

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika instituut

**Tüüritaval laseril põhineva luminesentsi uurimise kompleksi loomine
ning selle võimekuse hindamine, kasutades haruldaste muldmetallide
lisanditega materjale**

Eino Johannes Tiirinen

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad:

Vitali Nagirnõi, knd (füüsika-matemaatika)

Ivo Romet, PhD

Tartu 2022

Infoleht / Abstract

Tüüritaval laseril põhineva luminesentsi uurimise kompleksi loomine ning selle võimekuse hindamine, kasutades haruldaste muldmetallide lisanditega materjale

Bakalaureusetöö raames loodi luminesents-spektroskoopia seade, millega on võimalik uurida kiirgus- ja ergastusspektreid laias spektraalpiirkonnas ultravioletist kuni infrapunaseni ning luminesentsi kustumiskineetikat aeglahutusega 3 ns. Valminud seade põhineb tüüritava lainepikkusega optilisel parameetrilisel ostsillaatoril, mis ergastusallikana võimaldab uurida materjalide luminesentsi omadusi suurel kiiritustihedusel. Seadme konstrueerimisel loodi mitmeid optika- ja mehaanikalahendusi. Samuti arendati töö käigus uus tarkvaralahendus samm-mootorite juhtimiseks LabView keskkonnas.

Märksõnad: masinaehitus, mehhatroonika, stsintillaatormaterjalid, optika, spektroskoopia

Meetod: spektroskoopia

CERCS: P260 spektroskoopia, T165 lasertehnoloogia, T210 Masinaehitus, vaakumtehnoloogia

Constructing a tuneable laser-based luminescence spectroscopy system and measuring its performance using rare-earth doped materials

This bachelor's thesis describes the development of a luminescence spectroscopy system which allows for the studying of excitation and emission spectra in the ultraviolet to near-infrared spectral region and decay kinetics with a time resolution of 3 ns. The constructed device is based on a tuneable wavelength optical parametric oscillator, which, used as an excitation source, can be used to study the luminescence of materials using a high energy density beam. During the development of the system, many novel optical and hardware solutions were created. Moreover, a new functionality was added to the existing LabView-based Universal Measurements-program in the form of stepper-motor controls.

Keywords: mechanical engineering, mechatronics, scintillator-materials, optics, spectroscopy

Method: spectroscopy

CERCS: P260, T165, T210

Sisukord

Lühendite loetelu	4
Sissejuhatus.....	5
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Luminestsents	6
1.2 Konfiguratsioonikoordinaatide mudel ja energeetilised üleminekud	6
1.3 Luminestsentsi kustumiskineetika	7
1.4 Haruldaste muldmetalliioonidega lisandatud kristallid	8
2. Metoodika ja eksperimentaalne osa	11
2.1 Eksperimentaalsüsteemi osad	11
2.2 OPO kui ergastusallikas.....	12
2.3 Optika ja 3D-modelleerimine	16
2.4 Monokromaator-spektromeeter.....	19
2.5 Katsekamber ja krüostaat.....	22
2.6 Tarkvara	24
3. Eksperimentaalosa ja tulemused	27
3.1 Mõõtesüsteemi justeerimine	27
3.2 OPO ajalise koste mõõtmine.....	28
3.3 Spektraalkineetilised uuringud.....	30
Kokkuvõte.....	33
Kasutatud allikad	34
Lisad.....	35

Lühendite loetelu

CCD – laengusidestusseadis (*charge coupled device*)

IRF- ajaline koste (*instrument response function*)

LLC – osaühing (*limited-liability company*)

LYB – liitium-ütrium-boraat, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

OPO – optiline parameetiline ostsillaator (*optical parametric oscillator*)

PMT – fotokordisti (*photomultiplier tube*)

RE- haruldane muldmetall (*rare earth*)

S. Ü. – suhteline ühik (*arbitrary unit*)

SCU – spektraalpuhasti (*spectral cleaning unit*)

SFG – liitharmonikute generaator (*sum-frequency generator*)

SH – sekundaarharmoonikud (*secondary harmonics*)

TRLFS – aeglahutusega laserfluorestsentspektroskoopia (*time-resolved laser fluorescence spectroscopy*)

UV-Vis-NIR – ultraviolet-nähtav-lähiinfrapuna (*ultraviolet-visible-near-infrared*)

YAG - ütrium-alumiinium-granaat, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Sissejuhatus

Laia keelutsooniga materjalide elektroonstruktuuri ja luminesentsomaduste uurimine on kaasaegse tehnoloogia vajadusi arvestades vägagi perspektiivikas teadusvaldkond. Taoliseid materjale uuritakse muuhulgas järgmiste rakenduste kontekstis:

- kiirguskahjustuste tekke- ja paranemisprotsessid tuumasünteesi reaktorites;
- optiliste materjalide omaduste modelleerimine, eesmärgiga leida seoseid struktuuri ja aine kiirguslike omaduste vahel;
- elektronstruktuuri modifitseerimine, relaksatsioon- ja ülikiired protsessid stsintillaator- ja detektormaterjalide arenduses.

Tartu Ülikooli füüsika instituudi Ioonkristallide füüsika laborisse optilise parameetrilise ostsillaatori (OPO) soetamine oli töö teostamise ajendiks. OPO-l põhinev ja käesoleva töö käigus konstrueeritud UV-Vis-NIR (ultraviolet-nähtav-lähiinfrapuna) piirkonnas töötav aeglahutusega spektraalseade võimaldab uurida mitmesuguste stsintillaator-, fosfoor-, valgusdiod- ja dosimeetriliste materjalide luminesentsomadusi. OPO kui koherentne suure kiiritustihedusega impulssvalgusallikas on spektraalkineetilisteks uuringuteks üks sobilikemaid ergastusallikaid. Selles seadmes on ühendatud sellised luminesentsuuringute läbiviimise seisukohalt olulised aspektid, nagu võimalus ergastada uuritavaid materjale laias spektraalvahemikus 210-2600 nm ning uurida nii kiire kui aeglase kustumisajaga luminesentsi (ergastava pulsi kestus on 3 ns).

Töö käigus tuli lisaks spektroskoopia- ja optika-alastele teadmistele rakendada insenertehnilisi kui ka tarkvaralisi lahendusi arvutil juhitava spektroskoopiasüsteemi loomiseks. Eesmärkide saavutamiseks kasutatakse abivahenditena muuhulgas andmetöötlusprogrammi Origin, geomeetrilise optika simulatsioonide programmi Synopsys, 3D-joonestusprogrammi SolidWorks ning programmeerimiskeelt LabView.

1. Kirjanduse ülevaade

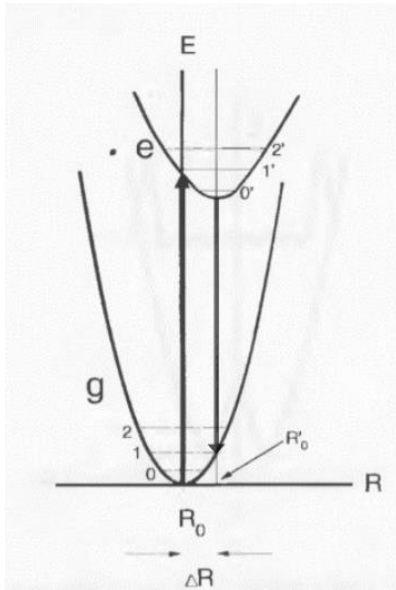
1.1 Luminestsents

Luminestsents on üldnimetus nähtusele, kus toimub iseeneslik valguse kiirgamine ergastatud aatomite poolt aines. Aatomite ergastamiseks on mitmeid võimalusi, kuid levinumad protsessid on fotoluminestsents, kus kõrgema energiaga footoni neelamisel kiiratakse uus erineva (üldiselt madalama) energiaga valguskvant, ning elektroluminestsents, kus valguskvant emiteeritakse ainet läbiva elektrivoolu toimetel. Sekundaarsele valguskvandle on iseloomulik ergastanud kiirgusest erinev lainepikkus ning levikusuund kõikidesse ruuminurkadesse. Fotoluminestsentsi protsessis loovutavad ergastatud aatomid valguse neeldumisel omandatud energia nii luminestsentsi kui ka soojusena. Seetõttu on luminestsentsi saagis tihedalt seotud relakseerumisprotsessidega aine aatomite ergastatud olekus ja põhiseisundis. [2]

1.2 Konfiguratsioonikoordinaatide mudel ja energieetilised üleminekud

Konfiguratsioonikoordinaatide mudel on laialt levinud kirjeldusviis luminestseeruvate kiirgustsentrite iseloomustamiseks. Joonise 1 järgi võib näha, et mudelit kujutatakse tavaliselt graafikuna, kus x-teljel on konfiguratsioonikoordinaat, mis kirjeldab luminestsentsitsentri koondnihkumist võnkumiste mõjul ning y-teljel on energia. Alumine ja ülemine parabool kirjeldab, vastavalt, põhi- ja ergastatud olekute energia sõltuvust konfiguratsioonikoordinaadist. Kiirguse neeldumise käigus toimub tsentri üleminek ergastatud olekusse. Vastavalt, luminestsentsi korral toimub elektronüleminek tagasi põhiseisundisse.

Joonisel 1 on kirjeldatud energieetilised üleminekud vertikaalsetena, lähtuvalt elektronüleminekute ja aatomituumade liikumiskiiruse erinevusest. Horisontaaltelg kirjeldab aatomituumade liikumist, mida iseloomustab tuumade nihe R . Kuna elektronide liikumiskiirus on oluliselt suurem tuuma omast, siis loetakse elektronide ülemineku protsessi ajal tuuma liikumine nulliks. Neeldumis- ja kiirgusüleminekud algavad eelistatult madalaimalt võnkumisastmelt $v=0$, kuna sellel asub võnkumist kirjeldava lainefunktsiooni maksimum ehk need olekud on kõige rohkem asustatud. [3] Energieetiline vahe elektronseisundite vahel ja elektronide vastasmõju võnkumistega määrab kiiratud footonite energieetilise jaotuse ehk kiirgusspektri. Just kiirgusspektrid annavad aine spektroskoopilisel uurimisel põhilise informatsiooni selle kiirgustsentri elektronseisundite kohta.



Joonis 1. Konfiguratsioonikoordinaatide diagramm. Ergastamata oleku (g) miinimumi koordinaati on tähistatud kui R_0 . Ergastatud oleku (e) miinimum on nihutatud R_0 suhtes, uus koordinaat on R'_0 . Mõlema elektronoleku jaoks on näidatud võnkumisolekud, vastavalt, $v=0,1,2$ ja $v'=0,1,2$. Energiaseisundite miinimumide vahelist nihet kujutab ΔR . Asukohtades R_0 , R'_0 toimuvad maksimaalse intensiivsusega neeldumis- ja kiirgusprotsessid. [3]

1.3 Luminestsentsi kustumiskineetika

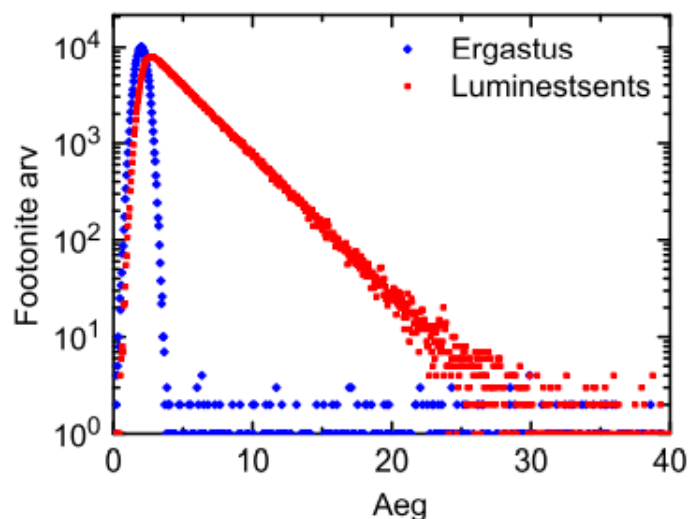
Lisaks spektrile on luminestsentsispektroskoopias uuritava aine karakteriseerimiseks oluliseks informatsiooniallikaks luminestsentsi kustumine ajas, mida saab kirjeldada järgmise valemiga:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$$

Valem 1. Ergastatud aatomite arvu sõltuvus ajast.

kus N on ergastatud aatomite arv ajal t , N_0 on alghetkel ergastatud aatomite (või molekulide) arv ja τ on kustumisaeg. See on võrdne ajavahemikuga, mille jooksul ergastatud seisundis viibivate aatomite arv kahaneb e korda. Kustumiskineetika ajalise sõltuvuse esitamiseks kasutatakse kõige sagedamini poollogaritmilist koordinaatteljestikku, kus y-teljel kuvatakse kümnendlogaritmilises esituses valguse intensiivsus (footonite arv) ning x-teljel lineaarses skaalas aeg. [3]

Eksperimentaalfüüsikas on materjalide kustumiskineetika uurimiseks üheks olulisemaks vahendiks ostsillokoop, mis mõõdab lühikeste pingeimpulsside muutust ajas. Need tekitatakse fotoelektronkordisti abil, kus üksikud footonid väljutavad selle dünoodidest elektrone, mille arvu kõrgepinge rakendamisel laviiniefekti tõttu kordistatakse ja seeläbi mõõdetav elektriline signaal saadakse. Kustumiskineetika mõõtmiseks peab ergastusallika valgusimpulsi kestus olema märgatavalt lühem luminestsentsi kustumisajast. Kustumisaja arvutamiseks on vajalik fikseerida aja telg ning mõõtmiste alguspunkt. See saadakse ostsillokoobi teiseks sisendiks oleva ergastusallika lülitumissignaalist ehk trigerist, mis määrab luminestsentsi kustumise algushetke $t=0$.

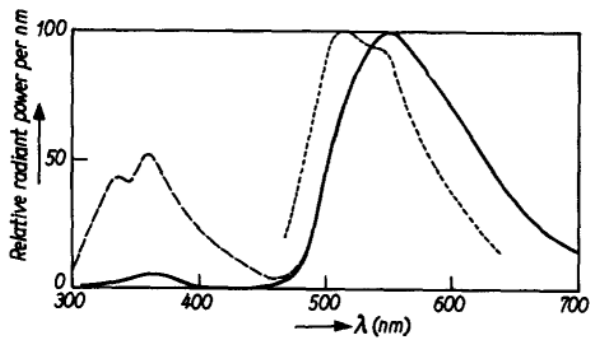


Joonis 2. Poollogaritmilises teljestikus kustumisaja graafik. Punased andmepunktid lähendatakse sirgega, mille tõusu kaudu saadakse kustumisaeg. [3]

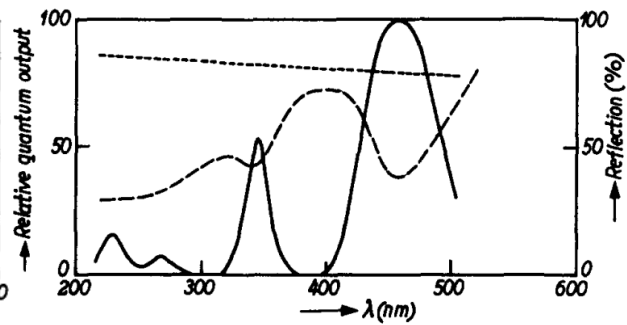
1.4 Haruldaste muldmetalliioonidega lisandatud kristallid

Bakalaureusetöö käigus valminud seadme karakteriseerimiseks valiti kaks erinevate omadustega haruldaste muldmetalliioonidega lisandatud kristalli. Esimeses neist, Ce^{3+} -ga lisandatud ütrium-alumiinium-granaadis $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}), on luminestsentskiirguse teke tingitud $d-f$ orbitaalide vahelistest elektronüleminekutest. Need on valikureeglite kohaselt lubatud üleminekud, mida kirjeldab orbitaalkvantarvu muut $\Delta L = 1$. $d-f$ üleminekud on kiired, nendega seotud kiirguse kustumisajad on nanosekundites skaalas mõõdetavad ning iseloomulikud on laiad kiirgusribad. [4] YAG: Ce^{3+} võib pidada üheks enim uuritud stsintillaatormaterjaliks, mille luminestsentsi ergastus- ja kiirgusspektrid, kustumisaeg ja kvantsaagis on teada juba 1960-ndatest aastatest [5]. YAG: Ce^{3+} kasutatakse muuhulgas valgete valgusdiodide valmistamisel kollase tooni saamiseks, dosimeetrilistes rakendustes ja kõrge energiaga osakeste detektorites. Meditsiinidiagnostikas kasutatakse materjali stsintillaatorina röntgenkiirguse detekteerimiseks [6].

