond on 3,4 kuni 10 eV Teine võre on kaetud platinakattega ning see töötab piirkonnas 17 - 40 eV. Seega spektraalpiirkonda 10 kuni 17 eV ei ole hetkel võimalik uurida, sest P66 kiirekanalil puudub kas läbilaskvus (Al võre) või on mõõtmised häiritud kõrgemate järkude footonite poolt (Pt võre).

Sekundaar ehk analüüsivaks spektromeetriks on Kymera-328i UV - vis valgusjõuline (F/4,1) instrument, mis on varustatud kolme difraktsioonivõrega 300 joont/mm ning need on optimeeritud lainepikkustele 300, 500 ja 1200 nm. Sisend ja väljundpilud on motoriseeritud

ja neid on võimalik muuta 0 - 2 mm ulatuses. Aeglahutusega spektroskoopia korral kasutatakse Kymera monokromaatoriga järgmisi detektoreid: Hamamatsu PMTs R6358 PMT (IRF (ingl k *instrumental response function*)  $\sim 700$  ps) või ülikiire R3908U-50-MCP-PMT fotoelektronkordisti (IRF  $\sim 100$  ps). Kõrge spektraalse lahutusega luminesentspektroskoopia uuringuteks kasutatakse positsioonitundlikku Newton 920 CCD detektorit, mis on monteeritud spektromeetri väljundisse, kus puudub väljundpilu. Kymera-328i spektromeeter on varustatud Thorlabs motoriseeritud filtrirattaga, kuhu on kokku 12 positsiooni 11 optilise filtri jaoks, mis katavad spektraalpiirkonna 280 - 715 nm. Mõõdetud kiirgusspektreid ei ole korrigeeritud spektromeetri läbilaskvusele ja detektorite tundlikkusele, sest vastav kalibreerimisprotseduur on veel läbiviimata, sest P66 kiirekanal on arendamisel.

Primaarmonokromaatorist väljuv monokromaatne kiirgus fokuseeritakse M3 peegli kristallidele proovihoidjal, mida jahutatakse vedela heeliumiga kasutades läbivoolu krüostaati ja see töötab temperatuuri vahemikus 5 - 350 K [19]. Ergastava valgustäpi suurus objektile on  $\sim 0.2 \times 2$  mm. Eksperimendi seade võimaldab mõõta samaaegselt nii ergastusspekterid kui ka peegeldust objektidelt  $14^\circ$  langemisnurga all. Objektile peegeldunud sünkrotronikiirgus VUV spektraalpiirkonnas langeb vaakumkambri aknale, mis on seestpoolt kaetud poolläbilaskva naatriumsalitsülaadi kihiga. See aine on tuntud kui lühilaineliste (UV - VUV) footonite konverteerijana siniseks (420 nm) kiirguseks. Konverteeritud peegeldussignaali detekteeritakse HAMAMATSU PMT R1166 fotoelektronkordistiga läbi optilise filtri, mille läbilaskvus kattub sinise kiirgusega. Vajadusel on võimalik peegeldussignaali nõrgendada kasutades Thorlabs neutraalseid filtreid (läbilaskvus astmeliselt muudetav 100 - 0.001 %). Nii luminesentsi kui peegeldussignaali registreeritakse footonite loendamise teel P66 kiirekanali seadmeid juhtivas LINUX kompuutris. Objektile langev footonvoog mõõdetakse naatriumsalitsülaadi 420 nm kiirguse ergastusspektri kaudu peale kiirekanali esimeste peeglite M1 ja M2 optimeerimist mõõtmisnädala alguses. Selle spektriga jagatakse läbi kõik mõõdetud ergastus- ja peegeldusspektrid, et need korrigeerida VUV footonite voo muutusele ning sellisel kujul on need esitatud käesolevas töös.

Sünkrotronikiirguse ajaline struktuur toetab aeglahutusega luminesentspektroskoopia uuringuid. Mõõtmismeetodiks on ajalise lahutusega mitmefootonile loendamise meetod. Seda viiakse läbi Chronologic XTDC-4 aeg-digitaalkonverteri abiga, mis salvestab ajaliselt mittekattuvate footonite saabumise hetked (ingl. k time-stamp) 8  $\mu$ s perioodi jooksul. Selle elektroonilise seadme ühe ajalise kanali laius on 13.0208333 ps [14]. Need mõõtmisperioodid

on sünkroniseeritud kogujaringi vastava signaaliga, mida jagab seade „bunch clock“. Tartus S. Omelkovi poolt arendatud Labview tarkvara salvestab need signaalid ja summeerib histogrammiks 192 ns intervalli ulatuses ning see vastab elektronide salkade vahelisele ajalisele kaugusele. Sellisel viisil on võimalik mõõta nii luminesentsi kustumiskineetkat kui ka ajalise lahutusega kiirgusspekterid.

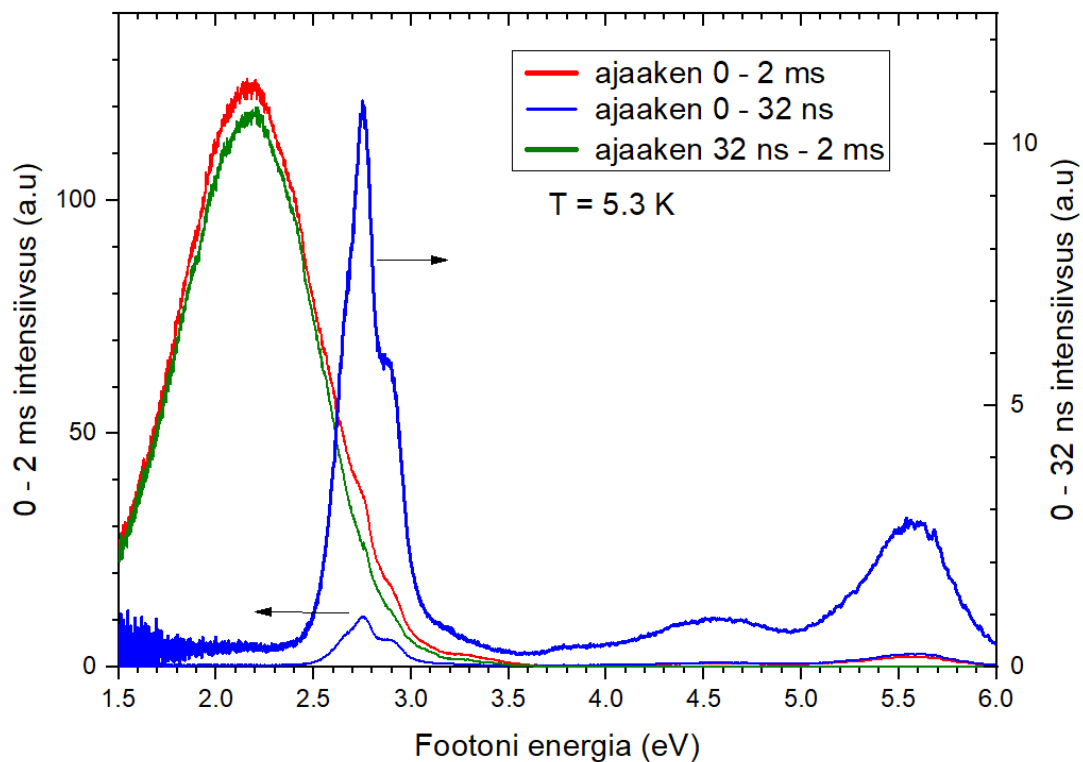
### **Andmetöötlus**

Andmetöötluseks ja spektrite esitamiseks graafilisel kujul kasutati kommertsiaalset tarkvara Origin, mis võimaldab graafiliselt töödelda spektreid arvestades vajalikke korrektsioonikõveraidsid ja lähendada mõõtmistulemusi nähtusi kirjeldavate funktsioonidega. Luminesentsi kustumiskineetikat analüüsisiti spetsiaalse tarkvara Spectra abil koostöös V. Nagirnõiga. Ülikiire luminesentsi valgussaagise määramiseks analüüsisiti andmed kasutades S. Omelkovi poolt Pythonis arendatud originaalset tarkvarapaketti koos I. Kudrjajtsevaga.

