

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Füüsika Instituut

Kaur Leemets

VUV spektraalkineetilise seadme kavandamine ja ehitus

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: TÜ FI vanemteadur Vitali Nagirnõi

TÜ FI doktorant Henri Mägi

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2014

Sisukord

1	Sissejuhatus	4
2	Vaakumultraviolettspektroskoopia.....	5
3	Katseseadme kavandamine ja ehitus	7
3.1	Seadme aluslaud	11
3.2	Ergastusallikad.....	11
3.3	Primaarmonokromaatori filtrihooldja	11
3.4	Fokuseeriv peeglisõlm	13
3.5	Primaarmonokromaator	13
3.6	Primaarmonokromaatori fokuseerimissõlm.....	14
3.7	Krüostaat.....	17
3.8	Sekundaarmonokromaatori filtrihooldja.....	17
3.9	Sekundaarmonokromaatori fokuseerimissõlm	18
3.10	Sekundaarmonokromaator	19
3.11	Detektori kinnitus.....	19
3.12	Detektorid.....	20
3.13	Vaakumsüsteem	21
4	Süsteemi juhtimistarkvara	23
5	Kalibreerimine.....	26
5.1	Primaarmonokromaatori algpositsioon.....	26
5.2	Nulljärgu asupaiga määramine	28
5.3	Primaarmonokromaatori ajami lineaarsus lainepikkuste suhtes.....	29
5.4	Ergastava kiirguse paranduskõver	30
5.5	Luminesentskiirguse paranduskõver	32
6	CdWO ₄ õhukeste kilede kiirgus- ja ergastusspektrid	34
7	Kokkuvõte	36
8	Design and construction of a VUV time-resolved spectroscopy setup	37

9	Tänuõnad.....	38
10	Kasutatud kirjandus	38
11	Lisad	41
11.1	KF40monok.....	41
11.2	Läätsehoidja	42

1 Sissejuhatus

Spektroskoopia alaliiki, kus kasutatakse energiasid vaakumultavioletti piirkonnas (6.2 eV-st kuni 124 eV[1]), nimetatakse vaakumultaviolettspektroskoopiaks. Uuringud vaakumultavioletti (VUV) spektraalses piirkonnas on asendamatud fosfoorides, stsintillaatorites, dosimeetrilistes materjalides toimivate ergastuste relaksatsiooni protsesside, energia ülekande luminesentsentsentrile, laengukandjate lõksustumise ja kiirgustsentrite omaduste uurimiseks. Fosfooride, stsintillaatorite ja dosimeetriliste materjalide puhul on tegemist tavaliselt laia keelutsooniga ainetega ja eelnevalt mainitud uuringute läbiviimiseks tuleb kasutada ka kiirgust energiaga, mis ületab keelutsooni laiust mitmekordselt. Selliste uuringute läbiviimiseks on sobivaimad sünkrotronallikad, kuna need omavad pidevat spektrit laias piirkonnas infrapunasest röntgenkiirguseni.

Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi teadlased on sellises laias mõõtevahemikus eksperimente läbi viinud Euroopa sünkrotronallikatel DORIS III, MAX II ja III. DORIS III suleti aastal 2012 ning ringide MAX II ja III sulgemine toimub aastal 2015. Uued spektroskoopilisteks uuringuteks sobivad sünkrotronikiirguse allikad avatakse Petra III ringi juures, DESY-s, Hamburgis ja Eesti-Soome koostööna valmival kiirekanalil MAX IV laboris Lundis alles aastal 2016. Seetõttu tuli tagada mõõtmiste läbiviimise võimalus ka Füüsika Instituudis Tartus. Viimast võib lugeda ka töö teostamise suurimaks motivatsiooniks.

Käesoleva magistr töö eesmärgiks oli ehitada spektroskoopiline seade, millega oleks võimalik mõõta kiirgus- ja ergastusspektreid ning kiirguse kustumiskineetikat laias energia ja temperatuuri vahemikus. Soovitud mõõtevahemik ergastuse jaoks oli 3-11 eV ja kiirguse registreerimiseks 1-6 eV. Kustumiskineetikat oli kavas mõõta kiirguste korral, mille kustumisaeg on 1 ns või pikem. Mõõtmiste teostamiseks oli oluline, et oleks võimalik proove jahutada vedela lämmastiku või heeliumiga vastavalt temperatuurideni 77 K või 10 K ning kuumutada 420 K-ni.