Selle materjali luminestsentsspektrit elektronergastusel iseloomustab karakteristiklik intensiivne rohekas-kollane kiirgusriba 550 nm piirkonnas. Selle kiirguse jaoks mõõdetud ergastusspektris esineb kaks intensiivsemat ergastusriba 365 ja 460 nm piirkonnas ning sealjuures on välja toodud, et ergastamisel 460 nm juures on luminestsentsi kvantsaagis ~2 korda kõrgem (Joonis 4). [5]



Joonis 3. YAG:Ce³⁺ kiirgusspekter. Pideva joonega on tähistatud katoodkiirega ergastamisel ning punktiirjoonega UV-ergastusel saadud spektrit. [5]



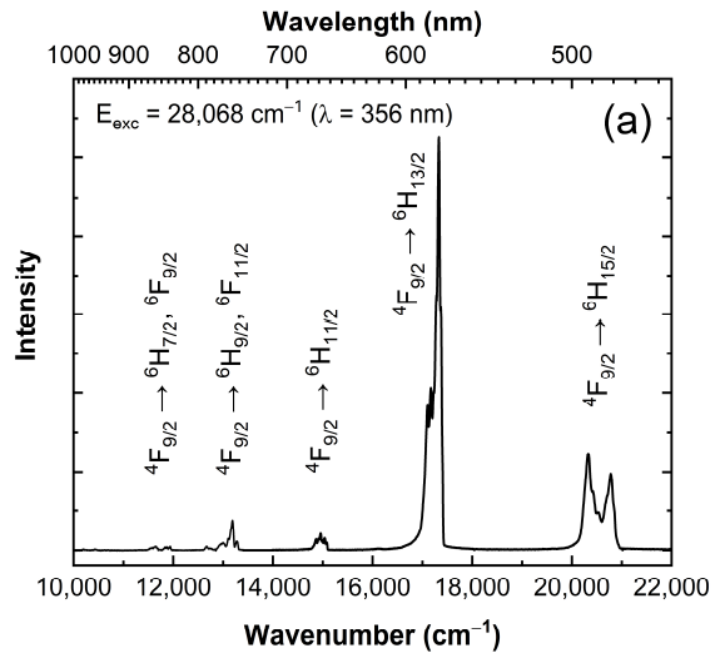
Joonis 4. YAG:Ce³⁺ normaliseeritud ergastusspekter (pidevjoon), kriipsjoonega tähistatud selle difuusne peegeldusspekter ning punktiirjoonega lisandamata YAG'i difuusne peegeldusspekter. [5]

UV-allikaga ergastatud YAG:Ce³⁺ kiirgusspektri kohta teatakse, et selles esineb lai kiirgusriba, intensiivsuse maksimumiga 540 nm juures. Samuti kiirgab materjal lähi-ultravioletses piirkonnas sügavamal UV-s (220 nm, 270 nm) ergastamisel. Eelnevalt kirjeldatu on välja toodud joonisel 3. G. Blasse 1967. aastal ilmunud artiklis on 0,1 µs katoodkiire impulssergastusel saadud YAG:Ce³⁺ kustumisajaks 0,07-0,08 µs. [5]

Boraatide kristallid, mille hulka kuulub ka töös uuritud düsproosiumi ja üterbiumiga lisandatud liitium-ütrium-boraat Li₆Y(BO₃)₃ (LYB) on tuntud mitmete kasulike optiliste omaduste poolest. Boraadid on läbipaistvad laias spektraalpiirkonnas, sh ultravioletses alas. Lisaks esineb neis mittelineaarseid efekte. Rakenduste osas leiavad neutrondetektorites kasutatud liitumboraadid, kuna nad sisaldavad looduslikke ⁶Li ja ¹⁰B isotoope. Liitium-ütrium-boraat Li₆Y(BO₃)₃ on tuntud kui fosfoor-, laser- või stsintillaatormaterjal sõltuvalt kasutatud muldmetalli lisandist. LYB on omadustelt hea maatriksmaterjal, kuna ta sisaldab ainult ühte tüüpi ütriumi kristallograafilisi võresõlmi, kuhu võib seonduda ükskõik milline haruldase muldmetalli (RE – *rare-earth*) lisand. Liitium-ütrium-boraadi kristallstruktuur on anisotroopiline ning sellest tulenevalt esineb selles kindlasuunalisi energia üleminekuid. Eksperimentaalselt on tõestatud, et materjalis esineb märgatav kustumisaaja pikenemine üterbiumi kontsentratsiooni suurenemisel kuni 20 at% sisalduseni. Kolmevalentne Dy³⁺ LYB'i lisandina on aga huvipakkuv, kuna selles esineb suhteliselt intensiivne valge valguse emissioon, mida on võimalik ära kasutada laserites, kuvarites ning optilistes sidevõrkudes. [7]

Töös uuriti kahte erinevate lisanditega kristalli: LYB:Dy³⁺ ning kaas-lisandatud (ingl k. *co-doped*) LYB:Yb³⁺, Dy³⁺. Mõlemas lantaniidioonis esinevad keelatud *f-f* üleminekud, mis toimuvad oluliselt madalama tõenäosusega kui näiteks lubatud *d-f* üleminekud ning on seetõttu

ka oluliselt aeglasemad – materjalide kustumisajad küündivad 1 millisekundini [4]. Lisaks on neil karakterseid joonspektrid (Joonis 5), mille detailsus on oluliselt kõrgem madalatel temperatuuridel [7]. Allpool toodud temperatuuril 4,2 K mõõdetud spektril on näha hulk spektrijooni 450- 900 nm piirkonnas, millest kõige intensiivsem on joonte grupp tsentraaljoonega 577 nm juures. Lisaks on joonisel toodud igale kiirgusribale vastavad elektronüleminekud.



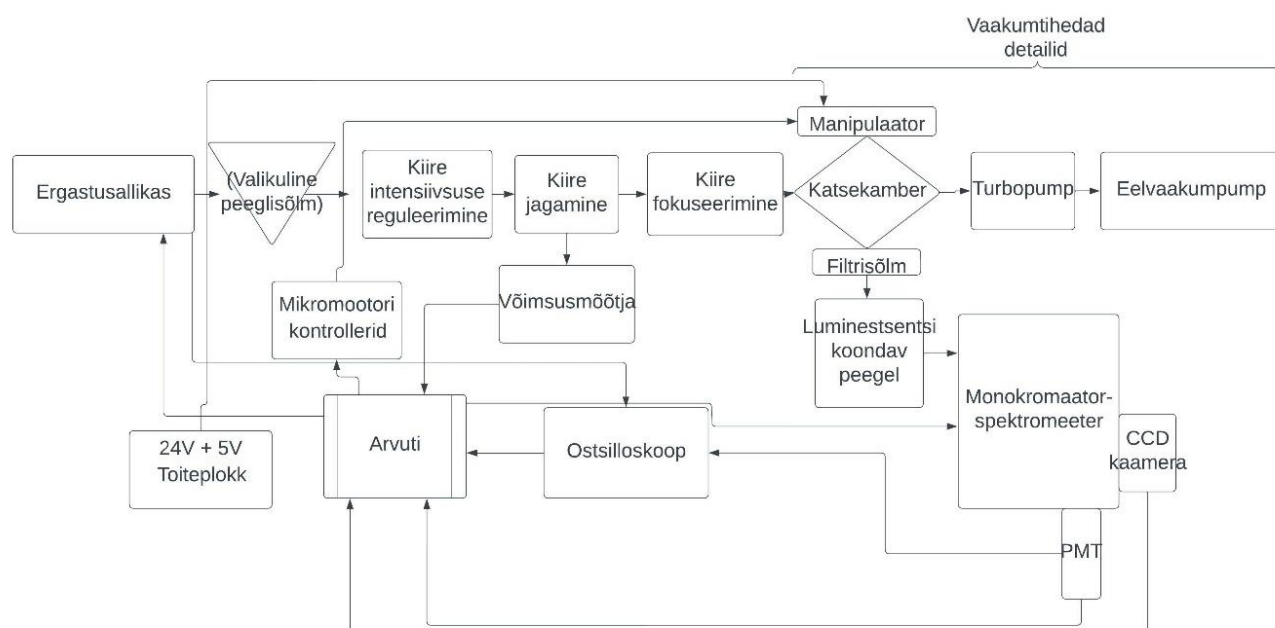
Joonis 5. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Dy}^{3+}$ 1 at% kiirgusspekter 356 nm ergastusel. Toodud on ka igale joonele vastavad elektronüleminekud. $T = 4,2 \text{ K}$. [7]

2. Metoodika ja eksperimentaalne osa

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli konstrueerida suure kiiritustiheduse ja laia spektraalpiirkonnaga seade luminesentsi kiirgusspektrite ja kustumiskineetika uurimiseks. Nõutud spektraalvahemik ergastuskiirgusele, tulenevalt seadmes kasutatava spektromeetri tööpiirkonnast, oli sügavast ultravioletist lähiinfrapunaseni ehk lainepikkustel 210-1300 nm. Kiirete stsintillaatorite kustumiskineetika uurimiseks pidi ergastusimpulss olema kestuselt nanosekundite suurusjärgus. Luminesentsi temperatuurisõltuvuse mõõtmiseks oli oluline tagada võimekus eksperimendi läbi viimiseks krüogeensetel temperatuuridel.

2.1 Eksperimentaalsüsteemi osad

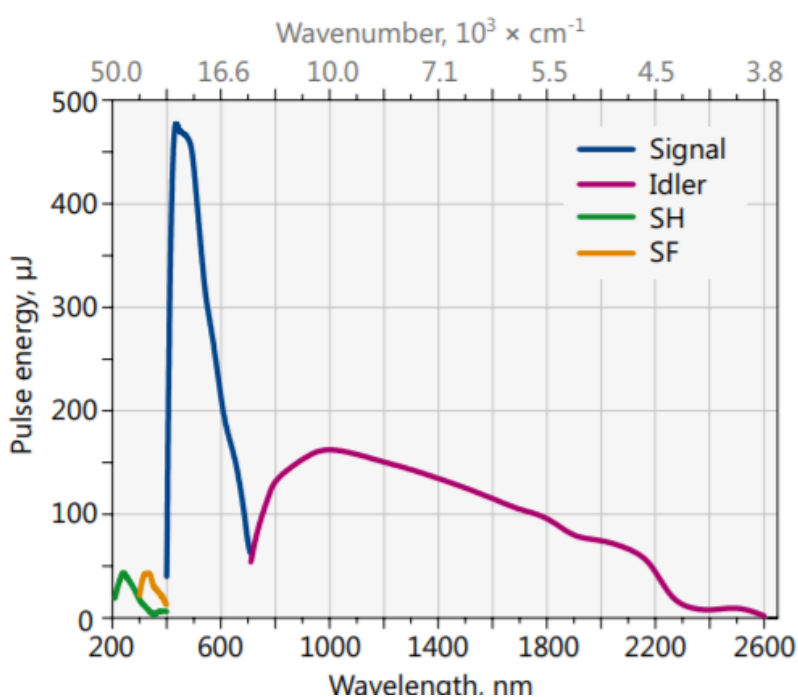
Ehitatava eksperimentaalseadme (Joonis 6) põhilisteks komponentideks on ergastav valgusallikas - optiline parameetiline ostsillaator EKSPLA NT242, kiire juhtimiseks, koondamiseks ja laseri võimsuse reguleerimiseks kasutatav optika, katsekamber, krüopea katseobjekti hoidjaga, vaakumsüsteem Edwards T-Station 85, monokromaator-spektromeeter Andor SR 303i-B ning valgusdetektorid. Luminesentsi kustumiskineetika registreerimiseks kasutatakse fotoelektronkordisti Hamamatsu H3378-50 ja ostsillooskoobi LeCroy waveRunner 6100A kombineeritud lahendust. Eksperimentaalseadme mitmete komponentide kontrollimiseks, näiteks, motoriseeritud polarisaatori Thorlabs K10CR1/M ja katsekambri XY-manipulaatori HuntVac MTS-275-155 liigutamiseks, lasersüsteemi käitamiseks ja andmete kogumiseks, kasutatakse teadusvaldkonnas levinud tarkvarapaketti LabView.



Joonis 6. Katseseadme üldskeem.

2.2 OPO kui ergastusallikas

Aeglahutusega laserergastusega fluorestsentspektroskoopia süsteemi konstrueerimine algas juulis 2021, kui Tartu Ülikooli füüsika instituudi ioonkristallide laborisse saabus EKSPLA NT242 optiline parameetiline ostsillaator. Seadet iseloomustab lai kasutatav spektraalvahemik 210-2600 nm, lühike pulsi kestus 3-6 ns 1000 Hz töösagedusel, kõrge maksimaalne pulsi energia 600 μJ (töövahemik 10-600 μJ) ning viimasest kahest omadusest tulenevalt kõrge maksimaalvõimsus 600 mW (tööpiirkond 10-600 mW). Lisavarustusena on OPO-l sekundaarne spektraalpuhastiga väljund (SCU), mis tagab genereerivatest sagedustest vaba, spektraalselt puhta monokromaatse kiire. Samuti on lisatud sekundaarharmoonikute ja liitharmoonikute genereerimissõlm, mis võimaldab lasersüsteemi väljundis saada lainepikkusi vahemikus 210-405 nm (Joonis 7).

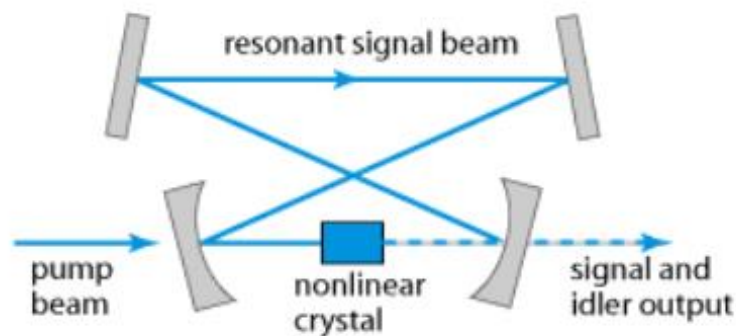


Joonis 7. EKSPLA NT242 eri moodulite spektraalkarakteristikud. Y-teljel laseri pulsi energiad (μJ), x-teljel lainepikkus nanomeetrites.[8]

Lasersüsteem koosneb neljast põhikomponendist:

- OPO-t pumpav Nd:YAG laser EKSPLA NL210
- Optiline parameetiline ostsillaator
- Sekundaar- ja liitharmoonikute genereerimissõlm (SH/SF)
- Spektraalpuhasti (SCU)

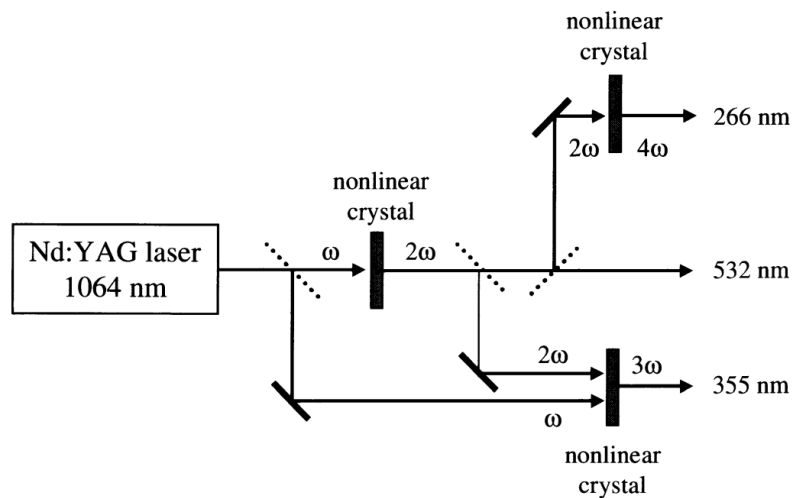
OPO pumpamiseks kasutatakse diodpumbatud Nd:YAG (neodüüm:ütrium-alumiinium-granaat, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$) resonaatori hüveteguri moduleerimisega (ingl k. *Q-switching*) impulsslaserit. [8] Resonaatori hüveteguri moduleerimine on üks võimalikest viisidest impulssrežiimis töötava laseri realiseerimiseks. Selle protsessi all peetakse silmas optilise resonaatori kadude moduleerimist. Esmalt hoitakse kaod resonaatoris piisavalt kõrged, et stimuleeritud emissiooni vältida, samal ajal pumbates aktiivkeskkonda kuniks on saavutatud märgatavalt suurem pöördhõive ulatus kui laseri tavarežiimis. Piisava energiatasemeni jõudmisel teostatakse resonaatoris ümberlülitus väiksete kadudega režiimile ning pöördhõivesse salvestunud energia vabaneb lühikese võimsa impulsina. Pockels'i rakku kasutatakse resonaatori hüveteguri moduleerimiseks, kuna selles esineb kasulik mittelineaarne efekt: kaksikmurdumine on kontrollitav välise elektrivälja rakendamisel. [3]



Joonis 8. Tüüpilise ringresonaatoriga optilise parameetrilise ostsillaatori põhimõtteskeem. Pumpamine toimub läbi dikroidpeegli. Signaal-väljund suunatakse eraldi resonaatorisse, jäänuklainet suunatakse resonaatorist välja. [9]

OPO keskseks osaks on kaks mittelineaarset beeta-baariumboraadi ehk BBO kristalli koos optilise resonaatoriga (Joonis 8). Mittelineaarses kristallis genereeritakse pumpavast lainest signaal- (*signal*) ja jäänuklainet (*idler*). Viimaste täpsem olemus on kirjeldatud allpool parameetriliste ostsillaatorite võtmeomaduste juures. Signaal- ja jäänuklainet omavaheline interaktsioon resonaatoris põhjustab nende amplituudide kasvu (parameetriline võimendus) ja vastava ulatusega pumpava laine summutamise. Võimenduse tõttu saab resoneeriv laine – signaal, jäänuklainet või mõlemad – võnkuda resonaatoris sellisel moel, et tekkivad kaod kompenseeritakse. Üks selliste kadude allikas on poolläbilaskev peegel, mille kaudu saab väljundlainet resonaatorist lahkuda (*laser output*). Parameetrilise ostsillaatori töötamiseks peab pumpava allika võimsus olema piisavalt suur, et tagada küllaldane võimendus resonaatoris toimuva iseenesliku võnkumise algatamiseks. Joonisel 9 on kujutatud tüüpiline skeem

sekundaarharmoonikute ja liitharmoonikute genereerimise abil fundamentaalsete sageduste saamiseks 1064 nm väljundiga Nd:YAG laserist. [10]



Joonis 9. Sekundaar- ja liitharmoonikute teke ND:YAG laseri 1064 nm lainepikkusest. [1]

Järgnevalt on välja toodud mõningad parameetriliste ostsillaatorite võtmeomadused:

- Konventsionaalsete laserite väljundlainepikkust on võimalik muuta väga kitsas ulatuses. Parameetrilistele ostsillaatoritele on iseloomulik lainepikkuste tüürimine laias spektraalvahemikus – alates sügavast ultravioletist kuni kesk-infrapunaseni. [9]
- Efektiivse parameetrilise võimendamise eeltingimuseks on faasisidestamine. On teada, et koherentsi teepikkus mittelineaarses protsessis avaldub kujul:

$$l_c = \frac{\pi c}{\omega[n^{2\omega} - n^\omega]} = \frac{\lambda}{2[n^{2\omega} - n^\omega]}$$

Valem 2. Koherentsi teepikkus mittelineaarses protsessis, mille jooksul tekib faasinihe 2π .

kus λ on pumpava laseri lainepikkus, $n^{2\omega} - n^\omega$ on lainearvuliselt kujult lainepikkuste kujule teisendatud 2π suurune faasinihe. Asendades valemisse Nd:YAG laserile tüüpilised väärtused $\lambda=1 \mu\text{m}$ ja $n^{2\omega} - n^\omega = 10^{-2}$ saame, et $l_c = 50 \mu\text{m}$. Ehk koherentsi teepikkus kristalli mõõtmetega võrreldes on väga väike. Seega, efektiivse parameetrilise võimenduse saavutamiseks on vaja täita tingimus $n^{2\omega} = n^\omega$, mis lainearvude kujul esitatuna on $k^{(2\omega)} = 2k^{(\omega)}$. Toodud tingimust saab rahuldada kui kasutada kindla nurga all orienteeritud kaksikmurdvaid kristalle.