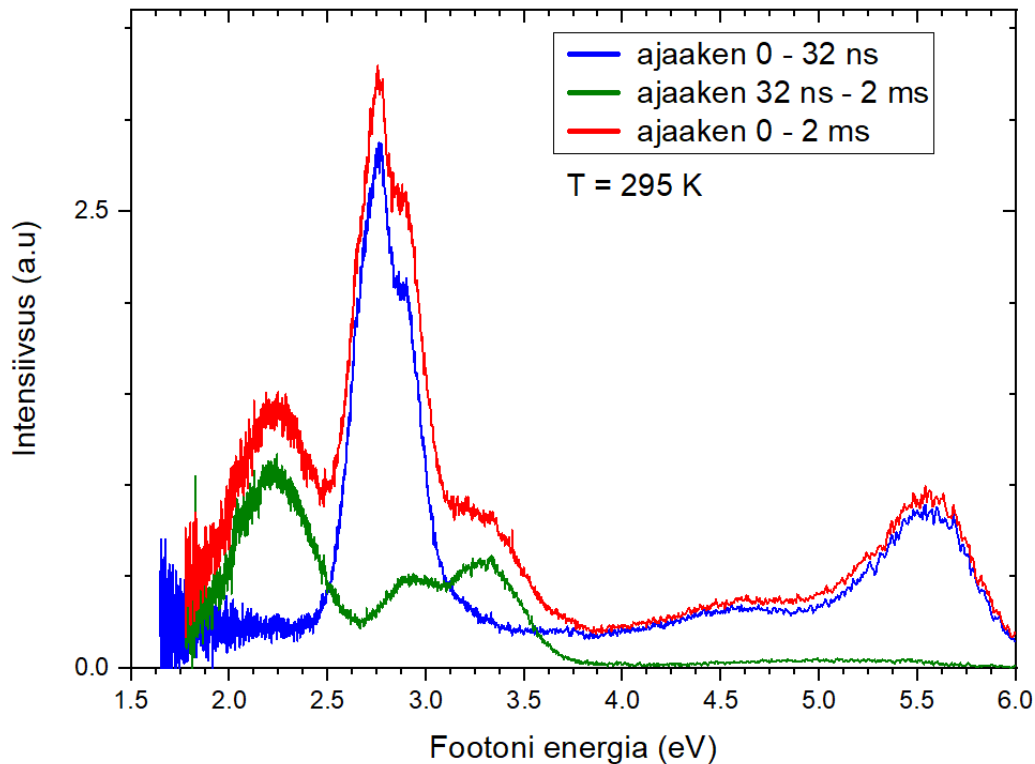
## Tulemused ja arutelu

### Katoodluminestsentsi uuringud 100 keV elektronimpulssidega ergastamisel

Joonisel 9 on näidatud aeglahutusega katoodluminestsentsi spekter  $K_2GeF_6$  monokristalli jaoks madalal temperatuuril  $T = 5,3$  K kolmes erinevas ajaaknas 100 keV elektronidega ergastamisel. Mõõtmistel kasutati ICCD kaamerat, mille poolt detekteeritav pikim ajavahemik on kuni 2 ms ja seda tähistame edaspidi TI (*time-integrated*), sest see ajavahemik katab kogu kiirgunud luminestsentsi antud mõõteseadmes. Lisaks rakendati veel mõõtmises lühikest ajaakent STW (short time window) kestusega kuni 32 ns ja pikka ajaakent LTW (long time window), mille ajaline kestus on 32 ns kuni 2 ms. Ajalise mõõtmise käivitab elektronkiirendi impulss ja see vastab ajahetkele 0 s.



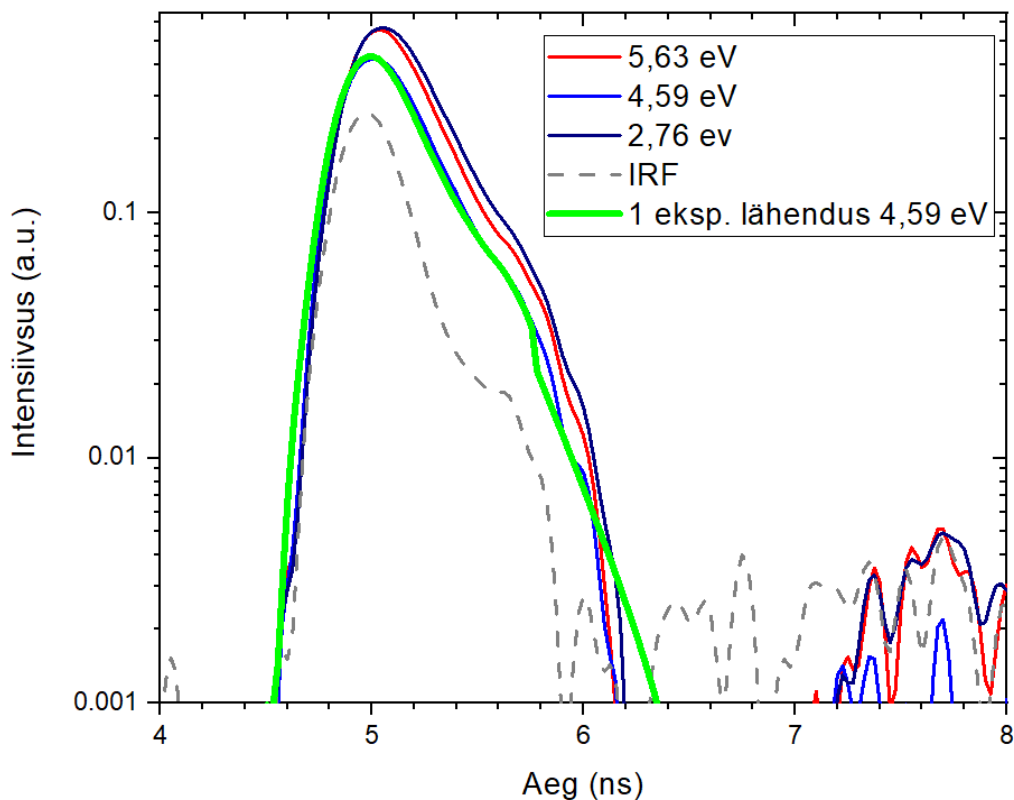
Joonis 9.  $K_2GeF_6$  monokristalli aeglahutusega katoodluminestsentsi spekter kolmes erinevas ajaaknas – 0 - 32 ns (STW sinine), 32 ns - 2 ms (LTW roheline) ja 0 - 2 ms (TI punane). STW spekter on normaliseeritud TI spektri maksimumi suhtes. Spektrid on mõõdetud  $T = 5,3$  K temperatuuril kasutades katoodluminestsentsi seadet 100 keV elektronimpulssidega ergastamisel koos ajalise lahutusega CCD detektoriga.



Joonis 10.  $K_2GeF_6$  monokristalli aeglahutusega katoodluminesentsi spekter toatemperatuuril kolmes erinevas ajaaknas – 0 - 32 ns (sinine), 32 ns - 2 ms (roheline) ja 0 - 2 ms (punane). Spekter on mõõdetud Tartu Ülikoolis kasutades katoodluminesentsi seadet 100 keV elektronimpulsidega ergastamisel koos ajalise lahutusega CCD detektoriga.