- Mittelineaarsete nähtuste esinemiseks aines on vajalik kiiritustihedus suurusjärgus 10^{19} W/m^2 . Taoline valguse intensiivsus on saavutatav üksnes võimsa laseri abil, kuid ometi esineb mittelineaarsete efekte juba palju madalamate intensiivsuste juures. Nähtav makroskoopiline mõju avaldub suure hulga üksikute aatomite mittelineaarsete efektide

summamana, tingimusel, et need on omavahel faasis. Lainepikkuse tüürimine OPOs saavutatakse faasisidestamise tingimusi muutes ruumilise pööramise teel.

- Lainepikkuste tüürimine ühtlase sammuga laias spektraalpiirkonnas toimub allakonversiooni (ingl k. *down conversion*) teel, kus ühest footonist sagedusega ω saadakse kaks uut footonit ω_1 ja ω_2 tingimusel, et $\omega_1 + \omega_2 = \omega$. Viimasest võib järeldada, et protsessis tekkivad footonid sagedustega ω_1 ja ω_2 ei ole kindlalt defineeritud, üksnes energia jäävuse tingimus peab olema täidetud.
- Parameetiline võimendamine esineb kui pumpava allika ω juurde tekitatakse nõrk signaallaine ω_s . Nende segunemisel tekib jäänuklainet ω_i , tingimusel $\omega_i = \omega - \omega_s$. Tekkinud jäänuk-footonid tekitavad pumpava kiirguse lainega interaktsioonil omakorda uusi signaal-footoneid. Kui faasisidestamise tingimused on täidetud, on võimalik energiat üle kanda pumpavalt lainelt signaal- ja jäänuklainetele. Kui mittelineaarne kristall asub optilises resonaatoris, mis on resonantsis kas ω_i või ω_s -ga, siis sellist süsteemi nimetatakse parameetriliseks resonaatoriks. [10]
- Jäänuklainet eesmärgiks on kanda optilisest võimendist ära pumpava footoni ja signaal-footoni energiatega vahe. Jäänuklainel on parameetrilise ostsillaatori töös oluline roll; kui OPO-t kasutatakse sellises spektraalpiirkonnas, kus jäänuklainet neeldub kristallis tugevalt, peab pumpav allikas olema märgatavalt võimsam ning seega on kogu protsessi efektiivsus madal.
- Mittelineaarsesse kristalli ei salvestata energiat. Parameetiline võimendus esineb ainult pumpava laine olemasolul, selle energia kōikumine mõjutab otseselt signaallaine võimsust. [9]

OPO neljandaks oluliseks komponendiks on spektraalpuhastussõlm. See koosneb motoriseeritud prismast PR4.1 ja kahest Pellin-Broca tüüpi prismast PBP 4.1 ja 4.2 (Lisa 1). Esimese prismaga suunatakse OPO väljundkiir eemale põhiväljundist kahe järgmisele prismale, kus toimub kiire spektraalne puhastamine. Pellin-Broca prismad eraldavad sisenevast valgusest ühe kindla lainepikkuse, mis väljub sisendist täpselt 90° nurga all. Spektraalne puhastamine on vajalik kõrge intensiivsusega sekundaarharmoonikute kõrvaldamiseks OPO kiirgusspektrist. [8]

2.3 Optika ja 3D-modelleerimine

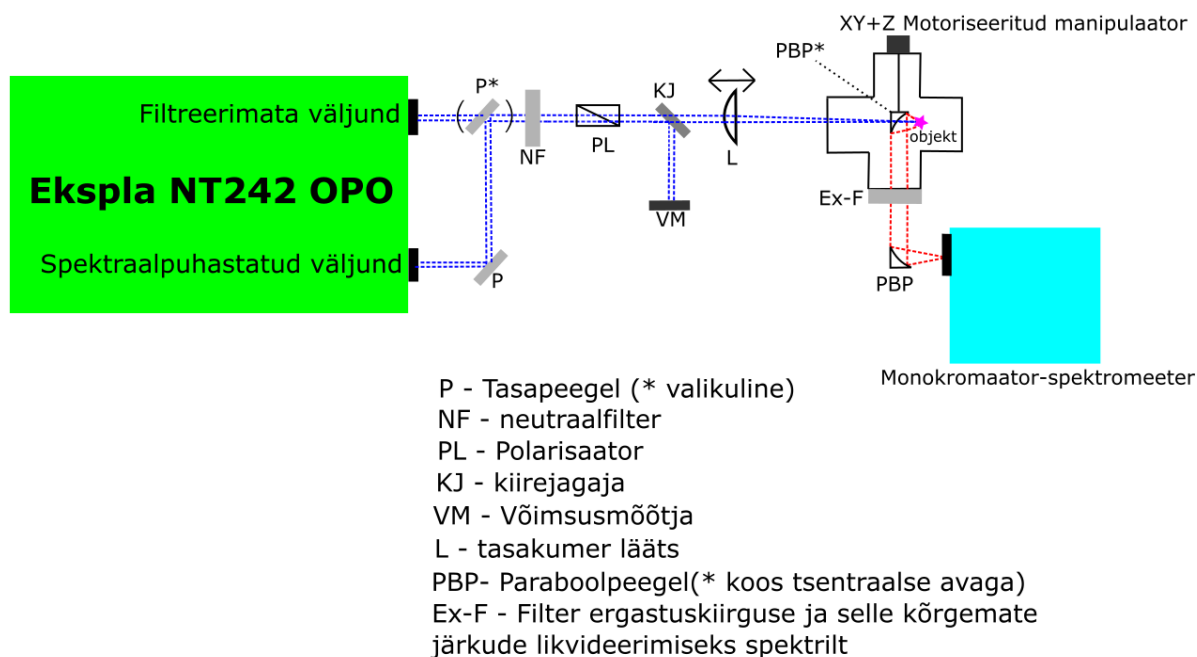
Optiline süsteem koosneb järgnevatest komponentidest:

- Peegelsüsteem OPO spektraalpuhastatud väljundi kasutamisel
- Polarisaator ja filter valguse intensiivsuse vähendamiseks
- Diafragma ja koondav lääts kiire kuju ja fookuse manipuleerimiseks
- Kiirejagaja ja võimsusmõõtja

OPO ja katsekambri vahel (Joonis 10) asuva optilise sõlme eesmärgiks on esiteks, põhiväljundi ja spektraalpuhasti (SCU) kiirte suunamine ühele tasandile peeglite abil. Need valiti ettevõtte Thorlabs Inc. kataloogist UV-piirkonna jaoks kohandatud pinnakattega (peegeldustegur $R > 96\%$). Peeglihoidjate valikul sai määravaks justeerimisvõimaluste hulk. Soetatud hoidjatel on peegli asendit võimalik muuta kolmest punktist seadekruvikute abil. Joonisel 10 toodud peegel P* on eemaldatav spektraalselt puhastamata väljundi kasutamisel. Teiseks, kiire intensiivsust muudetakse vajadusel, kasutades selleks Thorlabs'i mikromootor-manipulaatori abil pööratavat polarisaatorit (koosneb kahest α -BBO Wollaston-prismast), mis võimaldab lineaarselt polariseeritud OPO kiire intensiivsuse reguleerimist vahemikus 0-100%. Intensiivsuse reguleerimiseks valiti lisaks kaks neutraalfiltrit optiliste tihedustega 0,7 ja 2,0 (vastavalt 20% ja 1% läbilaskvusega).

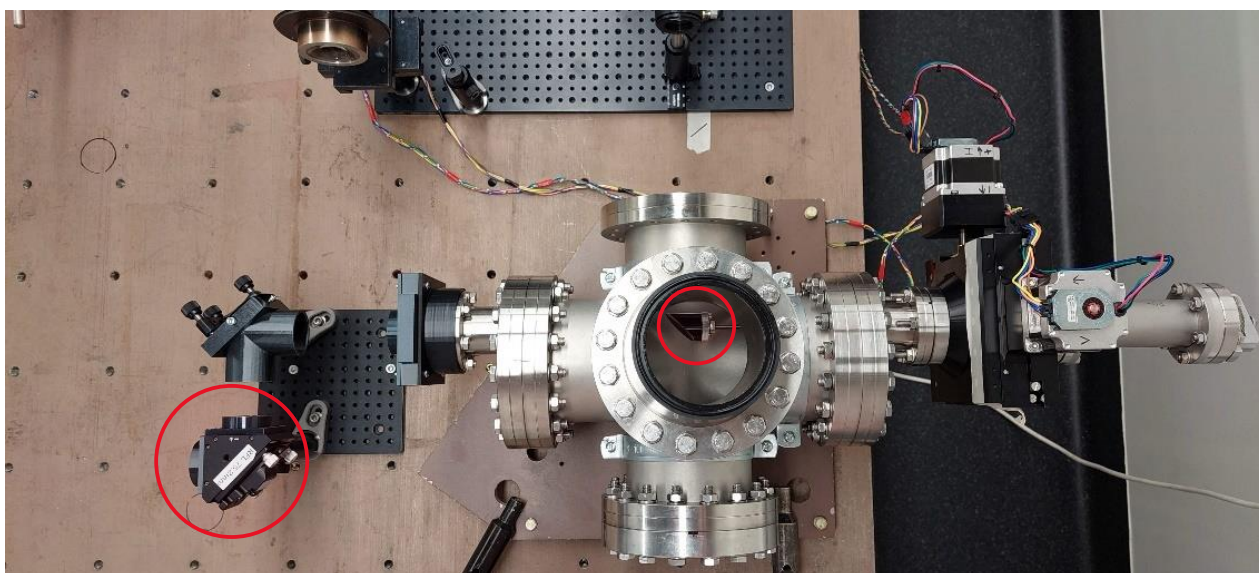
Sobiliku intensiivsusega kiir jagatakse seejärel kiirejagajas, kus ergastuskiirguse põhikomponent suunatakse katsekambri sisendisse ning teine komponent võimsusmõõtjasse. Järgnevalt fokuseeritakse OPO väljundist lähtuv 3*6 mm elliptiline kiir ratsuril asuva koondava kumerlääts abil. Viimase fookuskauguseks valiti 30 cm ruumilistel kaalutlustel. Koondava lääts fookuskauguse asukoht on sõltub kasutatavast lainepikkusest kromaatilise aberratsiooni tõttu, selle kompenseerimiseks on süsteemis ette nähtud lineaarset translatsiooni võimaldav kumerlääts ratsur ning seadekravid läätsel. Kiirejagajast peegeldunud valguspulsi energia ja keskmine võimsus mõõdetakse võimsusmõõtjaga. Selleks kasutatakse optilise pinna peegelduskadu, mis sõltub OPO väljundkiirguse lainepikkusest ning mille ulatus on 0,7-8% selle intensiivsusest 210-1300 nm spektraalalas. Peegelduskao väärtuste lai vahemik tuleneb ergastusallika ehituslikest iseärasustest: erinevas spektraalpiirkonnas tekitavad OPO väljundkiire eri komponendid (*Signal*, *Idler*, *SH* või *SF*), igaüks lineaarselt polariseeritud kas vertikaal- või horisontaaltasandis. Tulenevalt Fresneli valemist muutub seetõttu ka kiirejagajast peegelduva kiire intensiivsus (põhjuseks s- ja p-polarisatsioonitasandite

muutumine). Lisaks on kõigi eelnimetatud OPO kiirguskomponentide väljundenergiad erinevad (Joonis 7) – kuni 1,5 suurusjärku.



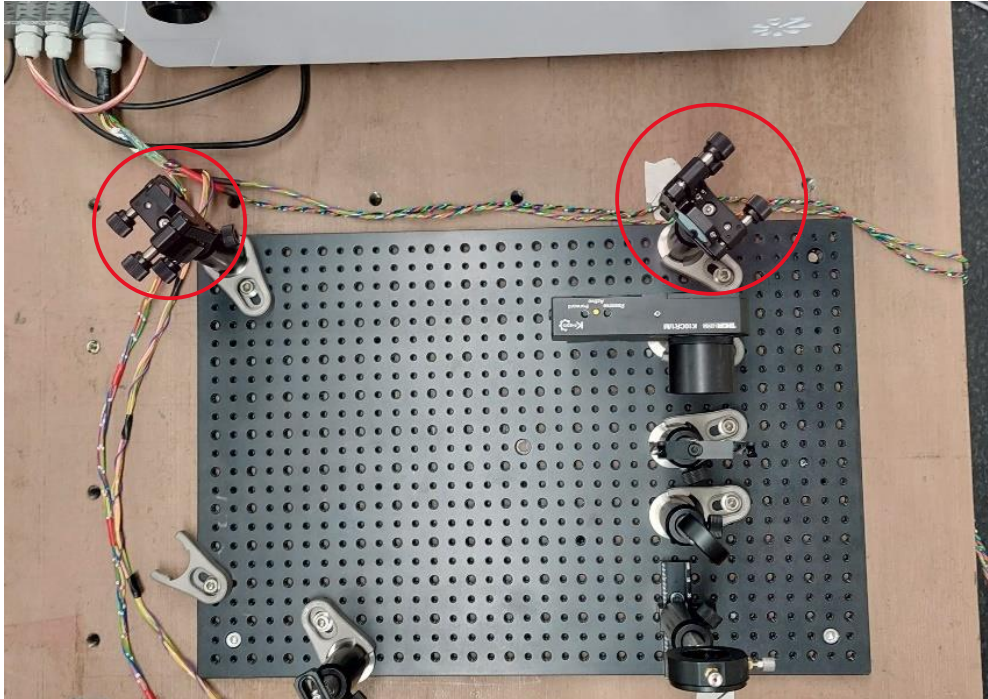
Joonis 10. Eksperimentaalseadme optiline skeem

Katsekambris ja sellele järgnevas luminesentsi registreerimise sõlmes asub optikaskeemi olulisim osa, milleks on paraboolpeeglite süsteem. Selle ülesandeks on uuritava luminesentskiirguse kogumine ja suunamine monokromaatori sisendpilule (Joonis 11).



Joonis 11. Katsekamber ja luminesentsi registreerimise sõlm vasakul. Läbi kambri ülemise lahtise ava näha primaarset paraboolpeeglit. Mõlemad paraboolpeeglid tähistatud punase ringiga.

Süsteem koosneb kahest paraboolpeeglist. Esimesel neist on keskel ~6 mm läbimõõduga ava, mille kaudu langeb ergastuskiirgus objektile. Seesama peegel on kinnitatud keermelati külge, mis omakorda on ühendatud kolmes sihis liigutatavale manipulaatori külge (Joonis 11).

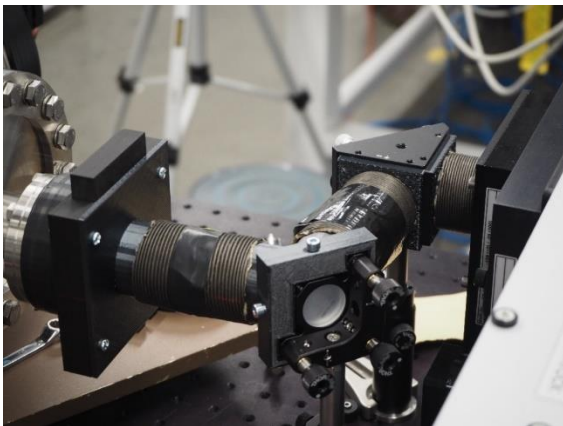


Joonis 12. Ergastuskiirguse optiline sõlm. Pildil näidatud konfiguratsioonis kasutatakse OPO SCU-väljundit. Paremal ääres komponentid ülevalt alla loetledes: tasapeegel hoidjal, mikrmootormanipulaatoril polarisaator, filtrihooldja, kiirejagaja, koondav lääts ratsuril.

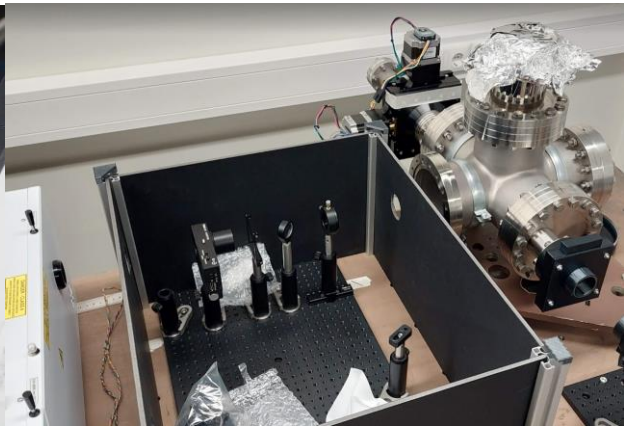
Kõik eksperimentaalseadmes kasutatavad peeglid on spetsiaalse UV-sobiliku alumiiniumkattega (Joonisel 12 tähistatud punaste ringidega), mis tagab >90% peegeldusteguri lainepikkuste vahemikus 250-450 nm. Ilma taolise katteta, oleks peeglite UV-piirkonnas kasutamisel märgatavad kaod luminesentssignaalis. Paraboolpeeglitel põhinev luminesentsi kogumissüsteem (Joonisel 11 tähistatud punaste ringidega) osutus valituks järgnevate kasulike omaduste tõttu: neil ei esine kromaatilist aberratsiooni ning paralleelsed kiirekimbud liiguvad sama optilise teepikkuse, mis parandab luminesentsi kustumiskineetika uurimisel ajalist lahutust. See asjaolu on eelkõige oluline Lundis MAX-IV Laboratory's asuval FemtoMAX kiirekanalil teostatavatel mõõtmistel parima võimaliku ajalise lahutuse saamiseks. Tollise läbimõõduga ja tolli kaugusel asetseva paraboolpeegliga on võimalik valgust koguda 1 steradiaani suuruselt alalt. See on oluliselt rohkem, kui konventsionaalse läätsedel põhineva süsteemi abil saavutatav.

Bakalaureusetöö raames ehitatava luminesentsi uurimise kompleksi mehhaaniliste komponentide ühendamisel ja monteerimisel oli asendamatuks abivahendiks FlashForge

Dreamer 3D-printer. Filamendina kasutati levinud ABS'i asemel polüpiimhapet (PLA) selle hea taustkiirguse varjestusomaduste tõttu ning ka kõrgema täpsusega printimise võimaluse tõttu. Koostud ja mudelifailid valmisid joonestustarkvara SolidWorks abil. Mainitud 3D-printeri abil valmistati laboris koha peal enamik eksperimentaalsüsteemi taustkiirguse varjestuse ühendusflantsidest, adapteritest (Joonis 13) ning alusplaatidest fotoelektronkordistite monteerimiseks spektromeetritele. Lisaks koostati 3D-koostud ergastusallika ja kambri vahelisest optilisest sõlmest ning selle varjestuskasti konstrueerimisel kasutatud nurgatükkidest (Joonis 14).



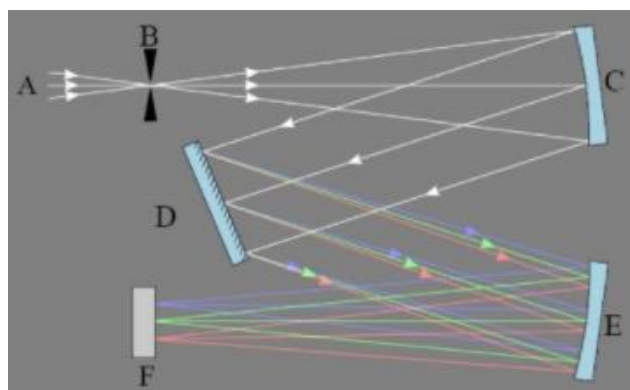
Joonis 13. Fotol on kujutatud Luminestsentsi registreerimise sõlmes kasutatav kiire varjestus.



Joonis 14. Fotol on kujutatud Ergastusallika optilise sõlme varjestuskast

2.4 Monokromaator-spektromeeter

Uuritava objekti luminestsentskiirguse registreerimiseks kasutatakse Andor Shamrock SR-303i spektromeetrit, mis põhineb Czerny-Turner'i tüüpi toroidpeeglite süsteemil (Joonis 15). [11]



Joonis 15. Czerny-Turner'i tüüpi spektromeetri põhimõtteskeem. A – sisendpilule langevad kiired, B – sisendpilu, C – primaarne toroidpeegel, D – difraktsioonivõre, E – sekundaarne toroidpeegel, F – detektor (fotokordisti või CCD-kaamera). [12]

Tegemist on nõudlikes madala valgusvoo tingimustes spektroskoopilisteks mõõtmisteks sobiliku seadmega. Andor Shamrock 303i spektromeetri (Joonis 16) abil on võimalik luminesentsi registreerimiseks kasutada kahte erineval väljundil asuvat detektorit, kas fotokordistit või CCD-kaamerat.



Joonis 16. Andor Shamrock 303i. Esiplaanil on kujutatud sisendpilu (kattega), vasakul detektori väljundflants ning allpool mõned andmeside- ja vooluühendused. [13]

Spektromeeter on varustatud järgnevate lisaosadega: motoriseeritud sisend- ja väljundpilu ning väljundit ümberlülitav peegel (võimaldab valikuliselt tüürida kahe erineva detektori vahel) ning pöörlev trummel erinevate tehniliste näitajatega difraktsioonivõrede vahetamiseks. Eksperimentaal mõõtmiste läbiviimisel on võimalik kasutada kolme erinevat difraktsioonivõret, 300/300, 300/500 ning 1200/300. Antud tähistuses on esimene arv võre joonte arv millimeetri kohta ning teine näitab, mis lainepikkusele nanomeetrites on võre optimeeritud. Kiirgus-, ergastus- ja kustumiskineetika spektrite registreerimiseks on võimalik valida kahe erineva juhtprogrammi vahel. CCD-detektori juhtimiseks kasutatakse Andor Solis tarkvara (Solis Software [13]), kuid samas on OPO-t, toroidpeegli manipulaatorit ja sekundaarmonokromaatorit võimalik üheaegselt kontrollida ka LabView-l baseeruva tarkvara abil.

Joonisel 17 on kujutatud kõrge (kuni 95%) kvantefektiivsuse ja madala pimevooluga ($0,0006-0,025 \text{ e}^-/\text{piksel/s}$ –, väärtused antud minimaalse temperatuuri juures) CCD-sensor, mis on sobilik kasutamiseks luminesentsuuringutel ning Raman-spektroskoopias. CCD-kaamera korpusesse on sisse ehitatud Peltier' termoelektriline jahutus, millega on võimalik saavutada temperatuure kuni -95°C . See võimaldab signaal/müra suhet parandada, kuna pimevoolust tingitud müra kahaneb madalatel temperatuuridel minimaalseks. [14]



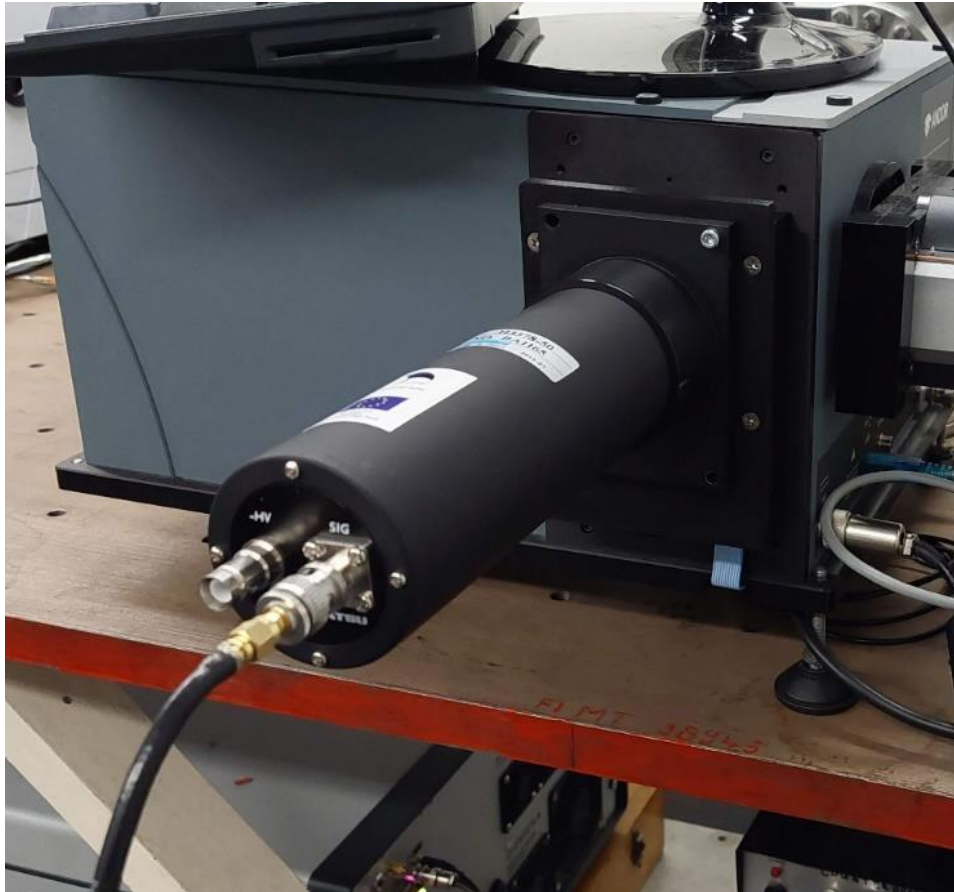
Joonis 17. Andor Idus 416 paigaldatuna Andor Shamrock spektromeetrile.

Teises Andor Shamrock 303i spektromeetri väljundpordis kasutati Hamamatsu H3378-50 või H8259-02 fotoelektronkordistit (Joonis 18). Viimase tehnilistest parameetritest olulisimad on lai kasutatav spektraalpiirkond 185-900 nm, kõrge maksimaalne tundlikkus $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{pW}^{-1}$ 400 nm juures ning suhteliselt madal pimevool keskmise väärtusega 400 loendusühikut/s 25°C juures.



Joonis 18. Hamamatsu H8259-02koos Shamrockile kinnituva alusplaadiga.

Hamamatsu H3378-50 (Joonis 19) on 8 dünnoodiga fotoelektronkordisti, mis on laboris kasutusel eelkõige lühemate luminesentsentsi kustumisaegade mõõtmiseks spektraalpiirkonnas 160-650 nm. Selleks otstarbeks sobilikuks teeb antud fotokordisti kiire ajaline koste (IRF-*instrument response function*), mille väärtus on ligikaudu 0,8 ns. Samuti on see ligi suurusjärgu võrra tundlikum ($2,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{pW}^{-1}$) kui eelnevalt kirjeldatud Hamamatsu H8259-02. [15]



Joonis 19. Hamamatsu H3378-50 paigaldatuna Andor Shamrock 303i-le.

2.5 Katsekamber ja krüostaat

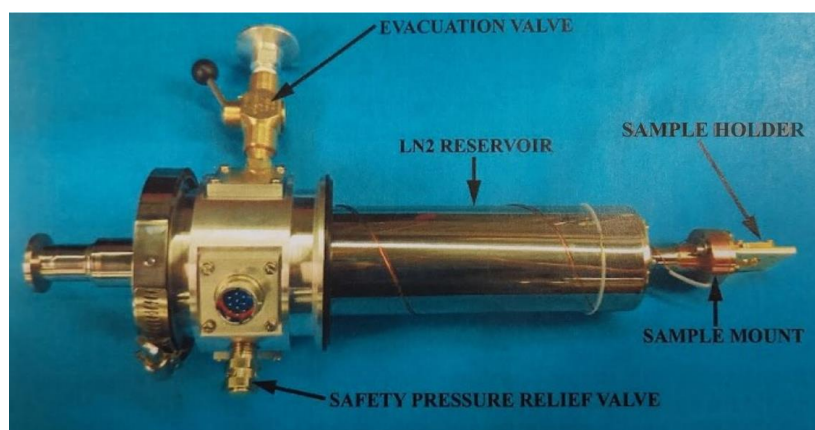
Katsekamber on kõrg-vaakumsobilikust roostevabast terasest viie-suunaline rist (Joonis 11), mille igas otsas asuvad KF100 (saksa k. *klein flange*) vähendatud üleminekuga KF40-le flantsid (välja arvatud pealmine krüostaadi-ava). Hetkel on OPO eksperimentaalsõlme maksimaalne saavutatav vaakumitase 10^{-5} Pa, mis saavutatakse Edwards T-Station 85 vaakumpumpaga pumpamisel. Kõigil flantsidel kasutatakse sobiva suurusega vitoonkummist tihendeid.

Kambri viiest avast neli avanevad horisontaalselt 90° nurga all erinevatesse suundadesse. Ergastusallika poolt vaadatuna, esimeses otse optilise telje suunas paiknevas avas asub suure läbilaskvusulatusega kvartsaken (190-3000 nm), mille ees oleva diafragma saab vajadusel ergastusallika kiire läbimõõtu vähendada. Vaadates ergastusallika poolt piki optilist telge kambrisse, jääb vasakule lineaarse translatsiooni sõlm. See koosneb kambri flantsile kinnituvast kolmes sihis liigutatavast manipulaatorist, mille kaks telge on motoriseeritud ning arvutist kaugjuhitavad. Liikumine kolmanda telje suunas, ehk horisontaalsuunas risti optilise teljega, on reguleerimiskruviga käsitsi teostatav. Manipulaatoriga on ühendatud keermelatt,

mille otsas paikneb luminescentskiirgust koguv tsentraalse avaga paraboolpeegel ergastuskiire läbiviimiseks (Joonis 11).

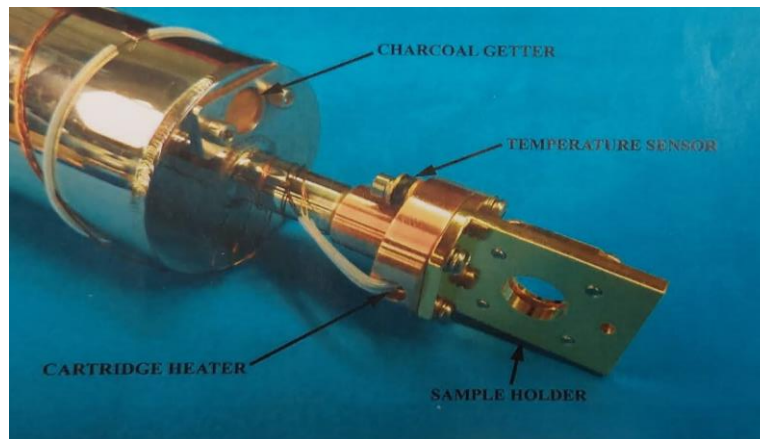
Läbi ava pääseb ergastav valgus katseobjektile. Manipulaator on ergastuskiirguse sisendflantsi suunas nihkes selleks, et kambri tsentris oleks piisavalt ruumi katseobjekti hoidjale. Samavõrra on nihkes optilisest teljest paremale jääv väljundaken, kuhu suunatakse toroidpeegli abil uuritava objekti luminescentskiirgus, mis väljub kambrist paralleelsete kiirtena. Skeemis katseobjekti hoidja taga olev flants on ette nähtud suurema läbimõõduga vaateakna või vaakumsüsteemi ühendamiseks. Viimane, üles suunatud flants on mõeldud Janis VPF-800 vedela lämmastiku (LN2) krüopea ühendamiseks kambriga. Kirjeldatu on kujutatud joonisel 11.

Eksperimentaalsüsteemi keskmes oleva kambriga on mõeldud kasutamiseks Janis Research Company LLC VPF-800 tüüpi krüostaadi krüopead (Joonised 20, 21). Tegemist on vedela lämmastiku düaar-mahutiga varustatud proovihoidjaga, mille küttekeha on ühendatud termokontroller, mis võimaldab eksperimentides muuta lineaarselt kütmisprogrammi temperatuurivahemikus 78-800 K. Krüopea keskseks osaks on nn nõel vedela lämmastiku anuma ja katseobjekti hoidja vahel. Nõelaga kontrollitakse krüostaadi allajahutuse ning üles soojendamise kiirust. Proovialuse kohal asub küttekeha ning temperatuurisensor. [16]



Joonis 20. Janis VPF-800 küliliasendis. Fotol on kujutatud vaakumühendus, kaitseklapp, vedela lämmastiku mahuti, katseobjekti hoidja ja selle kinnitus ning kütetraadid. [16]

Krüostaadi ülemisse otsa on jäetud ruumi kaabli läbiviikudele lisa-elektronika ühendamiseks.



Joonis 21. Lähivõtte krüostaadi alumisest otsast. Fotol on kujutatud aktiivsöe getter (laboris kasutataval seadmel puudub), kütteelement, temperatuurisensor ja katseobjekti hoidja. [16]

2.6 Tarkvara

Eksperimendisüsteemi juhtimistarkvara disainimisel on lähtunud teadusliku eksperimendi läbiviimise neljast tähtsamast põhimõttest:

- Tuleb fikseerida kõik tundmatud parameetrid, välja arvatud üks
- „Vaba“ tundmatut muuta piisavalt suures ulatuses, et tulemus oleks üheselt nähtav
- Jälgida, kuidas tulemus muutub. Andmed salvestada
- Lõpplingimuseni jõudmisel või vea ilmnemisel katkestada mõõtmine

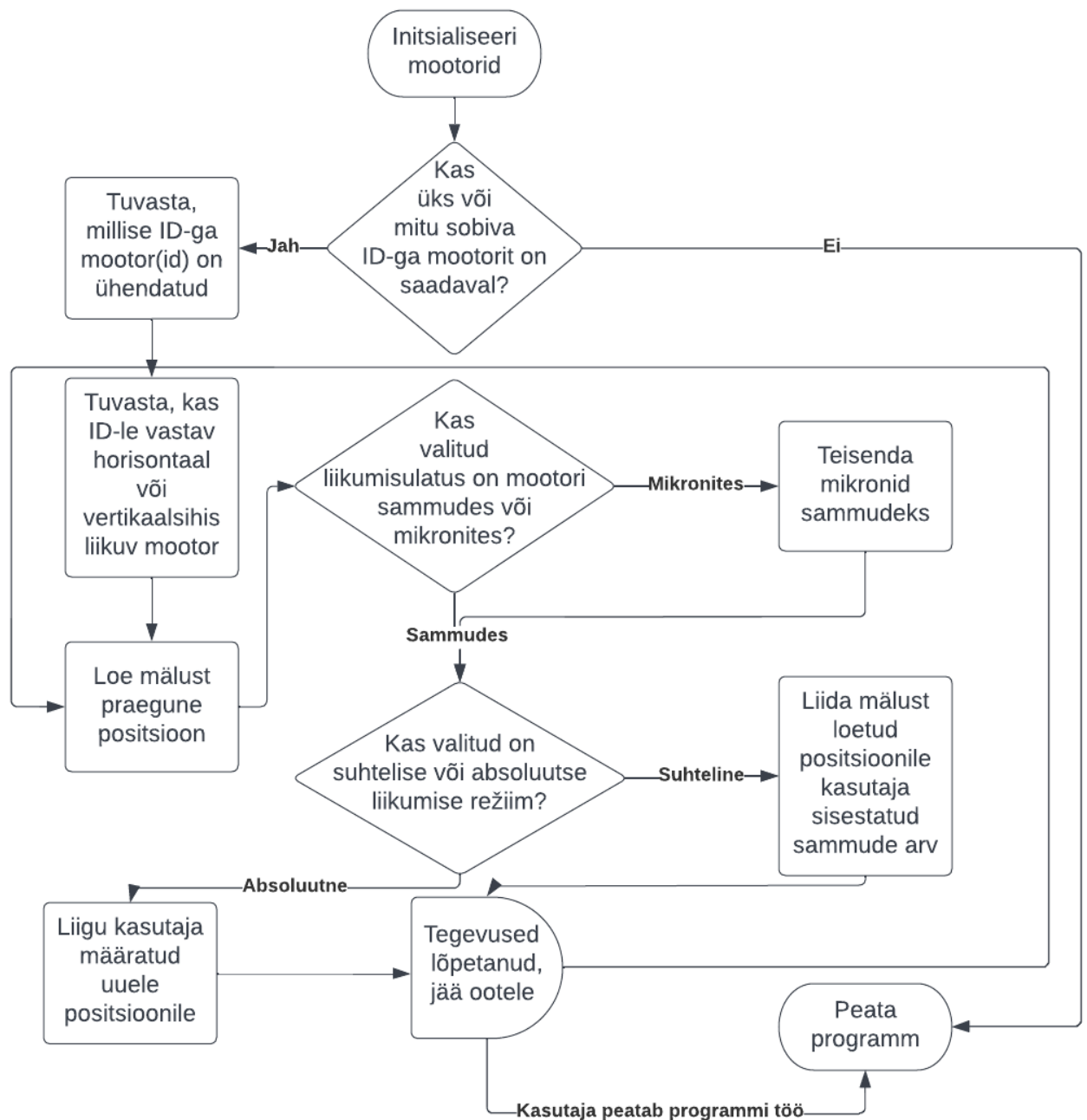
Spektroskoopias on võimalik toimida eeltoodud skeemi järgi sarnaselt:

- Vabaks muutujaks on ergastuslainepikkus või intensiivsus
- Viimast muudetakse vastavalt eksperimendile sobivas ulatuses
- Jälgitakse, kuidas muutub luminesentsi lainepikkus, intensiivsus
- Lisaks on võimalik kolmandas koordinaatteljestikus kuvada ajaline sõltuvus (luminesentsi kustumiskineetika) või ka temperatuurisõltuvus (termoluminesents, luminesentskiirguse või kustumiskineetika temperatuurisõltuvus)
- Jõudnud ergastusvahemiku lõppu, katkestatakse mõõtmine

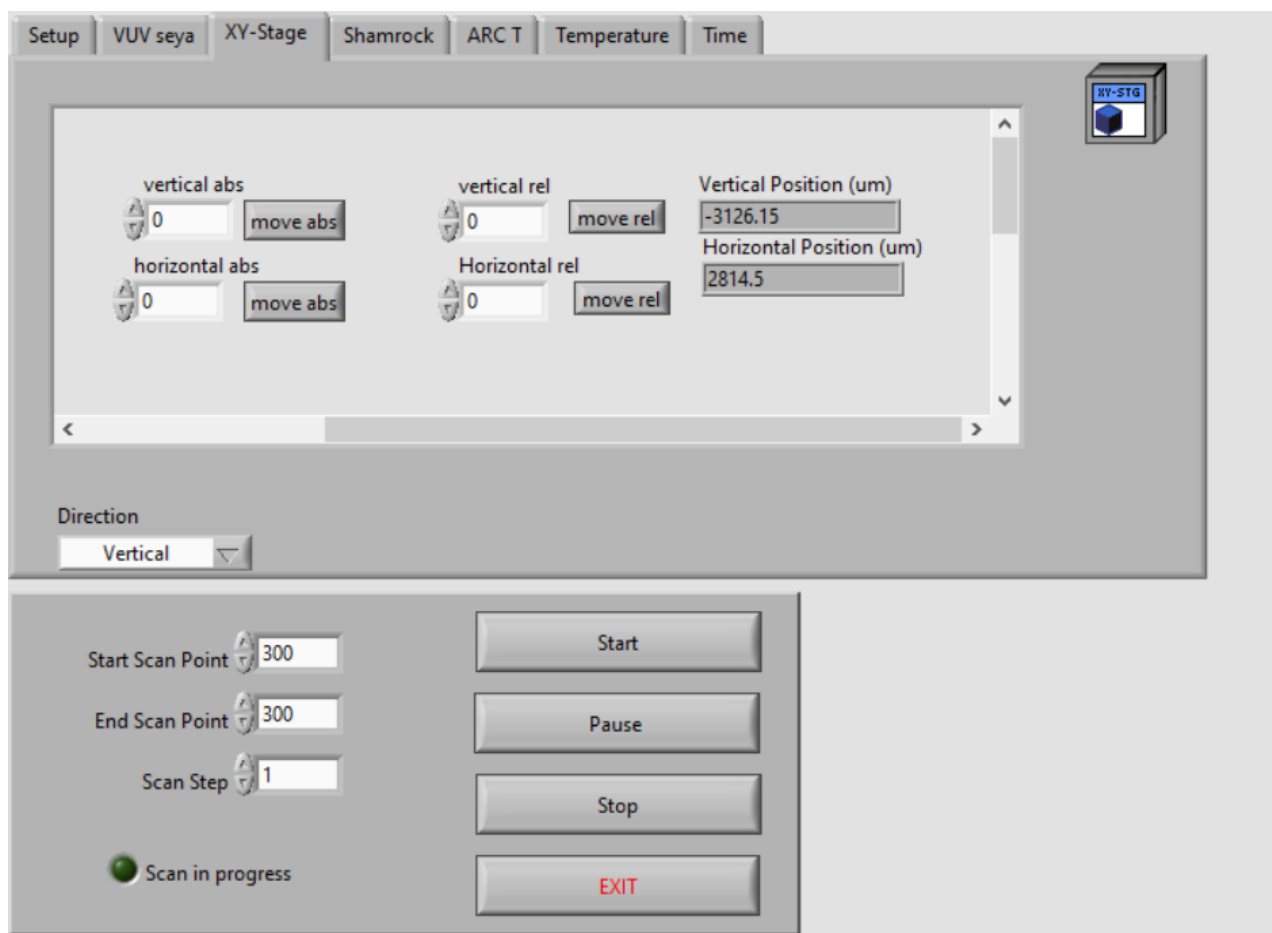
Kirjeldatud loogikale vastavalt toimib ka LabView juhtimistarkvaras ergastusallika (OPO) skaneerimine ja skaneerivas režiimis XY-manipulaatori liigutamine. Seda on võimalik teostada ka manuaalselt (Joonis 22), sisestades soovitud manipulaatori asukoha koordinaadid.

Käesoleva töö raames kirjutati laboris spektraalmõõtmiste jaoks kasutatava UniversalMeasurements LabView-programmi põhjal uus alamprogramm „XY-stage“ (Joonis 23), millel on analoogne funktsionaalsus samm-mootorite tootja Trinamic IDE integreeritud

programmeerimiskeskonnas (ingl. k *integrated development environment*). Selles on võimalik lugeda, kirjutada ja salvestada väärtustesse mitmesuguseid samm-mootori opereerimiseks vajalikke parameetreid. Loodud „XY-stage“ programm on võimeline opereerima nii absoluutsete kui suhteliste ühikutega ning need võivad olla mikronites või samm-mootori sammudes.



Joonis 22. Mitte-skaneerivas režiimis töötav XY-manipulaator.

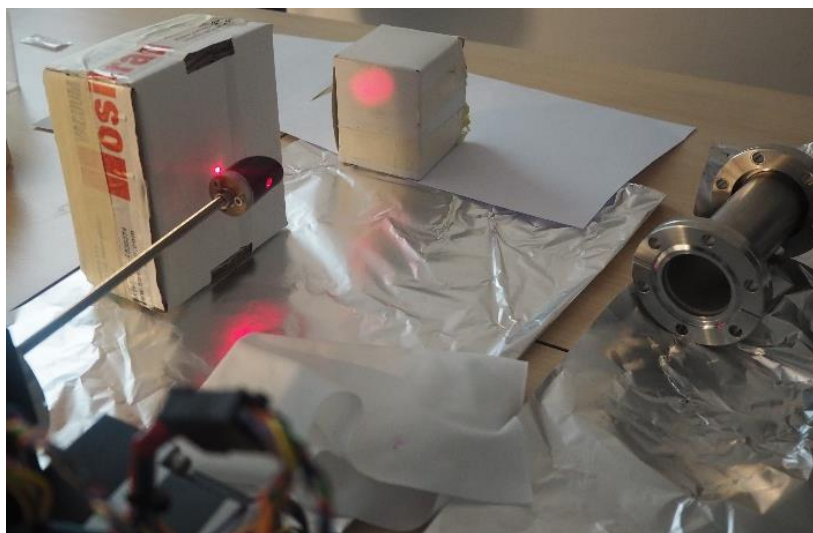


Joonis 23. Manipulaatori juhttarkvara LabView kasutajaliides.

3. Eksperimentaalosa ja tulemused

3.1 Mõõtesüsteemi justeerimine

Eksperimentaalsüsteemi justeerimisel lähtutakse üldisest põhimõttest, et suuremahulised ning -mõjulised süsteemi asendi muutused ja nihutused teostatakse esimesena ning liigutakse edasi üha peenemate reguleerimisvõimaluste poole. Käesoleva töö katseseadme puhul alustati kambri kõrguse fikseerimise ja loodimisega ning kiire sisendava ergastusallika suhtes ristseisu asetamisega.



Joonis 24. Valge papi abil hajutatud valgus simuleerib proovi luminesentsi. Tagumisel pappkarbil on nähtav soovitud kujuga homogeenne valguslaik.

Järgnevalt kontrollitakse luminesentsi ergastuse poolse optilise sõlme komponentide asukohta optilisel tasandil. Selleks kasutatakse punast ehituslaserit, mis asetatakse joonisel 7 toodud peegli P* asukohta. Alternatiivselt saab kasutada ka tugeva neutraalfiltri ja polarisaatori kombinatsiooni abil minimaalse intensiivsuseni reguleeritud OPO kiirt. Seejärel asetatakse katseobjekti hoidjale valge paberi tükk ergastusvalguse hajutamiseks või mõni muu sobilik materjal, millelt hajuv valgus imiteeriks uuritava proovi luminesentsi. Erilise tähelepanu all on hajunud valgusest tekkinud kujutise ühtlane intensiivsuse jaotus ja kogu kujutise täpne fookus monokromaatori sisendpilul. Kujutis peaks olema hajuspeegelduste ja aberratsioonivaba.

Edasisel justeerimisel kasutatakse OPO kiirgust, reaalsel proovi (näiteks YAG:Ce³⁺ kristalli) ning spektromeetrit. Mõõdetakse video-režiimis fotokordistiga või CCD-kaameraga fikseeritud pilu laiuse juures loenduste arvu ning muudetakse ükshaaval optiliste komponentide asendit, alustades suurema liikumisulatusega detailidest nagu koondav lääts ratsuril. Eesmärgiks on iga komponendi asendi muutmisega saavutada maksimaalne võimalik signaalitugevus.

Eksperimentaalsüsteemi disaini üheks puuduseks on primaarset paraboolpeeglit manipulaatoriga ühendav keermelatt (Joonis 24), mis juba väiksemate mehaaniliste mõjutuste korral hakkab võnkuma ning nihutab seetõttu peegli paigast ära. Süsteem on ülitundlik primaarse paraboolpeegli asendi suhtes, seda nii peeglit läbiva ava tõttu, läbi mille langeb primaarkiirgus proovile kui ka fookuse tõttu, mis määrab kambri väljuva paralleelse kiirte kimbu intensiivsuse ja homogeensuse ning seega loetava signaali. Kriitilise tähtsusega on ava joondatus optilise teljega. Justeerimist raskendab ka asjaolu, et roostevabast terasest kambri sisepinnad annavad spektromeetri sisendpilu asukohas mitmesuguseid peegeldusi (hajunud OPO kiir, hajunud luminescentskiirgus), mis moonutavad katseobjekti kujutist pilul.

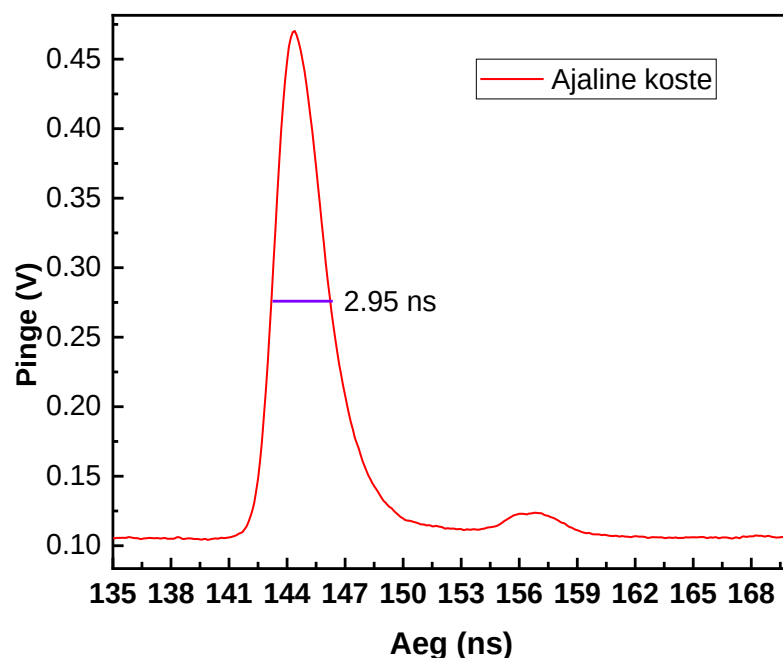
3.2 OPO ajalise koste mõõtmine

Kui spektraalmõõtmisi saab teha lihtsamate pidevas režiimis töötavate ergastusvalgusallikatega nagu deuterium- või ksenoonlambiga, siis kustumiskineetika uurimiseks on vaja impulssvalgusallikat. Selle konkreetne tüüp valitakse vastavalt mõõdetava proovi kustumisaajale, ergastava pulsi kestus peab olema oluliselt lühem luminescentsi kustumisajast.

Ergastusallika valgusimpulsi kestus ja tõusuaeg (ingl k. *rise time*) on kriitilise tähtsusega aeglahutusega spektroskoopiasüsteemi karakteriseerimisel. Need parameetrid määravad süsteemi ajalise lahutuse ning seega ka kiireima uuritava luminescentsi kustumiskineetika. Kuna ergastusallikana kasutatava OPO pulsi ajaline kestus on suurem Hamamatsu H3378-50 fotokordististi ajalisest kostest, oli seadet kirjeldava ajalise kostefunktsiooni arvutamiseks võimalik mõõta spektromeetrisse jõudnud ergastusallikast hajunud valgust. Pulsside visualiseerimiseks kasutati LeCroy waveRunner 6100A ostsilloskoopi, millega ühendati ergastusallika trigger ning fotokordisti väljund. Võimalikult puhta signaali kuju saavutamiseks kasutati impedantsi sobitamise võtet. Selleks asetati fotokordisti väljundi ja ostsilloskoobi sisendi vahele reostaat, mille takistus seati vastavusse signaaljuhtme impedantsiga 50 kΩ.

Impedantside sobitamine on vajalik kõrgsageduslike signaalide korral, kui esineb signaali tagasipeegeldumist allikasse, mis kustumiskineetika mõõtmisel moonutab signaali kuju.

Reostaadi takistuse suurendamine (kuni 1 M Ω) võimaldab pikemate kustumisaegadega proovide mõõtmisel saada pideva kustumiskõvera fotokordistile harvem saabuvatest üksikutest footonitest ning kasvatada signaali intensiivsust ajalise lahutuse arvelt. Põhimõtte seisneb selles, et ostsilloskoopi saavad vooluimpulsid „kuhjuvad“ suure takistusega reostaadis ehk toimub signaali akumulatsioon. On ilmne, et integreeritud signaal on intensiivsem, kuid samas halveneb selle ajaline lahutus. Viimane faktor aga pole pikema kustumisajaga proovi mõõtmisel määrav.

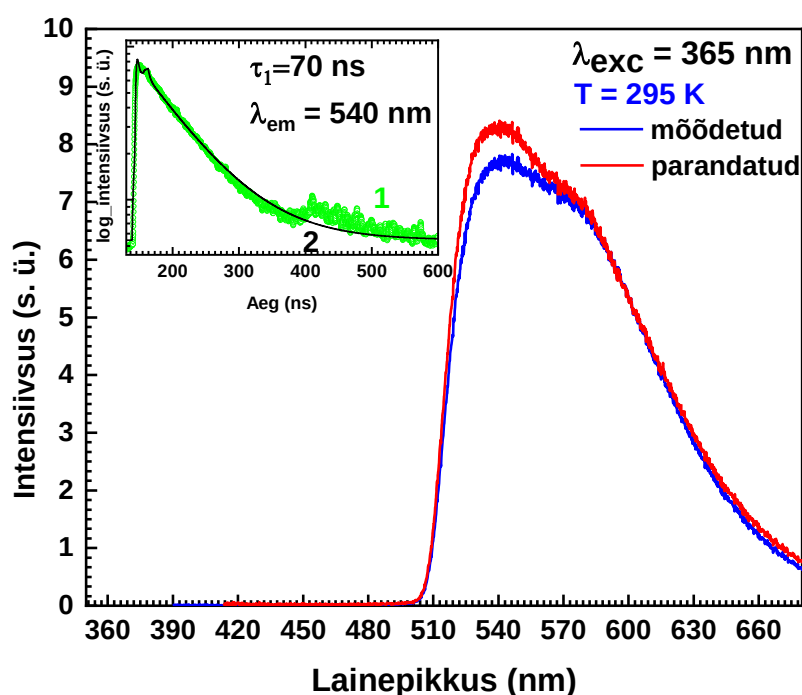


Joonis 25. OPO pulsi kuju PMT pinge-aja teljestikus. Pulsi poolkõrguslausel mõõdetud ajaline koste on tähistatud sinise joonega.