$K_2GeF_6$  monokristalli katoodluminesentsi spekter (vaata joonis 9) katab laia spektraalvahemiku 1,5 kuni 6 eV ning selles piirkonnas on näha mitmeid spektraalribasid. Nii TI kui LTW spektris asub kõige intensiivsem kiirgusriba maksimumiga 2,2 eV. Ka UV piirkonnas leiti mitmed laiad nõrgema intensiivsusega kiirgused. Selleks, et tuua lühikese elueaga kiirgused esile on STW ajaaknas registreeritud signaalid esitatud normaliseerituna TI spektri suhtes. STW signaali absoluutset tugevust TI spektri suhtes näitab joon joonise 9 allosas – telje lähedal. Kõige intensiivsem riba asub maksimumiga 2,75 eV juures, aga selgesti on eristatavad ka laiad ribad maksimumidega 5,6 ja 4,6 eV. Madalama energia piirkonnas < 2,5 eV STW spektris signaal praktiliselt puudub ja näha on ICCD taustasignaali. Kõrge intensiivsusega kiirgust on näha umbes 2,2 eV juures nii pikas 32 ns - 2 ms kui ka terves integreeritud 0 - 2 ms ajaaknas, kuid lühikeses 0 - 32 ns ajaaknas sellist kiirgust täheldada ei saa. Sellest saab järeldada, et lühema elueaga kiirgusi (CL ja IBL) 2,2 eV juures ei esine. Artiklis [14] näidati, et  $K_2GeF_6$  pulbris pikas ajaaknas domineeriv kiirgusriba maksimumiga 2,38 eV (520 nm) tekib eksitonide kiirguslikul lagunemisel. Seda väidet toetab ka aeglahutusega katoodluminesentsi spekter toatemperatuuril (vaata joonis 10), millest on näha, et toatemperatuuril LTW ajaaknas oleva ehk pika elueaga kiirguse intensiivsus on

märkimisväärselt langenud kogu spektri ulatuses (k.a 2,2 eV juures). TI ajaaknas (0 - 2 ms) domineerib lühikese elueaga kiirgusriba maksimumiga 2,7 eV ning samuti annavad märgatava panuse teised lühikese elueaga kiirgused UV-piirkonnas, kus on mitu eristatavat kiirgusriba, mille maksimumid asuvad 4,6 eV ja 5,6 eV juures. Nende kiirgusribade kuju ei sõltu temperatuurist. Kuna iselõksustunud eksitonid lagunevad kõrgematel temperatuuridel foononinteraktsiooni mõjul mittekiirguslikult [10], siis uurimistulemus toetab hüpoteesi, et 2,2 eV juures registreeritud kiirgus ongi eksitoonset päritolu.



Joonis 11.  $K_2GeF_6$  monokristalli luminesentskiirguste kustumiskineetika kolme erineva kiirgusriba (maksimumid näidatud joonise legendis) jaoks ergastatud 100 keV energiaga elektronimpulssidega. IRF näitab katoodeluminesentsi seade eksperimentaalset ajalist lahutust. Rohelise joonega on näidatud ühe eksponentsiaalne lähendus 4,59 eV kiirgusriba jaoks.

Joonisel 11 on esitatud  $K_2GeF_6$  monokristalli luminesentskiirguste kustumiskineetika kolme erineva kiirgusriba jaoks energiatel 5,6; 4,6 ja 2,76 eV, mis on mõõdetud ergastamisel 100 keV elektronimpulssidega toatemperatuuril. Registreerimisseade töötas tavalises režiimis, mis annab seadme ajaliseks lahutuseks (IRF) 0.325 ns (FWHM). Nende kolme luminesentsiriba kustumisajad on lühikesed ning kogu ajadiapasoonis mitte-eksponentsiaalsete kustumisaegade analüüs andis ülikiire luminesentsi jaoks järgmised arvulised tulemused, mis on toodud tabelis I. Ülikiire komponent lähendati ühe eksponendilise funktsiooniga esimestel nanosekunditel ja

see lähendus on näidatud joonisel 11 4,59 eV kiirgusriba jaoks. Seejuures rakendati dekonvulutsiooni meetodit, mis võtab arvesse detekteerimissüsteemi ajalise lahtuse (näidatud joonisel 11). Joonise ülevaatlikkuse huvides ei ole teisi lähendusi toodud, kuid tulemuste kvaliteet on sarnane.

Tabel I  $K_2GeF_6$  kiirguste ülikiire komponendi kustumisajad  $T = 295$  K ergastamisel 100 keV elektronidega.

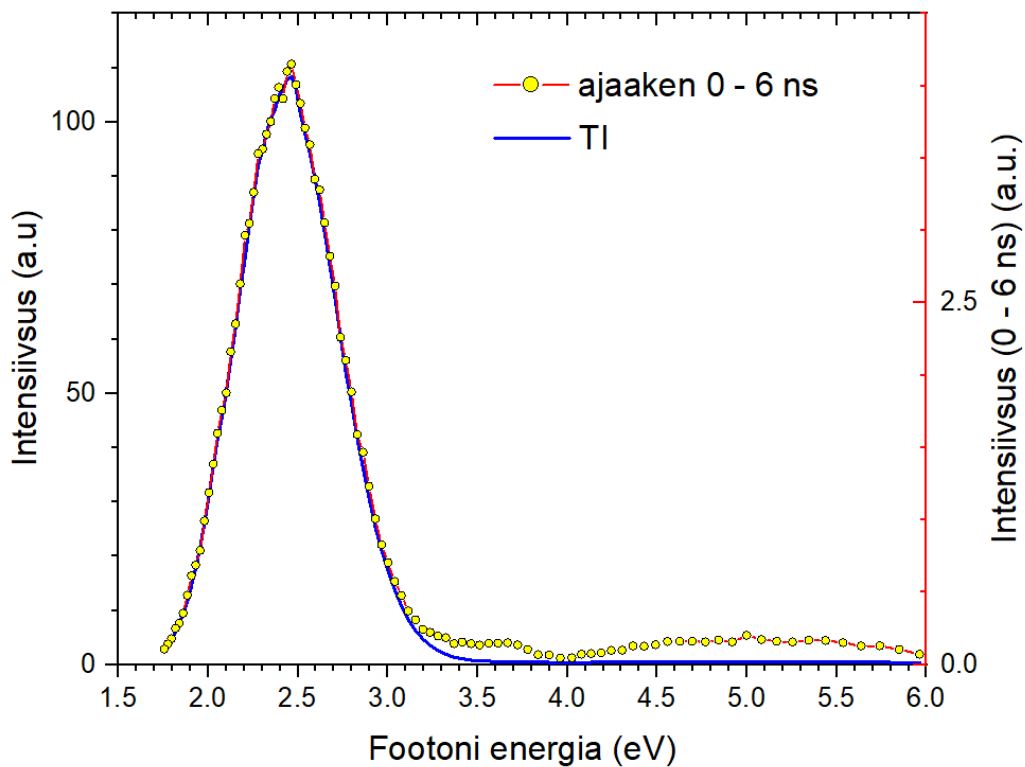
Kiirgusriba asukoht (eV)	Kustumisaeg (ps)
5,63	142
4,59	139
2,76	150

Tabelis I toodud andmed näitavad, et kustumisaegade ülikiire komponent on seotud tsoonisese luminesentsiga. J. Saaring [15] ja kaasautorid uurisid mitmete heksafluoriidide ( $BaGeF_6$ ,  $K_2GeF_6$ ,  $Na_2GeF_6$ ) pulbrite UV kiirguste kineetikat toatemperatuuril kasutades ülilühikesi röntgenimpulsse, mis annavad ajaliseks lahutuseks 30 ps. Selle eksperimendi ajaline koste on määratud Hamamatsu mikrokanalplaat-fotoelektronkordisti ajalise lahutusega ja ühe footonilistes eksperimentides ei ole võimalik sellest väärtusest paremat tulemust saada. J. Saaring näitas, et tsoonisese ultravioletse luminesentsi kustumisajad jäävad vahemikku 30 ps ( $BaGeF_6$ ) kuni 400 ps ( $Na_2GeF_6$ ) ning  $K_2GeF_6$  kustumisaeg jääb nende kahe väärtuse vahele. Seega  $K_2GeF_6$  monokristalli jaoks saadud tsoonisese luminesentsi kustumisajad on heas kooskõlas varasemate uuringutega. Antud katseseadme ajaline lahutus ei olnud nendes mõõtmistes piisav lühemate kineetika komponentide üksteisest eraldamiseks.