Joonisel 25 on toodud OPO ergastuspulsi ajaline spekter, mis on salvestatud läbi Shamrock 303i monokromaator-spektromeetri, kasutades Hamamatsu H3378-50 fotokordistit ja LeCroy waveRunner 6100A ostsilloskoopi. Spektri poolkõrguslause määrab ajalise koste, mille väärtuseks saadi 2,95 ns. See vastab tehnilise passi andmetele ning on sobilik kiirete stsintillaatorite, mille kiirguse kustumisaeg on nanosekundites, uurimiseks. Töö eksperimentaalses raames mõõdeti ühe kiire ning ühe aeglase luminesentsiga materjali kustumiskõverad.

3.3 Spektraalkineetilised uuringud

YAG:Ce³⁺ võib pidada niinimetatud klassikaliseks ja üheks enim uuritud stsintillaatormaterjaliks, mistõttu valiti see esimeseks seadme karakteriseerimise objektiks. Mõõtmisel kasutati ergastuslainepikkust 365 nm ning 300 joont/mm difraktsioonivõret, mis on 500 nm piirkonnas optimeeritud. Spektraalkineetilised mõõtmised teostati toatemperatuuril.

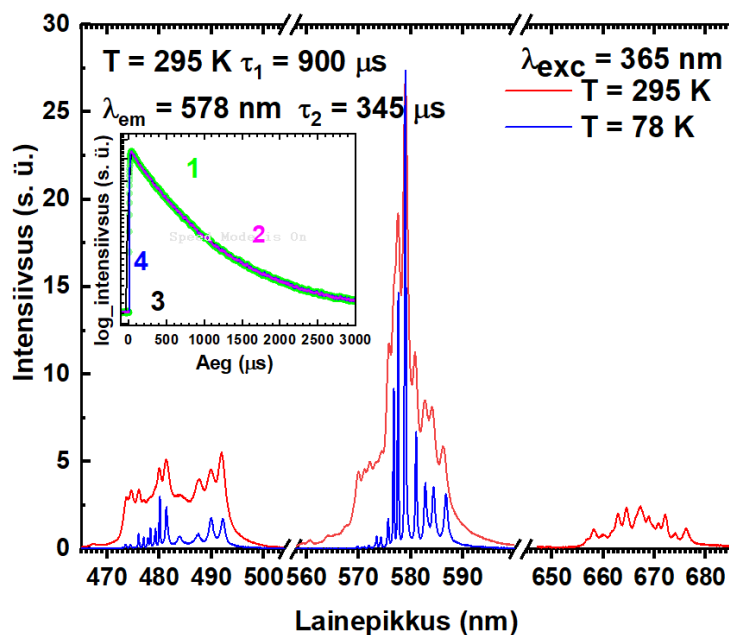


Joonis 26. 365 nm ergastusel mõõdetud YAG:Ce³⁺ 0,2 at% kiirgusspekter. Sisestatud joonisel on toodud kustumiskõver (1) ja arvutuslik lähend (2).

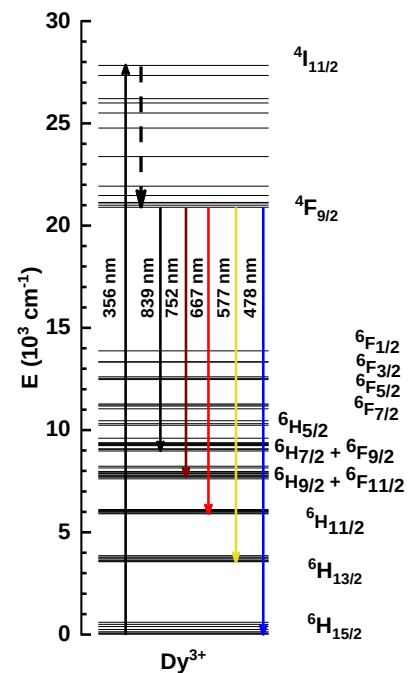
YAG:Ce³⁺ 0,2 at% 365 nm ergastusel saadud toatemperatuurine kiirgusspekter on toodud joonisel 26 (sinine pidevjoon). Kiirgusspektri maksimum asub lainepikkusel 540 nm ning märgatav õlg 570 nm piirkonnas. Punase pidevjoonega tähistatud spektri korral on rakendatud aparaatfunktsiooni, mille korral on mõõdetud kiirgusspekter läbi jagatud spektraalsüsteemi tundlikkusega. Sellisel viisil esitatud spektri näol on tegemist luminesents-spektri tegeliku kujuga. Mõõdetud spektri kiirgusriba keskel paiknev õlg kinnitab lõhenenud põhiseisundi (²F_{7/2}, ²F_{5/2}) olemasolu. Töös saadud eksperimentaaltulemused langevad hästi kokku G. Blasse 1967. aasta artiklis tooduga (Joonised 3, 4). [5]

YAG:Ce³⁺ 0,2 at% kustumiskineetikat uuriti toatemperatuuril 365 nm ergastusel 540 nm kiirguse jaoks (Joonis 26, kõver 1). Kustumisaja välja selgitamiseks kasutati eksponentsiaalset ühekomponentset lähendit (kõver 2), mille tulemusel leiti, et YAG:Ce³⁺ kustumisaeg on $\tau_1 = 70$ ns.

Võttes aluseks asjaolu, et kaaslisandatud LYB:Yb³⁺ 20 at%, Dy³⁺ 1 at% kristallilt mõõdetud üles-konversiooni luminesentsi spektri interpreteerimiseks on oluline võrrelda seda lisandite endi spektritega, mõõdeti eksperimentaalsüsteemiga lisaks kaaslisandatud LYB-le ka LYB:Dy³⁺ 1 at% kiirgusspekter. Joonisel 27 nähtavad spektraaljooned kuuluvad düsproosiumile ning üterbiumi kiirgusspekter on eraldiseisvalt toodud joonisel 29. Mõõtmised teostati nii toatemperatuuril kui madalal temperatuuril (78 K), kasutades ergastuslainepikkusena 365 nm. Joonisel 27 on näha spektraaljooni kolmes piirkonnas: 470-495, 570-590, 655-680 nm. Toatemperatuuril ja madalal temperatuuril mõõdetud spektrite võrdlusest on näha, et madalal temperatuuril muutub spekter oluliselt detailsemaks. See aitab kaasa tulemuste interpreteerimisele. 470-680 nm spektraalpiirkonnas toodud spektraaljoonte vastavad Dy³⁺ iooni elektroonsed üleminekud on toodud joonisel 28. Suurima intensiivsusega on joonte grupp tsentraaljoonega 577 nm juures, millele vastab üleminek ergastatud seisundist ⁴F_{9/2} – ⁶H_{13/2} madalamale energianivoole. Saadud eksperimentaaltulemused on vastavuses joonisel 5 toodud temperatuuril 4,2 K mõõdetud kiirgusspektriga, kuid käesolevas töös saavutati [7] võrreldes parem spektraalne lahutus.



Joonis 27. LYB:Yb³⁺ 20 at%, Dy³⁺ 1 at% joonspekter toatemperatuuril (punane pidevjoon) ning madalal temperatuuril (sinine pidevjoon). Poollogaritmilises esituses kujutatud aeglasema kiirguskomponendi kustumiskõver (1) ning selle arvutuslik eksponentsiaalne lähend (3). Samuti kiirema kiirguskomponendi kustumiskõver (2) ja selle lähend (4)

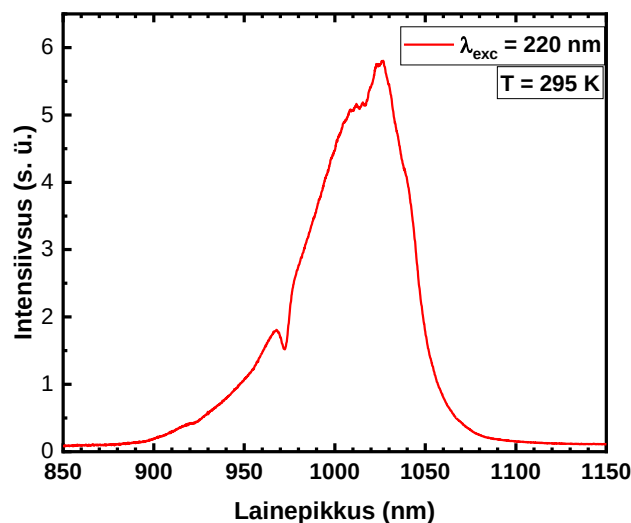


Joonis 28. Dy³⁺ energiaüleminekute skeem. Värviliste nooltega on toodud võimalikud relaksatsioonid ning neile vastava footoni lainepikkused. [7]

LYB:Yb³⁺ 20 at%, Dy³⁺ 1 at% kiirguse kustumiskineetikat uuriti ergastusel 365 nm 578 nm joonete grupi jaoks (Joonis 27, kõverad 1, 2). Salvestatud kustumiskõveratele rakendati eksponentsiaalset kahekomponentset lähendit ning kustumisaegadeks saadi $\tau_1 = 900 \mu\text{s}$ ja $\tau_2 = 345 \mu\text{s}$. Arvutatud lähendkõverad on näidatud pideva joonena (kõverad 3, 4). Tuleb mainida, et τ_2 komponendi integraalne intensiivsus on alla 5% summaarsest Dy³⁺ kiirgusest ning oletatavasti kuulub see komponent defektide või kristalli pinna poolt häiritud Dy³⁺ ioonidele. Saadud kustumisaegade väärtused on võrreldavad varasemalt kirjandusest teadaolevaga [7].

Lisaks eelnevale uuriti LYB: Yb³⁺ 20 at%, Dy³⁺ 1 at% ka 972 nm ergastusel, mille kohta on teada, et materjalis esineb nimetatud ergastuslainepikkusel üles-konversiooniks nimetatav luminesents. See on nähtus, kus aines neeldub kaks madalama energiaga footonit samaaegselt ning seejärel kiiratakse üks kõrgema energiaga footon, mille energia on võrdne neelatud footonite summaarse energiaga. Seni teadmata põhjustel ei olnud üles-konversiooni piigid 500-680 nm spektraalalas tuvastatavad. [17]

Järgnev spekter on lisatud iseloomustamiseks konstrueeritud süsteemi kasutatava spektraalala ulatust – proovi ergastatakse sügavas ultravioletis ning luminesentsi on võimalik näha lähiinfrapunases. Joonisel 29 on toodud 220 nm juures ergastatud ning toatemperatuuril mõõdetud üterbiumi kiirgusspekter lähiinfrapunases 850-1150 nm piirkonnas. Kiirgusspektri maksimum asukohas 1030 nm sisaldab ka märgatavat õlga 1020 nm juures. Joonisel 29 kujutatud spektrile ei ole rakendatud CCD-kaamera parandifunktsiooni. Saadud kiirgusspekter on siiski küllalt informatiivne kinnitamaks üterbiumi olemasolu uuritud LYB: Yb³⁺ 20 at%, Dy³⁺ 1 at% kristallis [18].



Joonis 29. LYB:Yb³⁺ 20 at%, Dy³⁺ 1 at% kiirgusspekter lähiinfrapuna piirkonnas 220 nm ergastusel.

Kokkuvõte

Bakalaureusetöö raames valmis UV-Vis-NIR piirkonnas töötav luminesstsentspektroskoopia seade, millega on võimalik mõõta kiirgus- ja ergastusspektreid laias spektraalas ning uurida kiirete stsintillaatorite kustumiskineetikat. OPOl põhineva seadme kasutatav lainepikkuste vahemik on 210-2600 nm, ergastuspulsi pikkus on 3 ns ning -energiad vahemikus 10-600 μ J. OPO töötab impulssrežiimis sagedusel 1000 Hz, sellest tulenevalt on kiire võimsus 10-600 mW. Mõõtmisi on võimalik teostada toatemperatuuril normaalarõhul ning vedela lämmastiku kriistaadi abil 78 K ja kuni 10^{-5} Pa vaakumitaseme juures. Janis VPF-800 abil saab proovi ka kuumutada kuni 800 K-ni ning uurida luminesstsentsi kõrgtemperatuurset kustumist.

Valminud katseseade võimaldab loonkristallide füüsika laboris uurida stsintillaatorite luminesstsentsomadusi suure kiiritustihedusega ergastusallikaga. Lõputöö eksperimentaaltulemuste põhjal võib järeldada, et konstrueeritud seade võimaldab mõõta kõrglahutusega kiirgusspektreid ning uurida kustumiskineetikat laias temperatuuride vahemikus 78-800 K.

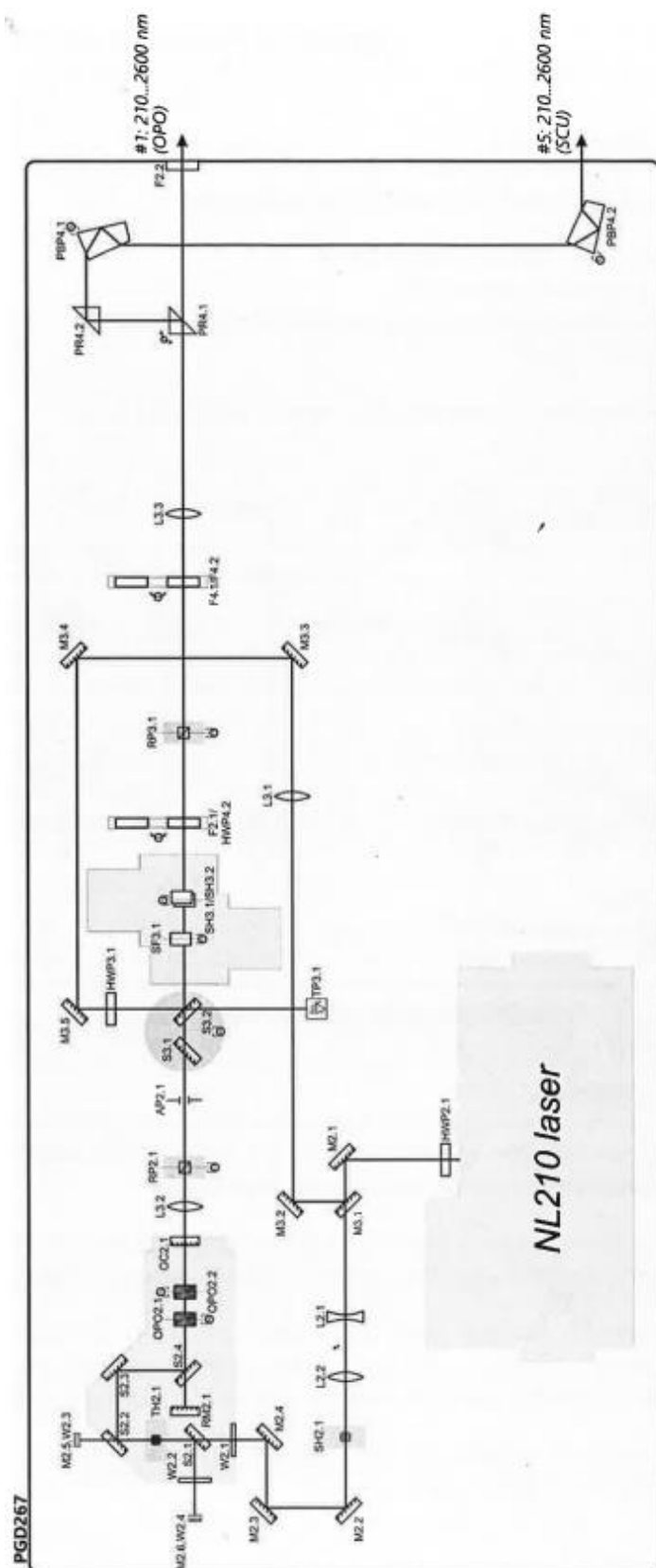
Seadme konstrueerimisel loodi mitmeid uusi tarkvara- ja mehaanikalahendusi. Eesmärk ehitada universaalse disainiga sünkrotronallikal kasutamiseks optimeeritud luminesstsentsi kogumise süsteem sai täidetud. Samuti arendati laboris ja Lundis MaxLAB'is kasutatav Labview'l põhinev Universal Measurements- mõõtetarkvarale uus funktsionaalsus samm-mootorite opereerimiseks.

Lõputöö protsessi käigus õppisin kasutama ja kirjutama programme LabView visuaalprogrammeerimiskeeles ning looma koostejooniseid ja 3D-mudeleid joonestustarkvaraga SolidWorks. Lisaks sain kasutuskogemuse andmeanalüüsi ja graafikute joonistamise programmiga Origin, milles valmisid töös kasutatud spektrid ja kustumiskineetika kõverad. Omandasin üldprintsiibid, millest lähtuda luminesstsentspektroskoopia uurimisaparatuuris kasutatavate optiliste komponentide valikul. Sain kogemuse, kuidas keerukat luminesstsentskiirgust koguvat süsteemi justeerida.