### **$K_2GeF_6$ monokristalli uuringud VUV kiirgusega**

$K_2GeF_6$  monokristalli uuringud ergastamisel VUV footonitega viidi läbi normaal-langemisega P66 kiirekanalil Hamburgis, Saksamaal IFL uurimisgrupi poolt. Joonisel 12 on esitatud kiirgusspektrid, mis on mõõdetud 9,47 eV footonitega ergastamisel temperatuuril 12 K. Vastavalt varasematele pulbri uuringutele asub see valitud energia eksitonneeldumise ribas maksimumiga 10 eV [14]. Joonisel on kujutatud TI spektrit, mille intensiivsus on ca 30x suurem kui ajalises aknas (STW) pikkusega 6 ns peale ergastava sünkrotronkiirguse impulsi saabumist. UV piirkonnas kiirgusribad praktiliselt puuduvad. Peamine kiirgusriba omab maksimumi 2,5 eV juures ja see on veidi nihkes (0,3 eV) võrreldes joonisel 9 ja 10 tooduga. Selle põhjuseks

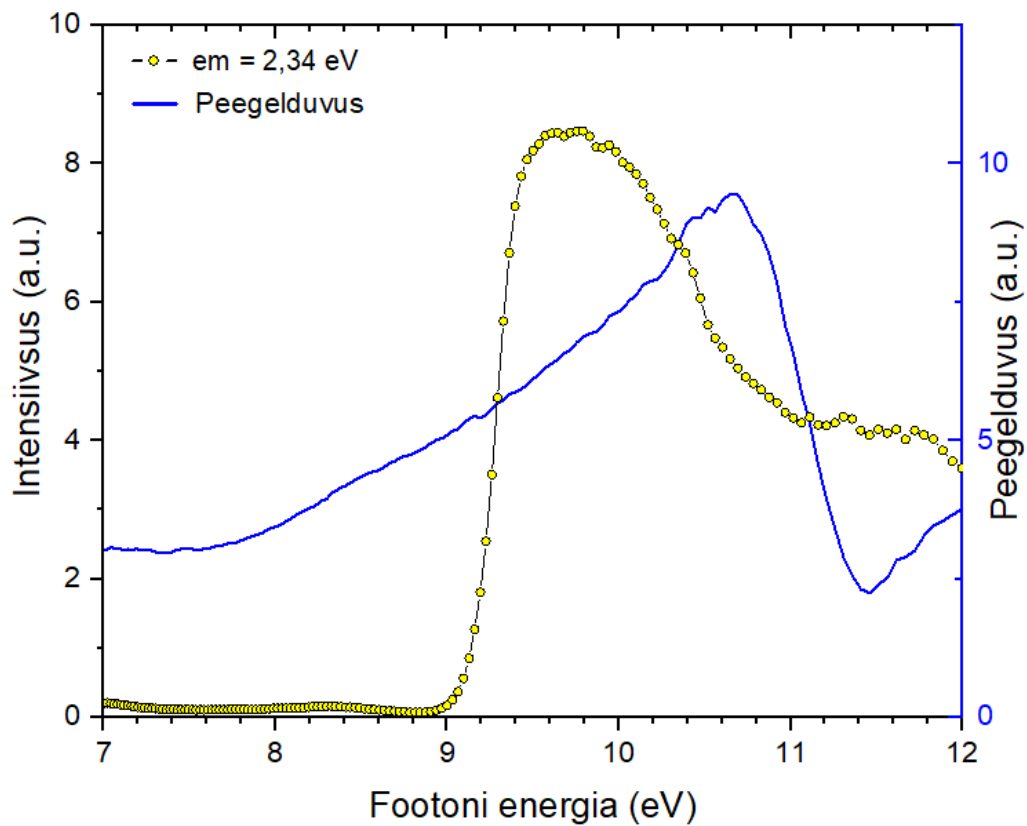
on puuduv sekundaarse spektromeetri tundlikkuse funktsioon, millega P66 kiirekanali meeskond tegeleb ning mõõdetud kiirgusspektrid on sellele korrigeerimata. Kuna kiirgusspektris kiire luminesentsi kustumise komponendid puuduvad, toetab see hüpoteesi, et tegemist on iselöksustunud eksitoni (STE) kiirgusega, sest madalatel temperatuuridel on nende kustumisajad mikrosekundites ja vastava kustumisaja välja selgitamine PETRA III kogujaringil ei ole võimalik perioodilise 192 ns intervalli pikkuse tõttu.



Joonis 12.  $K_2GeF_6$  monokristalli aeglahutusega kiirgusspekter ergastatud 9,47 eV fotonitega temperatuuril 12 K P66 kiirekanalil. Pidev sinine joon kujutab TI spektrit ja sümbolid spektrit lühikeses STW ajaaknas pikkusega 6 ns. Intensiivsuste skaalad TI ja ajaakna spektritele on suhteliste ühikute kaudu seotud.

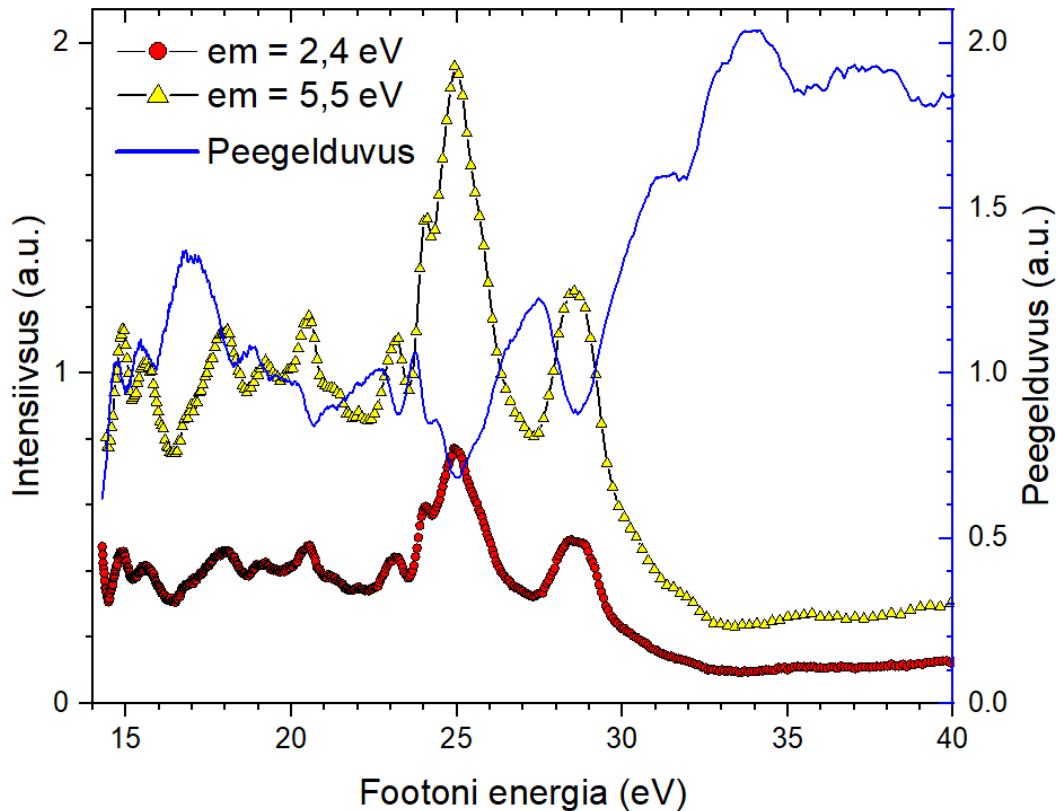
Materjalide omaneeldumise uuringuteks on sobivad meetodid nii peegeldus- kui ergastusspektroskoopia. Esimene neist on üks võimalik viis keelutsooni laiuse määramiseks nagu on seda näidatud  $BaF_2$  kristalli korral [22], kus eksitonribadele järgnevat peegeldussignaali kasvu seostati aine tsoon-tsoon üleminekute algusega ehk keelutsooni laiusega  $E_g$ . Joonisel 13 asub peegeldusspektri suhteliselt lai maksimum  $\sim 10,7$  eV juures. Sama eelpool kirjeldatud meetodit rakendati ka käesolevas töös ja peegeldussignaali kasvu järgi hinnati keelutsooni laiuse väärtuseks  $E_g \sim 11,4$  eV ning see on täpsemini määratud kui artiklis [14] toodud 11 eV. Viimane väärtus oli määratud STE ergastusspektri miinimumi alusel.

Iselõksustunud eksitonkiirguse ergastusriba ~9,8 eV langeb suhteliselt hästi kokku kirjanduses tooduga [14].



Joonis 13.  $K_2GeF_6$  monokristalli peegeldusspekter koos ergastusspektriga 2,34 eV kiirguse jaoks temperatuuril 12 K omaneeldumise serva piirkonnas. Pidev sinine joon kujutab peegeldusspektrit ja sümbolid tähistavad TI ergastusspektrit. Tulemused on saadud P66 kiirekanalil.

Joonisel 14 on esitatud  $K_2GeF_6$  monokristalli madala temperatuursed peegeldus- ja ergastusspektrid, mis on mõõdetud P66 kiirekanalil kasutades Pt kaetud primaarmonokromaatori võre, mille tööpiirkond on 18 - 40 eV. Nagu jooniselt on näha, algab mõõtmine juba 14,5 eV-st, seda põhjusel, et joonisel 13 toodud peegeldus- ja ergastusspektrid lõpevad 12 eV juures, sest Al kaetud võre tööpiirkond lõpeb hetkel sellel energial. Kuna see on selle monokristalli esmakordne uuring, siis oli soov saada selle omaduste kohta võimalikult palju infot laias spektraalpiirkonnas isegi kui andmete kvaliteet ei pruugi olla kõige parem kõrgemate difraktsiooni järkude mõju tõttu.

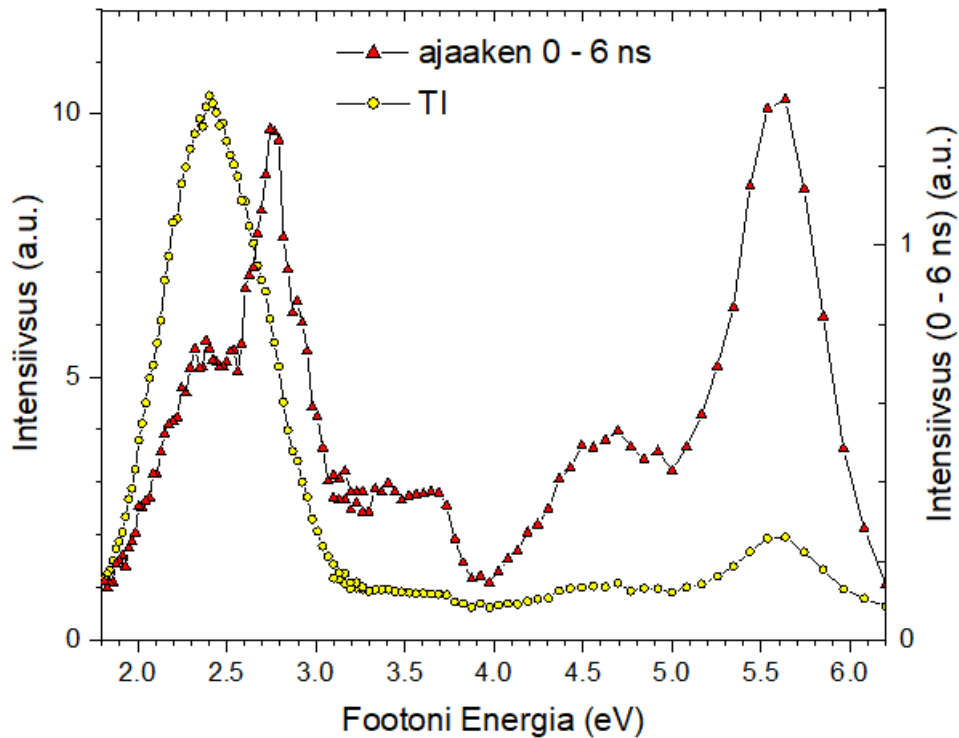


Joonis 14.  $K_2GeF_6$  monokristalli peegeldusspekter koos TI ergastusspektriga 2,4 eV STE kiirguse (punased sümbolid) ja 5,5 eV tsooni-sisese luminesentsi (kollased sümbolid) jaoks temperatuuril 15 K katioonergastuste piirkonnas. Pidev sinine joon kujutab peegeldusspektrit. Tulemused on saadud P66 kiirekanalil.

Joonisel 14 esitatud peegeldusspekter on mõõdetud esmakordselt ning seepärast on see esimene võimalus  $K_2GeF_6$  elektronstruktuuri analüüsida. Selline analüüs väljub kindlasti bakalaureusetöö raamest, aga esmased tähelepanekud on võimalik teha tuginedes AFLOW andmebaasis esitatud elektronseisundite struktuuri arvutusele [17]. Lähtudes käesolevas töös määratud keelutsooni laiusest  $E_g = 11,4$  eV ning joonisel 4 toodud tsoonistruktuurist, mis annab Ge 4p seisundite asukohaks vahemiku 3 - 3,5 eV valentsitsooni laest, võib spektrites oodata nende seisunditega seotud struktuure footoni energiatel 14 - 15 eV. Esimesed peegeldusmaksimumid joonisel 14 asuvad energiatel 14,7 ja 15,4 eV ning esimest neist võib seostada neeldumisega Ge 4p seisundist. Peegeldusspekter iseloomustab energia neeldumist aine omaneeldumise piirkonnas ja seepärast annab infot seotud elektronüleminekute kohta. Analoogselt peaks asuma Ge 4s (6 eV) seisundid 17,4 eV juures ja K 3p (9 eV) 20,4 eV ning nendega võib seostada vastavaid struktuure peegeldusspektris. Edasised üleminekud on seotud neeldumisega tsoonide vaheliste üleminekutega juhtivustsooni kõrgematesse seisunditesse K 3p välimise sisekihi elektronseisundist.

Samal joonisel on esitatud ka ergastusspektrid 2,4 eV STE kiirguse ja 5,5 eV tsooni-sisese luminesentsi kiirguste jaoks. Mõlemad ergastusspektrid omavad sarnaseid struktuure (miinimume ja maksimume), mis on põhjustatud  $K_2GeF_6$  neeldumiskoeffitsiendi muutustest. Seda kinnitab peegeldusspektri ja ergastusspektrite signaali intensiivsuse vastupidine käitumine. Peegeldumise maksimumides on neeldumiskoeffitsient suurem, tänu sellele tungib VUV kiirgus vähem kristalli, ergastab väiksemat ruumala pinna lähedal ning kokkuvõttes vähendab luminesentsi intensiivsust. Ergastusspektrid ei lange päris täpselt kokku pulbrilise  $K_2GeF_6$  uurimistulemustega [14]. Seda võib ka oodata, sest pulbri efektiivne pind, mis võib rohkem kahjustuda välise keskkonna (nt. õhuniiskus) mõju tõttu. K 3p elektronide ülemineku ehk katioonse keelutsooni väärtuse  $E_g^c = 20,8$  eV [14], saab siduda neeldumise (peegeldussignaali) kasvuga peale selle miinimumi 20,7 eV juures.