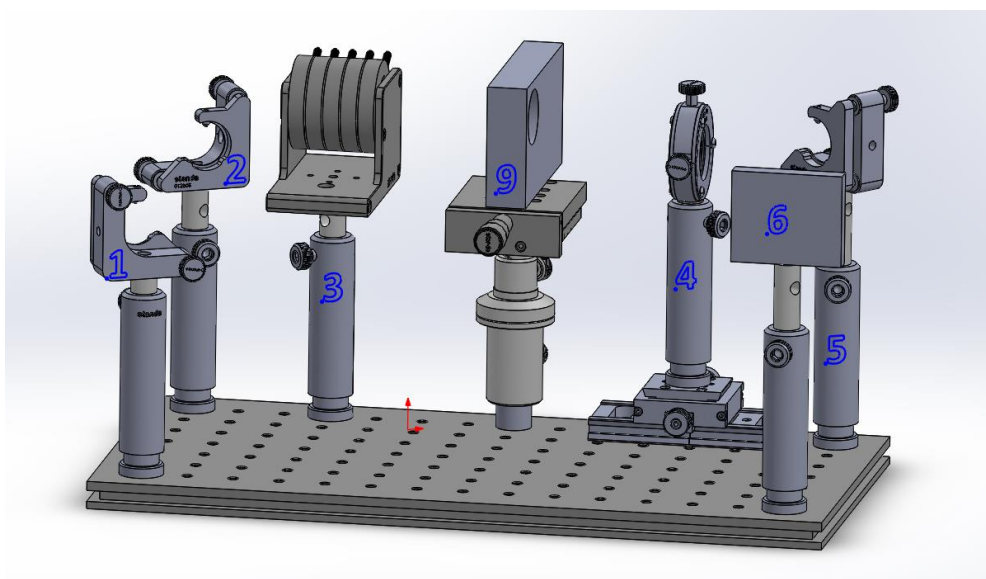
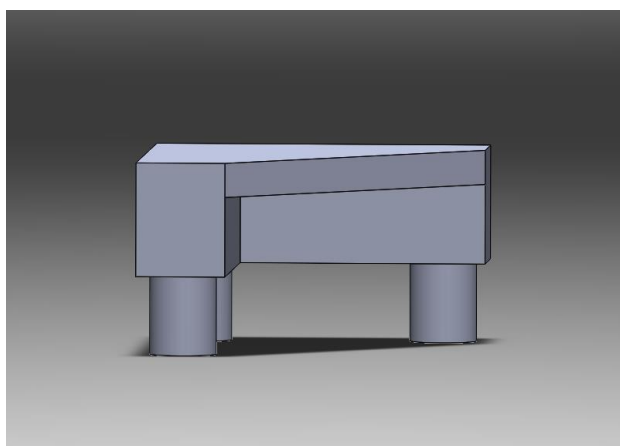
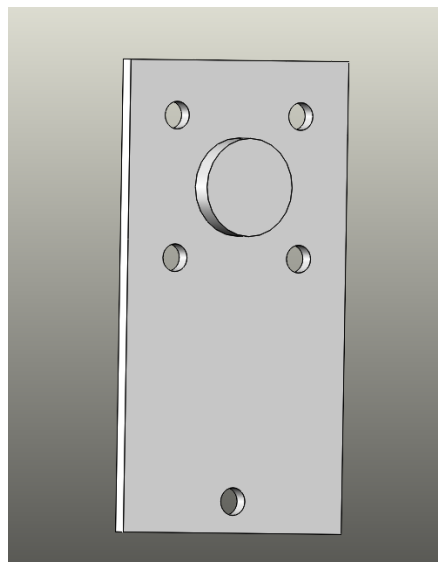
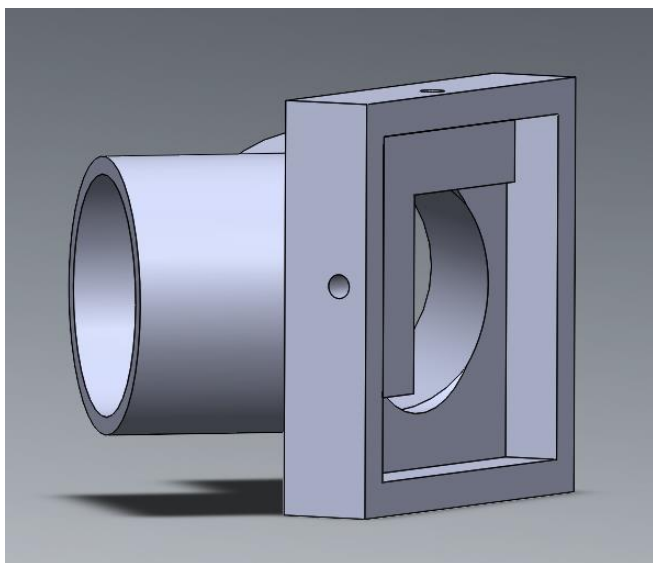
Kasutatud allikad

- [1] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press Inc, 2001.
- [2] G. Blasse ja B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1994.
- [3] V. Kiisk, *Spektroskoopia alused*. Tartu Ülikool, 2021.
- [4] C. Ronda, *Luminescence from Theory to Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [5] G. Blasse ja A. Bril, „A NEW PHOSPHOR FOR FLYING-SPOT CATHODE-RAY TUBES FOR COLOR TELEVISION: YELLOW-EMITTING $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Ce}^{3+}$ “, *Appl. Phys. Lett.*, kd 11, nr 2, lk 53–55, juuli 1967, doi: 10.1063/1.1755025.
- [6] T. Ji *et al.*, „Ce³⁺-Doped Yttrium Aluminum Garnet Transparent Ceramics for High-Resolution X-Ray Imaging“, *Adv. Opt. Mater.*, kd 10, nr 6, lk 2102056, 2022, doi: 10.1002/adom.202102056.
- [7] É. Tichy-Rács, I. Romet, L. Kovács, K. Lengyel, G. Corradi, ja V. Nagirnyi, „Optical Spectroscopy of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ Single Crystals Doped with Dysprosium“, *Crystals*, kd 11, nr 5, lk 503, mai 2021, doi: 10.3390/cryst11050503.
- [8] EKSPLA LLC, „NT242 Series Tunable Diode Pumped Laser System Technical Description and User Manual“. 2021.
- [9] R. Paschotta, „Optical Parametric Oscillators“, *RP Photonics Encyclopedia*. Vaadatud: 22. veebruar 2022. [Online]. https://www.rp-photonics.com/optical_parametric_oscillators.html
- [10] F. J. Duarte, *Tunable Laser Applications, Third Edition*, 3rd tr. CRC, New York, 2016.
- [11] Andor Technology plc, „Andor Shamrock SR-303i Users Guide“. 2008. [Online]. https://www.tokyoinst.co.jp/en/product_file/file/AD10_man01_en.pdf
- [12] StellarNet Inc, „What is a Czerny-Turner Configuration?“ 19. märts 2017. [Online]. <https://www.stellarnet.us/what-is-a-czerny-turner-configuration/#:~:text=The%20Czerny%20Turner%20configuration%20is,use%20the%20Czerny%20Turner%20configuration.>
- [13] Andor Technology Ltd, „Andor Shamrock 303i User Guide“. 2016. [Online]. https://andor.oxinst.com/downloads/uploads/Andor_Shamrock-303_Manual.pdf
- [14] Andor Technology Ltd, „Andor iDus 416 Spectroscopy Camera Specifications“. [Online]. <https://andor.oxinst.com/products/idus-spectroscopy-cameras/idus-416#>
- [15] Hamamatsu Photonics K.K, „Hamamatsu H3378-50 Photomultiplier tube Datasheet“. juuli 2020.
- [16] Janis Research Company LLC, „Operating Instructions for the Janis Research VPF-800 Cryostat“. 2013.
- [17] K. Lengyel *et al.*, „Cooperative luminescence of Yb³⁺ ion pairs in $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Yb}$ single crystals“, *J. Lumin.*, kd 230, lk 117732, veebr 2021, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117732.
- [18] J. Sablayrolles *et al.*, „Crystal growth, luminescent and lasing properties of the ytterbium doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ compound“, *Opt. Mater.*, kd 27, nr 11, lk 1681–1685, okt 2005, doi: 10.1016/j.optmat.2004.11.037.

Lisad



Lisa 1. Lasersüsteemi täielik optikaskeem koos SH/SF ja SCU lisaosadega.[8]



Lisa 2. Töö käigus valminud 3D-jooniseid.

Recent advances in time-resolved luminescence spectroscopy at MAX IV and PETRA III storage rings

S I Omelkov¹, K Chernenko², J C Ekström², A Jurgilaitis², A Khadiev³,
A Kivimäki², A Kotlov³, D Kroon², J Larsson^{4,2}, V Nagirnyi¹, D V Novikov³,
V-T Pham², R Pärna¹, I. Romet¹, J Saaring¹, I Schostak³, E Tiirinen¹, A Tõnisoo¹
and M Kirm¹

¹Institute of Physics, University of Tartu, 1 W. Ostwald Street, 50411 Tartu, Estonia

²MAX IV Laboratory, Lund University, 2 Fotongatan, 224 84, Lund, Sweden

³DESY Photon Science, 85 Notkestraße, D-22607 Hamburg, Germany

⁴Department of Physics, Lund University, P.O. Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden

e-mail: marco.kirm@ut.ee

Abstract. Short-wavelength synchrotron radiation excitation has been an indispensable tool in the studies of the properties of wide gap materials using time-resolved low-temperature luminescence spectroscopy. In recent years, several setups for such investigations have been launched at MAX IV Laboratory and Photon Science at DESY. Two permanently stationed time-resolved luminescence setups at FinEstBeAMS and P66 beamlines are in operation at MAX IV 1.5 GeV and Petra III storage rings, respectively. Mobile luminescence setups have been developed for studies at FemtoMAX and P23 beamlines. FinEstBeAMS, P66 and P23 provide time resolution from ~160 to 100 ps. The FemtoMAX photon source based on an in-vacuum undulator getting an electron beam from the 3 GeV linear accelerator provides an exceptional time resolution of ~30 ps, limited by time response of the photodetector. The performance of the setups, achieved milestones and research challenges are discussed for four new luminescence stations available for the research community with the main focus on time-resolved techniques.

1. Introduction

Short-wavelength synchrotron radiation excitation has been an indispensable tool in studies of wide gap materials using time-resolved low-temperature luminescence spectroscopy [1]. Research activities at the SUPERLUMI station, which was operated in the vacuum ultraviolet (VUV) spectral range at the DORIS storage ring of HASYLAB, DESY during 1985 - 2012, resulted in over 1100 papers published during its 30 years' glorious history and are still published in journals up to the current year. This indicates a tremendous demand for such kind of research facilities contributing to the development of optical and luminescent materials for very different applications. Looking into the field of scintillator research, it is obvious that the studies of materials relevant to nuclear security, fast timing, fast X-ray and medical imaging, neutron detection, high energy calorimetry and scintillation pulse detection need advanced characterisation methods with high time resolution in a wide energy range [2].

Alongside with the dedicated SUPERLUMI station [3], there were several mobile luminescence setups in operation at MAX-Lab (BL-52 at MAX I [4], I3 FinEst branch line at MAX-III [5]), but none of them had such capacity and complexity as the SUPERLUMI luminescence setup at Strahl I. New 4th generation MAX IV storage rings (1.5 and 3 GeV) in Lund, Sweden and renewed Petra III storage ring (6 GeV) in Hamburg, Germany motivated luminescence community to seek new experimental opportunities at various up-to-date beamlines covering energy range from UV-VUV to hard X-rays. The present paper focuses on the recent developments of dedicated setups for time-resolved luminescence spectroscopy at the FinEstBeAMS [6] and P66 [7] beamlines and mobile setups designed for the FemtoMAX [8] and P23 [9] beamlines at MAX IV Lab and Petra III, respectively. The achieved performance and related experimental challenges will be discussed.

2. Luminescence setup at the FinEstBeAMS beamline at MAX IV Lab

The Estonian - Finnish grazing incidence beamline FinEstBeAMS at the 1.5 GeV storage ring of MAX IV Lab provides a high photon flux of VUV-XUV radiation for various experiments in the energy range of 4.5 – 1300 eV from an elliptically polarizing undulator source. Applying horizontal polarization, the beamline delivers above $2 \cdot 10^{11}$ photons/s in the photon energy range below 10 eV with a resolving power of 3000, and above 10^{13} photons/s at a resolving power of 5000 in the photon energy range 50–150 eV [10]. This is significantly above the limits of the best performing bending magnet based beamlines like SUPERLUMI, where the photon flux was typically up to 10^{10} photons/s in the 4-40 eV range, depending on the diffraction grating conditions during 1997-2012 [11]. The grazing incidence optical scheme makes a wide energy range available for the FinEstBeAMS beamline, which is equipped with an end-station for low-temperature ($T=5\text{-}350$ K) photoluminescence research in the UV-visible spectral region (see details in [12]). Such geometry does not suppress higher order radiation, which is vulnerable for luminescence spectroscopy, because the luminescence recorded under the first order excitation cannot be distinguished from that excited by higher orders, as it has already been pointed out in [13]. Therefore, it is a challenge to compose excitation spectra from segments recorded through different filters (optical windows of fused silica (FS) and MgF_2 , as well as thin In, Sn, Mg, Al metal foils) taking into account significantly varying transmission of the incident beam from tens to a few percent. Incident photon flux for normalization of the excitation spectra is recorded with an AXUV-100G diode mounted in the experimental chamber.

In addition, a white soft X-ray background is always present, as it is unavoidable for an undulator source in combination with the grazing incidence primary monochromator. Therefore, some residual luminescence is always detected below the respective excitation thresholds in comparison with the beamlines operating with normal incidence monochromators, for which the cut off energy is 40 eV due to the reflectivity of coatings. This is confirmed by our results shown in Fig. 1, where weak but detectable cross-luminescence (CL) is revealed in the UV region below 250 nm under the 17 eV excitation, which is far below the CL threshold at 18.2 eV reported for BaF_2 [14]. It results from the white soft X-ray background and cannot be suppressed by any metal filter available at FinEstBeAMS.

Luminescence from samples in vacuum is collected by an adjustable optical fibre (~ 0.3 m), which transmits signal through optical feedthrough to the second fibre (~ 2 m) attached to the spectrometer. There is no focusing optics used because the focal spot on the sample $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ matches well with the fibre size. It is a convenient way to outcouple luminescence, but one has to account for increased absorption in the fibre below 250 nm. In recording decays and time-resolved emission spectra, the fibres can introduce some reflection of the signal disturbing measurements in the ns time range, which can be avoided if luminescence is detected through a set of bandpass or interference filters with an ultrafast photomultiplier tube (PMT) mounted on the FS window of the experimental chamber.

Luminescence can be analysed in the UV-visible-NIR spectral range (200 – 1500 nm) using an Andor Shamrock (SR-303i) 0.3 m spectrometer equipped with three gratings: 1200 l/mm grating blazed at 300 nm and two 300 l/mm gratings blazed at 300 and 500 nm, respectively. A variety of exchangeable photomultipliers is used in one spectrometer port with an exit slit, covering the full spectral range of emissions, and a Newton DU9 70P-BVF CCD detector is mounted in the imaging port.

2. 1 Results

Fig. 1 shows time integrated emission spectra of a BaF_2 crystal excited below and above the Ba 5p core level ionization energy (at 18.2 eV [14]) by the 17 and 50 eV photons, respectively. The 220 nm

emission is due to cross-luminescence resulting from radiative recombination of valence electrons with the Ba 5p core holes [15]. The band peaked at 300 nm is due to triplet self-trapped exciton (STE) emission with a lifetime of 630 ns at room temperature (RT 296 K), whereas that for CL is 0.9 ns (see [16] and references therein).

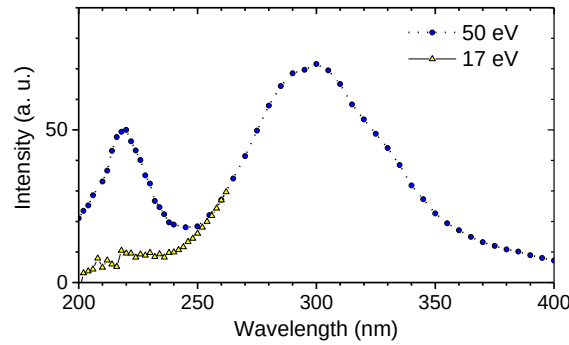


Figure 1. Emission spectrum of a BaF₂ crystal at 7 K, recorded under excitation by 50 eV (blue circles) and 17 eV (yellow triangles) photons at the FinEstBeAMS beamline. The emission spectra were corrected to the transmission of detection channel and sensitivity of photodetector. Mg and Sn filters were applied to remove higher order radiation at these excitation energies, respectively.

In 2020, a sub-nanosecond time resolution option has been implemented by us with a possibility to record luminescence decay kinetics in a single bunch operation mode [17]. Automated acquisition of decay kinetics data during monochromator scanning provides time-resolved emission and excitation spectra in a “spectral decay mapping” mode, which is important for the investigation of excited state dynamics in scintillators. In a single bunch operation mode, the instrumental response function (IRF) as short as 160 ps has been achieved [17].

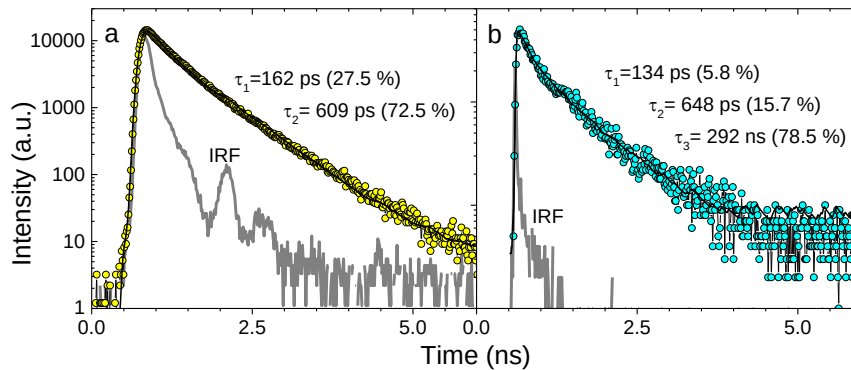


Figure 2. Decay curves of cross-luminescence for a BaF₂ crystal recorded through a 216 nm interference filter (IF216) at 7 K under excitation by 18-23 eV photon pulses (~ 160 ps) at the FinEstBeAMS (with the Sn filter applied) (a) and at 296 K excited by 10 keV pulses shorter than 200 fs at FemtoMAX (b). The decay curves were fitted with exponential decay functions (solid black lines) by deconvolution with a corresponding IRF and the obtained decay times together with their relative contributions are shown in the graphs. Very different IRFs with FWHM values of 160 ps and 28 ps are shown for both setups with a solid grey line. The same ultrafast MCP-PMT (Hamamatsu R3809U-50) was used as a photodetector in both experiments.

Figure 2 shows decay curves of CL from a BaF₂ crystal recorded through an IF216 filter excited by VUV photon pulses (~ 160 ps) at FinEstBeAMS (panel a) and 10 keV photon pulses at FemtoMAX (panel b). Under the VUV excitation, two decay components were identified at 7 K. The main component with $\tau_2=609$ ps constituting near 73% of the total CL intensity is shorter than 920 ps reported

in [18] under analogous conditions. The value of the decay time $\tau_1=162$ ps of the faster component coincides with the IRF value of 160 ps and therefore is not correct. As will be shown below, the real τ_1 value could be estimated only in the experiment at the FemtoMAX beamline characterized by better time resolution.