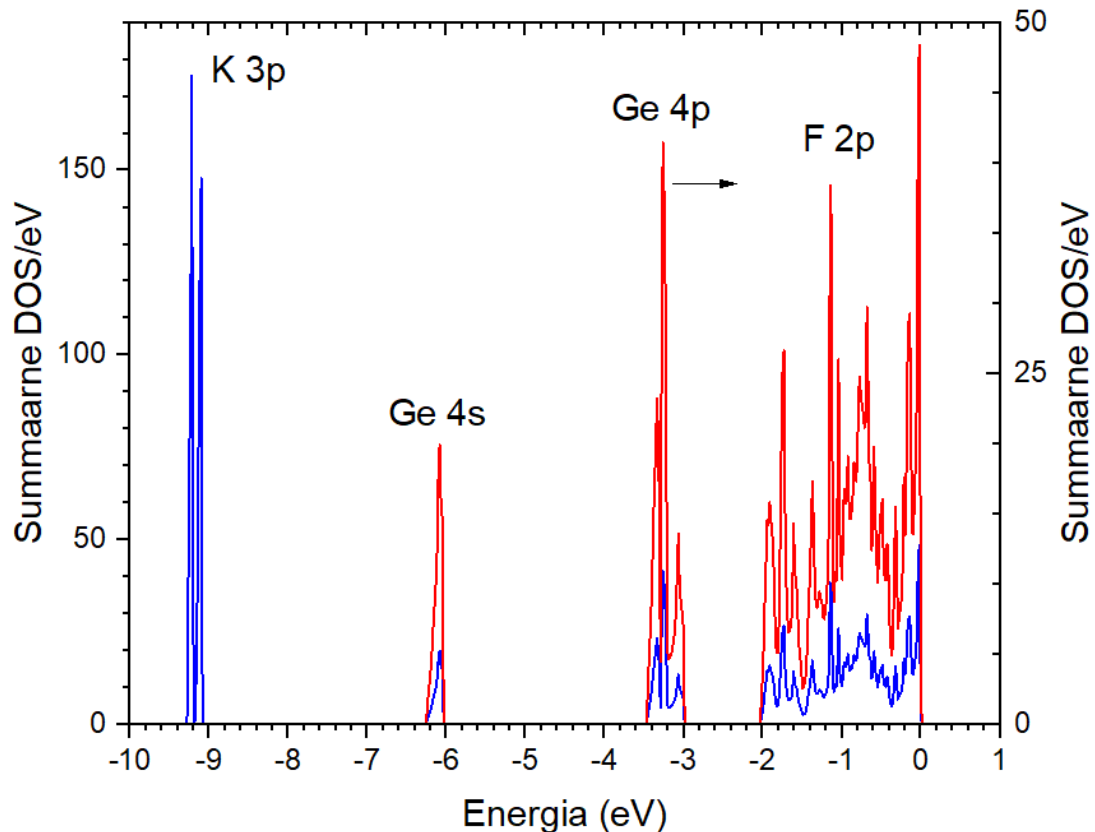
Joonisel 15 on ära toodud aeglahutusega kiirgusspektrid ergastatud 25,05 eV footonitega  $K_2GeF_6$  monokristallilt temperatuurilt 12 K (P66 kiirekanalil). See footoni energia vastab kõige intensiivsemale ergastusribale mõlema uuritud kiirguse jaoks (joonis 14). Füüsikaliselt tähendab see elektronüleminekuid põhiliselt K 3p, aga ka Ge 4s, 4p ja F 2p seisunditest juhtivustsooni, mille tõttu võiks näha kõiki oodatavaid  $K_2GeF_6$  kiirgusi. Klassikaline kross-luminesents, mis tekib K 3p aukude ja F 2p elektronide rekombinatsioonil, asub VUV piirkonnas [14] ja seda antud töös ei saanud uurida. P66 kiirekanalil asuv analüüsiv VUV monokromaator on veel käikuandmisel ja ei ole veel kasutuses.



Joonis 15.  $K_2GeF_6$  monokristalli aeglahutusega kiirgusspekter ergastatud 25,05 eV fotonitega temperatuuril 12 K. Kollased sümbolid kujutavad TI spektrit ja punased sümbolid spektrit lühikese STW ajaaknas pikkusega 6 ns. Intensiivsuste skaalad TI ja ajaakna spektritele on suhteliste ühikute kaudu seotud. Tulemused on saadud P66 kiirekanalil.

Joonisel 15 on esitatud  $K_2GeF_6$  monokristalli ( $T = 12$  K) ajaliselte integreeritud TI kiirgusspekter ja kiirgused lühikeses ajaaknas (STW), mille pikkuseks on 0 - 6 ns. Kiirgusribade esiletoomiseks on STW aknas mõõdetud spekter esitatud teisel intensiivsuse teljel (parem y-telg), kuid see on seotud TI intensiivsuse teljega (vasakul) ja seepärast on võimalik hinnata erinevate kiirgusribade omavahelisi intensiivsusi. See võrdlus ei ole küll päris korrektne, sest nagu ka joonisel 12 esitatud kiirgusspektrid on vastavad detektori tundlikuse ja monokromaatori läbilaskvuse paranditega korrigeerimata. TI spektris domineerib kiirgusriba 2,4 eV juures ning see on ca 5x tugevam kui UV kiirgusriba maksimumiga 5,6 eV. See 2,4 eV riba kuulub iselõksustunud eksitonile ja on heas kooskõlas katoodluminesentsi spektritega (joonis 9) ja joonisel 12 esitatud kiirgusspektritega, mis on ergastatud 9,49 eV fotonitega eksitonneeldumisribas (joonis 13). Lühikese ajaaknas 0 - 6 ns on kiirgusspekter rikkalik. Ka siin on näha, et 5,6 ja 4,6 eV juures on selgesti eristatavad kiirgusemaksimumid, mis on kooskõlas ribadega TI spektris. Lisaks on veel näha lühikeses ajaaknas intensiivset kiirgust maksimumiga 2,8 eV ning struktuuri 2,4 eV juures, mis langeb kokku STE luminesentsi maksimumiga. Seega see struktuur tuleneb aeglase STE panusest kiires ajaaknas. Spektraalpiirkonnas 3 - 3,7 eV on lame platoo, mis tõenäoliselt koosneb mitmest kattuvast kiirgusribast. Joonisel 15 olev 25,05 eV fotonitega ergastatud kiirgusspekter on heas

kooskõlas  $K_2GeF_6$  pulbri kiirgusspektriga, mis on saadud 45 eV ergastuse ja 10 keV katoodluminesentsi spektri liitmisel (vaata [15] joonis 8b). Nii pulbril kui ka kristallil on analoogsed kiirgusribad maksimumidega 2,8; 4,6 ja 5,6 eV. Nende kiirgusribade päritolu analüüsimiseks on sobiv kasutada ALOW andmebaasis kättesaadavat  $K_2GeF_6$  arvutuslikku elektronstruktuuri [17].



Joonis 16.  $K_2GeF_6$  arvutatud summaarne elektronseisundite tihedus ALOW andmebaasi alusel. Sinine joon (vasak ordinaat) kujutab kogu tihedust ja punane joon (parem ordinaat) näitab komplekse (peamiselt F 2p, Ge 4s ja 4p seisundid) valentsitsooni osa suurendatult.

Joonisel 16 on esitatud  $K_2GeF_6$  summaarne elektronseisundite tihedus (ingl *k density of states*, DOS) valentsitsooni laest (0 eV) kuni energiaväärtuseni -10 eV. Valentsitsoon koosneb hübridiseerunud F 2p, Ge 4s ja 4p elektronseisunditest ning väikene panus tuleneb K 3p sisekihi elektronidest. ALOW annab elektronseisundite osalise tiheduse aatomite järgi, kuid joonise selguse huvides neid esitatud ei ole. Valentsitsooni lagi on määratud F 2p seisundite poolt ja see katab energia piirkonna 0 kuni -2 eV. Kõige välimise alamtsooni laius on ~2 eV. Sellest on 1 eV piluga (keelutsooniga) eraldatud Ge 4p alamtsoon (algus -3 eV) omab laiust ~0,5 eV. Ge 4s alamtsoon (algus -6 eV) on veelgi kitsam laiusega ~0,25 eV. Selline piludega eraldatud alamtsoonidega valentsitsoon loob soodsad tingimused tsoonisisese luminesentsi

elua pikemiseks ning koos sellega valgussaagise kasvaks, nagu ennustatakse teooria alusel töös [5]. Alamtsoonide vahelised pilud määravad ära tsoonisisese luminesentsiribade kiirguse minimaalse energia s.t asukoha spektris ja alamtsoonide laiused määravad nende ulatuse (kiirgusriba võimaliku maksimaalse laiuse).

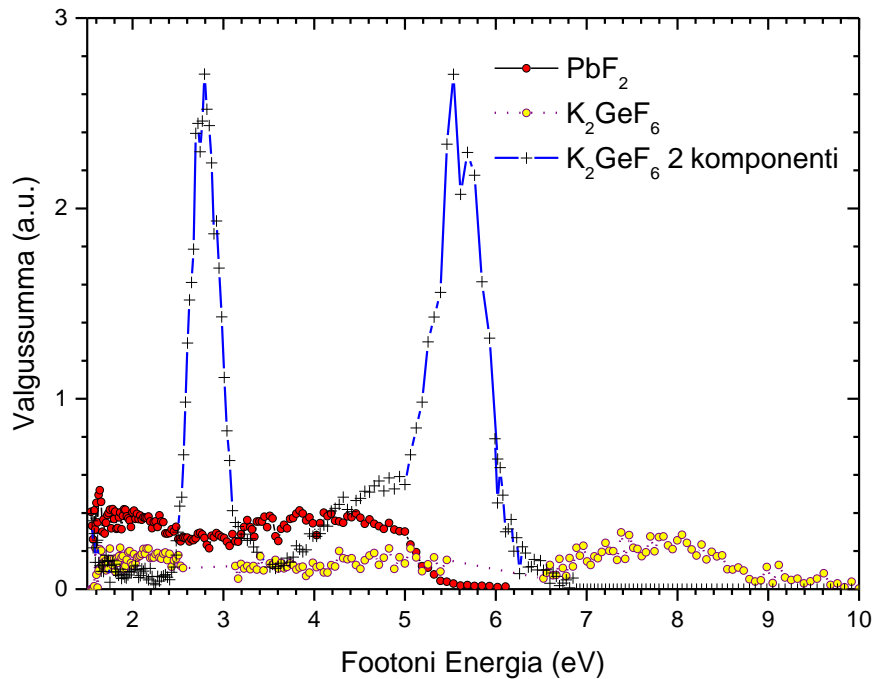
Kõige suurema summaarse seisundite tihedusega aatomi kohta on K 3p välimise sisekihi elektronseisundid nagu on näidatud joonisel 16. Need asuvad -9 eV valentsitsooni laest ja moodustavad dubltse struktuuri laiusega ~0,25 eV. Footoni neeldumine tekitab K 3p augu ja kui see rekombineerub elektronidega valentsitsooni alamribadest tekib kross-luminesents, sest K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> käesolevas täpsustatud keelutsooni laius  $E_g = 11,4$  eV ning kirjanduse ülevaates esitatud tingimus (1) on täidetud.

Võttes arvesse K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> keerulist hübridiseerunud elektronstruktuuri, mille eespoolt toodud analüüsist on näha, et oodata võib hulga üksteisega kattuvaid ülikiireid luminesentsribasid ei ole kiirgusspektrite interpreteerimine triviaalne. Käesolevas töös läbiviidud kristalli kiirgusspektrite analüüs näitab, et kiirgusribasid maksimumidega 2,8; 4,6 ja 5,6 eV võib seostada järgmiste üleminekutega: K 3p → Ge 4s (CL), Ge 4s → F 2p (IBL) ja K 3p → Ge 4p (CL), mis on kooskõlas töös [14] tooduga. Võrreldes pulbriga on K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> monokristalli spektris mõned selgemini ilmnenuvad kiirgusribad nagu platoo spektraalpiirkonnas 3 - 3,7 eV. Selle päritolu on veidi keerulisem selgitada, sest elektronseisundite tiheduse alusel ei ole kogu selle spektraalset ulatust võimalik katta ei tsooni-sisese ega kross-luminesentsi üleminekutega. Protsessi Ge 4p → F 2p (IBL) ülemineku maksimaalne kiirguva footoni energia on kuni 3,0 eV (1 + 2 eV) . Ge 4s → Ge 4p (IBL) ülemineku footoni energia jääks vahemikku 2,8 – 3,3 eV (2,8 + 0,5 eV) ning K 3p → Ge 4s (CL) vahemikku 2,8 – 3,2 eV (2,8 + 0,4 eV) joonisel 16 esitatud andmete alusel. Üks võimalikest hüpoteesidest selle puuduva spektri osa 3,3 - 3,7 eV selgitamiseks on seotud teiste kiirgustsentritega nagu kristallis leiduvate defektide kiirgustega. See küsimus vajab edasisi uuringuid, et selgitada välja kiirguste päritolu, mida ei ole võimalik selgitada tsooni-sisese ega kross-luminesentsiga.

### **Valgussaagise uuringud K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> monokristallis**

Töö üks ülesannetest oli määrata K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> kristalli ülikiirete kiirguste valgussaagis. Pulbrilise K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> puhul on selleks väärtuseks hinnatud 3 - 4 ph/MeV [14] kasutades selleks spetsiaalset arendatud meetodikat, mis on sobilik uuringute läbiviimiseks ülikiirete kiirgustega ja väikese valgussaagisega materjalides [9]. K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> monokristalli valgussaagise uurimisel mõõdeti aeglahutusega spektroskoopia abil luminesentsi kustumiskineetikat toatemperatuuril

kasutades Tartus olevat katoodluminesentsi seadet. Nendes eksperimentides kasutati detektorina Hamamatsu ülikiiret R3809U-50 MCP-PMT fotoelektronkordistit. Mõõtmised viidi läbi nii UV-nähtavas (6,0 - 1,5 eV) ja ka VUV spektraalpiirkonnas (10 - 6 eV) kasutades vaakummonokromaatorit. Valgussaagise määramise meetodika on täpsemalt kirjeldatud osas „Eksperimentaalsed seadmed ja meetodid“.



Joonis 17. MCP-PMT-ga mõõdetud kustumiskineetikatest arvatud valgussummade spektrid  $\text{PbF}_2$  monokristalli ülikiire  $\tau < 200$  ps luminesentsi (punased sümbolid),  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  monokristalli ülikiire  $\tau < 200$  ps (kollased sümbolid) ja kiire komponendi  $\tau = 158$  ps (sinine joon +) jaoks temperatuuril  $T = 295$  K.

Etalonkristalliks valiti  $\text{PbF}_2$  kristall, millega viidi läbi paralleelsed kustumiskineetika mõõtmised samades tingimustes uuritava  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  kristalliga kogu spektraalpiirkonnas 1,5 - 10 eV.  $\text{PbF}_2$  kiirgab ainult ülikiiret tsooni-sisest luminesentsi ja selle valgussaagiseks on määratud 17 ph/MeV [9]. Saadud luminesentsi kustumiskineetikad lähendati mitme-eksponentsiaalse funktsiooniga ja arvatati valgussummad, mis on graafiliselt kujutatud joonisel 17.  $\text{PbF}_2$  jaoks saadi tsooni-sisese kiirguse ülikiire komponendi elueaks  $\tau < 200$  ps.  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  puhul leiti kustumiskineetikas kaks erinevat komponenti: ülikiire  $\tau < 200$  ps ja teine kiire komponent  $\tau = 158$  ps. Joonisel 17 on näha  $\text{PbF}_2$  ülikiire komponendi ning  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  kiire ja ülikiire komponendi valgussumma sõltuvus kristalli poolt kiiratava footonite energiast.  $\text{PbF}_2$  kristalli tsooni-sisese kiirgus ulatub ainult 5,6 eV-ni.  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  kristalli ülikiire komponendi

tsooni-sisest luminesentsi leiti terves 1,5 - 10 eV spektraalpiirkonnas, aga kiire komponent (ajaliselt teine) ulatub kuni 7 eV-ni. Pidades silmas, et rakenduslikust vaatepunktist on valgussumma UV-nähtavas spektraalpiirkonnas oluline, analüüsiti energia vahemikke 1,5 - 6,2 ja 1,5 - 10 eV. Joonisel 17 esitatud valgussummad integreeriti ning vastavate integraalide arvulised väärtused suhtelistes ühikutes on toodud tabelis II. Leiti  $K_2GeF_6$  ja  $PbF_2$  vastavate integraalide väärtuste suhted eri spektraalpiirkondades ning erinevate kustumiskineetika komponentide arvestamisel. Selle alusel arvutati  $K_2GeF_6$  valgussaagised eeldades, et  $PbF_2$  kristallil on see 17 ph/MeV. Seega  $K_2GeF_6$  monokristalli valgussaagis on 3 - 16 korda parem kui vastaval pulbril.

Tabel II  $K_2GeF_6$  monokristalli ülikiire luminesentsi valgussaagise hinnang  $T = 295$  K.

\* Väärtus on saadud summeerides ülikiire ja kiire komponendi valgussumma integraalid.