3. Mobile luminescence setup at the FemtoMAX beamline at MAX IV

FemtoMAX is a beamline located at the Short-pulse facility (SPF) at the MAX IV laboratory (Lund, Sweden) and driven directly by the 3 GeV LINAC [8]. FemtoMAX currently generates hard X-ray photon pulses shorter than 200 fs with energy from 1.8 to 12 keV at 10 Hz repetition rate. This makes it well suited for the studies of ultrafast luminescence processes under the excitation simulating real conditions of scintillator operation with an exceptional 28 ps FWHM of IRF limited by time response of the PMT [20].

A special setup was designed for studies at FemtoMAX, with the main aim to achieve efficient luminescence detection of low intensity emissions without compromising time resolution. The 10 keV X-ray photons arrive at the sample through a 4 mm hole in the off-axis parabolic mirror (focal distance FD 25.4 mm). The sample is mounted onto a cold finger of a Janis VPF-800 LN cryostat ($T=80-800$ K) operating in high vacuum conditions. The same mirror, mounted in front of the sample holder, collects luminescence and directs it as a parallel beam out of the vacuum chamber through a FS window perpendicular to the incident X-rays. With the help of a plane mirror and a second off-axis parabolic mirror (FD 76.2 mm), mounted on the optical table, luminescence is focused to the entrance slit of an Andor Shamrock SR-303i spectrometer (from FinEstBeAMS) equipped with Hamamatsu R3809U-50 MCP-PMT (the same PMT which is used in single bunch experiments at FinEstBeAMS and P23) in one port and a CCD camera in the imaging port. Signals from the MCP-PMT are amplified by a SHF 100 APP preamplifier (12 GHz, 19 dB) and digitized by a LeCroy LabMaster 10-36Zi oscilloscope (36 GHz, 80 Gs/s) belonging to the FemtoMAX equipment. The signal is then further processed by the advanced multi photon counting technique, which allows the detection of several non-overlapping luminescence photons per single excitation pulse. A special LabView software was developed at Tartu University in order to perform this task.

Depending on the lifetime of studied emissions (in the sub-nanosecond time range) a typical count rate is kept far below one photon detected per X-ray exciting photon, making the studies very time consuming. The luminescence spectra can be studied using the CCD detector, but only for bright scintillators like $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Therefore, the spectroscopic research of the samples studied has to be carried out in other beamlines (*e.g.*, FinEstBeAMS, P66 for VUV and P23 for X-ray excitation) located at storage rings, where the number of exciting photons and repetition rates are considerably higher.

3.1 Results

The study of the CL decay kinetics of BaF_2 crystal at 296 K using FemtoMAX by 10 keV photon pulses revealed that the fastest component has the decay time $\tau_1=134$ ps. It is followed by a component with $\tau_2=648$ ps (Fig. 2b), which is comparable with that under the VUV excitation (Fig. 2a). The IF216 filter transmission extends up to 300 nm, covering a short wavelength part of the STE emission (see Fig. 1). Therefore, a third component with the decay time $\tau_3=292$ ns is also detected. This result demonstrates that the time resolution provided by storage rings is not sufficient for studying CL decay kinetics in the sub-nanosecond range, but it is good at the LINAC based sources like FemtoMAX at MAX IV Lab and FLASH at DESY, where the properties of BaF_2 scintillator under high density excitation in XUV were studied [19].

Figure 3 shows decay curves of cross-luminescence from a $\text{BaF}_2:\text{La}$ 1% crystal recorded at 295 and 80 K for the 225 nm emission through the spectrometer. This way, only CL is detected without any disturbing influence of the STE emission. It is well known that CL intensity and decay times have no temperature dependence [15], which is confirmed also by our experiments. A two-exponential fit for decay curves at both temperatures results in an ultrafast component $\tau_1=114$ ps and a slower one with $\tau_2=827$ and 842 ps, respectively. The second component in La doped BaF_2 is slightly longer in comparison with the CL decay (~ 600 ps) in pure BaF_2 . Based on this solid experimental result, we can firmly state that there is an ultrafast decay component, which has to be involved into the description of relaxation processes of core excitations in materials with cross-luminescence. This, however, is beyond

the scope of the present paper. The CL decay curves can be well approximated with a sum of two exponentials pointing to the fact that no non-linear phenomena due to mutual interaction of dense core excitations are observed. Taking into account the experimental parameters such as $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ spot size on a sample, number of photons 1.5×10^6 ph/pulse and literature data for the absorption of 10 keV photons in BaF_2 , the estimated core excitations density is $\leq 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, which is low enough to be in a linear excitation regime without the distortion of decay kinetics. In principle, if the same absorbed X-ray photon creates spatially correlated core holes, their mutual interaction may lead to the appearance of ultrafast component (~ 110 ps) in the decay of cross-luminescence, which is significantly shorter than 600-900 ps reported earlier [14, 15, 16, 18]. Although, strong non-exponential decay components have been observed for various scintillators under high density excitation in the experiments at FLASH [19], which is less probable under the excitation conditions at FemtoMAX as discussed above. To answer this question additional studies are needed applying ultrashort excitation pulses at various excitation densities, which can be provided by modern free electron lasers.

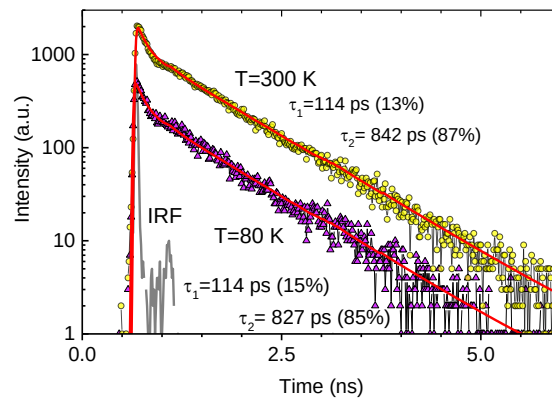


Figure 3. Decay curves of cross-luminescence at 225 nm (spectrally selected by a monochromator) for a BaF_2 : La 1% crystal at 295 K (yellow circles) and 80 K (purple triangles) excited by 10 keV photon pulses shorter than 200 fs at the FemtoMAX beamline. The decay curves were fitted with a two-component exponential decay function (red lines) by deconvolution based on the IRF with 32 ps FWHM (a grey line). The decay time values are also shown alongside with their relative contributions.

The luminescence setup at the FemtoMAX beamline has provided high quality data for the research of novel scintillation materials based on nanoplatelets as time taggers [20] and for developing an advanced model of relaxation processes in the well-known CeF_3 scintillator [21].

4. Mobile luminescence setup at the P23 beamline at PETRA III

P23 has a spectroscopy type undulator as an X-ray source providing up to 10^{13} photons in the energy range 5 to 50 keV. The goal of our research was to study the non-proportionality of scintillators as a function of the X-ray excitation energy, monitoring the changes in luminescence decay curves, which are sensitive to local excitation density. For this purpose, a mobile setup for time-resolved luminescence was developed (see Fig. 4a). It consists of a Janis VPF-800 LN vacuum cryostat, an Andor Kymera 328i UV-visible spectrometer (provided by the P66 team), a Hamamatsu R3809U-50 MCP-PMT photodetector, signal processing electronics comprising an ORTEC 9327 discriminator and a Chronologic xTDC4 time-to-digital converter with the developed software, which is integrated into the beamline control system for recording time-resolved excitation spectra. For the measurements of decay curves and time resolved emission spectra, a separate software based on LabView is applied. X-ray excited luminescence is collected through a cryostat window and focused using a lens system into the entrance slit of the spectrometer. The setup provides temperature control in the range of 77-800 K and time-resolved luminescence detection in the spectral range 200-850 nm. The actual time resolution IRF of the whole system depends on the electron bunch length and bunch-to-bunch stability and 105 ps FWHM was achieved in the 40-bunch operation mode of Petra III storage ring.

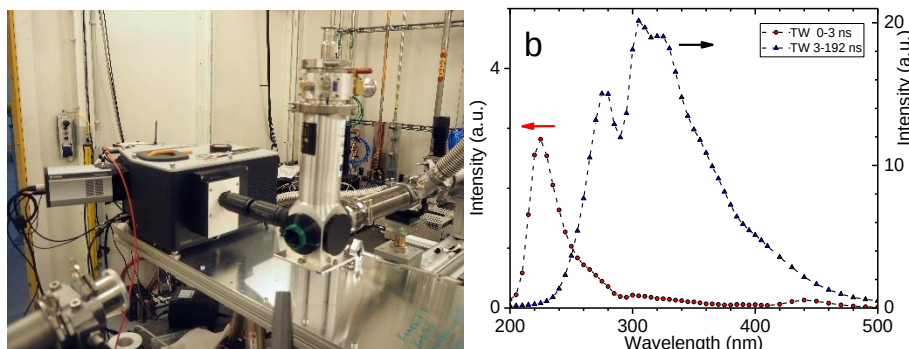


Figure 4. (a) Photo of the mobile luminescence setup mounted at the P23 beamline at Petra III storage ring, DESY Photon Science. (b) Time-resolved emission spectra of BaF₂ crystal at 295 K in two time windows of 0-3 ns (red symbols) and 3-192 ns (blue symbols) excited by the 9 keV photons. The emission spectra are presented as recorded.

An example of the performance of this easy to handle setup is shown in Fig. 4b, which depicts time-resolved emission from a BaF₂ crystal at 295 K. To obtain the emission spectra, luminescence decay curves were recorded at each emission wavelength. The emission spectra are presented in two time windows, short (STW with time range 0-3 ns) and long (LTW, 3-192 ns), obtained by integrating signal intensity in the marked intervals. The length of LTW is limited by the interval between successive excitation pulses. In STW, CL at 220 nm is dominant, whereas the STE emission at 300 nm is observed in LTW. The dip near 290 nm is tentatively assigned to radiation induced absorption.

5. Luminescence setup at the P66 beamline at PETRA III

A new P66 beamline at PETRA III storage ring was set into operation in late 2021 (see Fig. 5a). The P66 beamline was relocated and refurbished from the old SUPERLUMI station at DORIS synchrotron [22]. Despite a fact, that the P66 beamline dedicated to luminescence research has been completely modernized, its main features are similar to SUPERLUMI capacity. The photons from a bending magnet are collected by two mirrors and focused on the entrance slit of the normal incidence primary monochromator, with a 2 m focal length unit in 15° McPherson mounting. Its linear dispersion is 4 Å/mm provided by two 1200 l/mm gratings coated by Al and Pt, which cover the energy range of 4-40 eV with the suppression of higher orders below 20 and 40 eV, respectively.

Fig. 5b shows the photon flux recorded using sodium salicylate luminescence. Two gratings together with MgF₂ and fused silica filters provide nearly higher order free VUV photon beam for studies. The slits of the primary monochromator (FMB Berlin) are continuously adjustable between 10 μm and 2 mm. The third mirror focuses monochromatic radiation onto a sample holder attached to a flow-type liquid helium cryostat (T=5-350 K). For analyzing luminescence, a Kymera-328i UV-visible spectrometer is used with three interchangeable gratings (300 l/mm), which are blazed at 300, 500 and 1200 nm. Hamamatsu PMTs R6358 PMT (IRF ~700 ps) and R3908U-50-MCP (IRF ~100 ps) can be used for time-resolved spectroscopy and a Newton 920 CCD detector is destined for high resolution luminescence spectroscopy. A more detailed description of the P66 beamline can be found at the DESY confluence web page [7]. Another secondary monochromator for luminescence analysis in the VUV range (4.75 – 12 eV), which is equipped with a solar blind PMT R6836 from Hamamatsu and an ultrafast open microsphere plate detector (IRF < 100 ps), is under commissioning. This is a unique feature of P66 currently not available in any other luminescence station.

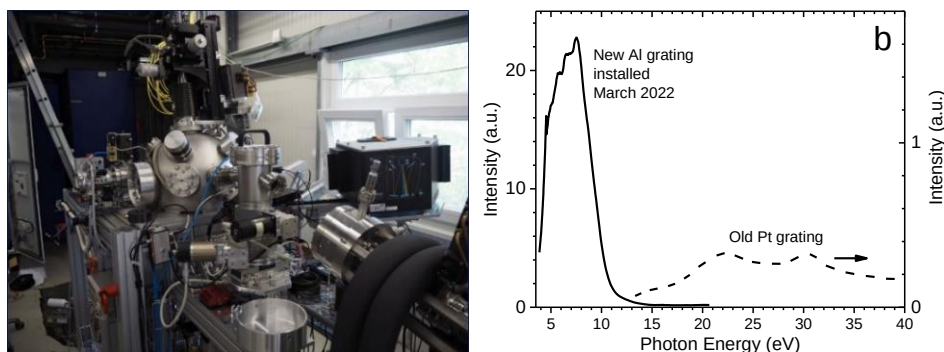


Figure 5. (a) Photo of the new dedicated time-resolved luminescence setup mounted at the P66 beamline at Petra III DESY Photon Science. (b) Relative photon fluxes used for normalization were recorded from sodium salicylate for the newly installed Al coated grating blazed at 180 nm (solid line) and for the Pt coated grating (dashed line) covering higher energy range 20-40 eV, which was in operation at the SUPERLUMI station up to 2012 and is still of good quality for VUV spectroscopy.

6. Conclusion

There are two permanent luminescence stations in operation at synchrotron facilities in Europe: P66 covering 4-40 eV in normal incidence geometry and FinEstBeAMS operating at 4.5-1300 eV in grazing incidence geometry. Two mobile luminescence stations are implemented for studies at X-ray beamlines P23 and FemtoMAX. All luminescence stations possess capacity for time-resolved luminescence spectroscopy and recording decay curves with IRF time resolution from 30 to 160 ps. These developments contribute significantly to the research of novel scintillators and optical materials providing high quality data acquisition.

Acknowledgments

We would like to thank MAX IV Lab and DESY Photon Science staff for their valuable support in the development of new luminescence setups. The synchrotron radiation research at MAX IV Lab (Lund, Sweden) and at Petra III ring, Photon Science DESY (Hamburg, Germany) has been supported by the project CALIPSOplus under the Grant Agreement 730872 from the EU Framework Programme for Research and Innovation HORIZON 2020. We acknowledge DESY (Hamburg, Germany), a member of the Helmholtz Association HGF, for the provision of experimental facilities. Parts of this research were carried out at Petra III using beamlines P23 and P66. Beamtime was allocated for the proposals: I-20190191 EC, I-20200537 EC, I-20210851 EC. Researchers from Tartu were supported by the ERDF funding in Estonia granted to the Centre of Excellence TK141 “Advanced materials and high-technology devices for sustainable energetics, sensorics and nanoelectronics” (grant no. 2014-2020.4.01.15-0011) and by Estonian Research Council grants PRG-111 and PRG-629. The FinEstBeAMS beamline operation costs were partially supported within the MAX-TEENUS project (grant no. 2014-2020.4.01.20-0278) by the ERDF funding in Estonia awarded to University of Tartu. J. Saaring acknowledges support by Graduate School of Functional Materials and Technologies receiving funding from the ERDF awarded to University of Tartu. J.L. acknowledges the support from the Swedish Research Council (VR, Grant No. 2015-06115).

References

- [1] Zimmerer G 2007 *Rad. Measurements* **42** 859
- [2] Dujardin C, Auffray E, Bourret-Courchesne E, *et al.*, 2018 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65** 1977
- [3] Möller T, Gürtler P, Roick E, Zimmerer G 1986 *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A* **246** 461
- [4] Kink R, Löhmus, A, Niedrais, H, *et al.*, 1991 *Phys. Scripta* **43** 517
- [5] Feldbach E, Avarmaa T, Denks V P, *et al.*, 2013 *Phys. Scripta* **T157** 01401.
- [6] Pärna R, Sankari R, Kukk E, *et al.*, 2017 *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A* **859** 83
- [7] <https://confluence.desy.de/display/FSP66/P66+Time-resolved+luminescence+spectroscopy>
- [8] Enquist H, Jurgilaitis A, Jarnac A, *et al.*, 2018 *J. of Synch. Rad.* **25** 570
- [9] https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p23_in_situ_x_ray_diffraction_and

- [10] Chernenko K, Kivimäki A, Pärna R, *et al.*, 2021 *J. Sync. Rad.* **28** 1620
- [11] Zimmerer G, a personal communication
- [12] Pankratov V, Pärna R, Kirm M, *et al.*, 2019 *Rad. Measurements* **121** 91
- [13] Beaumont J H, Bourdillon A J and Kabler M N, 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** 296
- [14] Kirm M, Lushchik A, Lushchik Ch, Nepomnyashikh A I, Savikhin F, 2001 *Rad. Meas.* **33** 515
- [15] Makhov V N 2014 *Phys. Scripta* **89** 04401
- [16] Dorenbos P, Visser R, Dool R, *et al.*, 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 5281
- [17] Saaring J, Vanetsev A, Chernenko K 2021 *J. Alloys Compd.* (2021) **883** 160916
- [18] Terekhin M A, Vasil'ev A N, Kamada M, Nakamura E, Kubota S 1995 *Phys. Rev B* **52** 3117
- [19] Kirm M, Nagirnyi V, Vielhauer S and Feldbach E 2011 *SPIE Proc.* **8077** U1
- [20] Turtos R M, Gundacker S, Omelkov S, *et al.*, 2019 *npj 2D Materials and Applications* **3** 37
- [21] Kamenskikh I, Tishchenko E, Kirm M, *et al.*, 2020 *Symmetry* **12** 914
- [22] Wilcke H, Böhmer H, Haensel R, Schwentner N 1983 *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A* **208**, 59

Lisa 3. Käsikiri SRI2021 konverentsil peetud ettekandest Tartu Ülikooli füüsika instituudi Ioonkristallide füüsika labori eksperimentaalsetest saavutustest Lundis MaxLAB'is ja Hamburgis DESY süinkrotronkeskustes.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Eino Johannes Tiirinen

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
„Tüüritaval laseril põhineva luminestsentsi uurimise kompleksi loomine ning selle
võimekuse hindamine, kasutades haruldaste muldmetallide lisanditega materjale“

mille juhendajad on:

Vitali Nagirnõi ja Ivo Romet

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace
kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks
Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative
Commonsi 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.

Eino Johannes Tiirinen

31.05.2022