Kristall	Eluiga (ps)	Energia vahemik (eV)	Valgussumma integraal I	Suhe I ( $K_2GeF_6$ ) / I ( $PbF_2$ )	Valgussaagis (ph/MeV)
$PbF_2$	< 200	1,5 - 6,2	1,23E8		
$K_2GeF_6$	< 200	1,5 - 6,2	6,46E7	0,53	9
$K_2GeF_6$	< 200	1,5 - 10	1,12E8	0,91	15
$K_2GeF_6$	158	1,5 - 6,2	3,49E8	3,75*	64

## Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti esmakordselt  $K_2GeF_6$  monokristalli luminesentsomadusi. Selleks viidi läbi  $K_2GeF_6$  eksperimentaaluuringud Tartus kasutades impulssrežiimis töötavat katoodluminesentsi seadet minu vahetul osavõtul. Siin mõõdeti  $K_2GeF_6$  monokristalli katoodluminesentsispektrid nii toa- kui madalatel temperatuuridel, uuriti ülikiire luminesentsi kustumiskineetikat ja hinnati selle kristalli valgussaagist võrdluses  $PbF_2$  kristalliga. Teine oluline osa eksperimentaaluuringutest viidi läbi kasutades tüüritavat VUV kiirgust P66 kiirekanalil DESY Photon Science suures uurimiskeskuses Hamburgis Saksamaal, kus mõõtmised teostati meie töögrupi liikmete poolt. Siin oli minu roll saadud spektrite andmetöötluses ja analüüsis. Esmakordselt mõõdeti  $K_2GeF_6$  monokristalli peegeldus- ja ergastusspektrid laias spektraalpiirkonnas 7 - 40 eV. Peegeldusspektrite analüüsi abil täpsustati  $K_2GeF_6$  keelutsooni laiuse väärtus  $E_g = 11,4$  eV, leiti nii anioon kui katioonpiirkonnas peegeldus- ja ergastuspiigid. Need tulemused on oluliseks sisendiks teoreetiliste arvutuslike uuringute tulemuste (AFLOW andmebaas) kontrollimisel. Need kompleksed uuringud tõid esile erinevad omakiirgused: iselõksustunud eksitonide kiirguslik lagunemine viib laiaribalise luminesentsi tekkele maksimumiga 2,2 eV. Mitmeid ülikiireid kiirgusribasid elueaga alla 200 ps võib leida laias spektraalpiirkonnas 2,5 kuni pea 10 eV. Nende päritolu on seotud kross-luminesentsiga ja keerulise eraldatud alamtsoonidega valentsitsooni ehitusest tingitud tsoonisisese luminesentsiga. Ülikiire luminesentsi valgussaagise hindamine toatemperatuuril näitas, et  $K_2GeF_6$  monokristall on parem stsintillaator kui see materjal pulbrilisel kujul ja monokristalli vastav väärtus võib küündida kuni 64 ph/MeV-ni sõltuvalt valitud piirtingimustest. Edasine materjali arendus võib avada  $K_2GeF_6$  kristallidele perspektiivi seda kasutada kiirete protsesside detekteerimisel stardisignaali andjana lennuaja detektorsüsteemides (nt. TOF – PET). Kokkuvõtteks võib öelda, et bakalaureusetööle seatud eesmärgid said täidetud, kuigi uusi lahendamata küsimusi kerkis töö läbiviimisel üles.

## Kasutatud kirjandus

- [1] C. Dujardin, “Matériaux scintillateurs inorganiques,” *Opt. Photonique*, Jul. 2017, doi: 10.51257/a-v1-e6347.
- [2] S. Türkcan, L. Kiru, D. J. Naczynski, L. S. Sasportas, and G. Pratx, “Lactic Acid Accumulation in the Tumor Microenvironment Suppresses 18F-FDG Uptake,” *Cancer Res.*, vol. 79, no. 2, pp. 410–419, Jan. 2019, doi: 10.1158/0008-5472.CAN-17-0492.
- [3] R. S. Feigelson, “What are scintillator materials?” [Online]. Available: <http://web.stanford.edu/group/scintillators/scintillators.html>
- [4] R. H. Pots, E. Auffray, and S. Gundacker, “Exploiting Cross-Luminescence in BaF<sub>2</sub> for Ultrafast Timing Applications Using Deep-Ultraviolet Sensitive HPK Silicon Photomultipliers,” *Front. Phys.*, vol. 8, p. 592875, Oct. 2020, doi: 10.3389/fphy.2020.592875.
- [5] P. Lecoq, M. Korzhik, and A. Vasiliev, “Can Transient Phenomena Help Improving Time Resolution in Scintillators?,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 61, no. 1, pp. 229–234, Feb. 2014, doi: 10.1109/TNS.2013.2282232.
- [6] V. N. Makhov, “Vacuum ultraviolet luminescence of wide band-gap solids studied using time-resolved spectroscopy with synchrotron radiation,” *Phys. Scr.*, vol. 89, no. 4, p. 044010, Apr. 2014, doi: 10.1088/0031-8949/89/04/044010.
- [7] A. J. van Bunningen, A. D. Sontakke, R. van der Vliet, V. G. Spit, and A. Meijerink, “Luminescence Temperature Quenching in Mn<sup>2+</sup> Phosphors,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 11, no. 6, p. 2202794, Mar. 2023, doi: 10.1002/adom.202202794.
- [8] P. Auger, “The Auger effect,” *Surf. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 1–8, Mar. 1975, doi: 10.1016/0039-6028(75)90306-4.
- [9] S. I. Omelkov *et al.*, “Scintillation yield of hot intraband luminescence,” *J. Lumin.*, vol. 198, pp. 260–271, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.02.027.
- [10] S. Li, J. Luo, J. Liu, and J. Tang, “Self-Trapped Excitons in All-Inorganic Halide Perovskites: Fundamentals, Status, and Potential Applications,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 1999–2007, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b03604.
- [11] R. M. Turtos, S. Gundacker, S. Omelkov, E. Auffray, and P. Lecoq, “Light yield of scintillating nanocrystals under X-ray and electron excitation,” *J. Lumin.*, vol. 215, p. 116613, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116613.
- [12] “LYSO Scintillation Crystal.” Accessed: Apr. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.crystals.saint-gobain.com/radiation-detection-scintillators/crystal-scintillators/lyso-scintillation-crystal>
- [13] “BGO Bismuth Germanate | Crystals.” <https://www.crystals.saint-gobain.com/radiation-detection-scintillators/crystal-scintillators/bgo-bismuth-germanate> (accessed Apr. 22, 2023).
- [14] J. Saaring *et al.*, “Relaxation of electronic excitations in K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> studied by means of time-resolved luminescence spectroscopy under VUV and pulsed electron beam excitation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 883, p. 160916, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160916.
- [15] J. Saaring, E. Feldbach, V. Nagirnyi, S. Omelkov, A. Vanetsev, and M. Kirm, “Ultrafast Radiative Relaxation Processes in Multication Cross-Luminescence Materials,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 67, no. 6, pp. 1009–1013, Jun. 2020, doi: 10.1109/TNS.2020.2974071.
- [16] P. Dorenbos, R. Visser, J. Andriessen, C. W. E. Van Eijk, J. Valbis, and N. M. Khaidukov, “Scintillation properties of possible cross-luminescence materials,” *Nucl.*

- Tracks Radiat. Meas.*, vol. 21, no. 1, pp. 101–103, Jan. 1993, doi: 10.1016/1359-0189(93)90052-B.
- [17] “Materials Page - F6Ge1K2 (A6BC2\_hP9\_164\_i\_a\_d).”  
<https://www.aflowlib.org/material/?id=aflow:a22bd4571620cd41> (accessed May 22, 2023).
- [18] S. I. Omelkov, V. Nagirnyi, A. N. Vasil'ev, and M. Kirm, “New features of hot intraband luminescence for fast timing,” *J. Lumin.*, vol. 176, pp. 309–317, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.03.039.
- [19] S. I. Omelkov *et al.*, “Recent advances in time-resolved luminescence spectroscopy at MAX IV and PETRA III storage rings,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2380, no. 1, p. 012135, Dec. 2022, doi: 10.1088/1742-6596/2380/1/012135.
- [20] “Construction - FS-P66 - DESY Confluence.”  
<https://confluence.desy.de/display/FSP66/Construction> (accessed May 24, 2023).
- [21] “P66 Time-resolved luminescence spectroscopy - FS-P66 - DESY Confluence.”  
<https://confluence.desy.de/display/FSP66/P66+Time-resolved+luminescence+spectroscopy> (accessed May 18, 2023).
- [22] M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. I. Nepomnyashikh, and F. Savikhin, “Dependence of the efficiency of various emissions on excitation density in BaF<sub>2</sub> crystals,” *Radiat. Meas.*, vol. 33, no. 5, pp. 515–519, Oct. 2001, doi: 10.1016/S1350-4487(01)00044-0.