2 Vaakumultraviolettspektroskoopia

Vaakumultraviolettspektroskoopia nimetus tuleneb vajadusest kõrgete energiatega korral kasutada vakumeeritud süsteemi. Vakumeerimata keskkonnas takistab sellises ergastusenergiatega piirkonnas mõõtmist eeskätt õhuhapnik, neelates valgust tugevalt alates 6.7 eV (185 nm)[2] Kõrgete ergastusenergiatega kasutamine on oluline laia keelutsooniga materjalide (isolaatorite) uurimiseks[3][4][5][6].

VUV piirkonnas töötamiseks on vaja ergastusallikaid, mis genereeriks vastavas piirkonnas kiirgust. Tänapäeva tuntuimaid VUV allikad on sünkrotronringid, nende poolt genereeritav kiirgus on väga suure spektraalse eredusega, ulatudes infrapunasest piirkonnast röntgenkiirguseni ning on polariseeritud ja kollimeeritud. Tänu kitsale kollimeeritud kiirele saab uurida ka väikseid objekte. Sünkrotronkiirgust iseloomustab kindel ajaline struktuur, mis tekib, kuna sünkrotronringis liiguvad laetud osakesed ühe või mitme salgu kaupa. Tavaliselt on salgus ligikaudu 10^{12} laetud osakest ja sellest tulenev valguspulss kestab kümnetest sadade pikosekunditeni. Pulssidevaheline aeg sõltub salkude arvust ja ringi suurusel[2].

Sünkrotronkiirguse kasutamine sai alguse osakeste füüsika jaoks loodud kiirenditest. Sünkrotronkiirgust jälgiti esimest korda 1974. aastal General Electric-u laboris New Yorgis. Esimeseks sünkrotronide generatsiooniks nimetatakse osakeste füüsika kiirendeid. Edasi loodi 1980-ndatel sarnase ehitusega ringid spetsiaalselt sünkrotronkiirguse saamiseks. Esimesed kaks generatsiooni kasutasid kiirguse saamiseks pöördmagneteid. Järgmise generatsiooniga võeti kasutusele rivimagnetseadmed - undulaatorid ja viglerid, mis võimaldavad saavutada veelgi suuremat eredust ja kõrgemaid energiasid [2].

Sünkrotronallikaid on suhteliselt vähe nende suure maksumuse tõttu ning Euroopa Liidu programmide raames toetatakse vaid kindla arvu sünkrotronallikate ülalpidamist. Selle tõttu on ka sünkrotronide kasutusajad suhteliselt piiratud. Euroopas on 28 sünkrotronkiirgusega tegelevat teadusasutust, millest FI teadlased viisid läbi oma uuringuid põhiliselt kolmes – DESY (Hamburg, Saksamaa) ja BESSY (Berlin) ning MAX-lab (Lund, Rootsi).

VUV kiirguse allikateks kasutatakse samuti süsteeme, kus genereeritakse kõrget järku harmoonikuid, vesiniku- ja deuteeriumlampe jne.

Üheks kaasaegseks VUV kiirguse saamise meetodiks on kõrget järku harmoonikute genereerimine, mis võimaldab katta laia spektraalpiirkonda kümnest kuni mitmesaja elektronvoltini. Selle meetodi suureks eeliseks on võimalus saavutada väga lühikesi impulsse

-kuni attosekundilisi. Meetodi põhimõte seisneb laserkiirguse impulsiga vääriskaasi aatomite ioniseerimisel. Tugeva laserimpulsi elektromagnetvälja elektrilise komponendi mõjul liiguvad elektronid aatomist eemale. Kui seejärel elektrivälja vektor muutub vastupidiseks, kiirendatakse enne eraldatud elektron aatomi suunas tagasi ja elektronil olnud kineetiline energia muutub kiirguseks[7].

UV ja VUV piirkonna spektroskoopias on laialt kasutatavad deuteeriumlambid. Ka käesolevas töös kasutati neid pidevate valgusallikatena. Väikese võimsusega (~30 W) deuteeriumlampe kasutatakse kalibratsiooni standarditena[8]. Tavaliselt kasutatakse luminescentsmaterjalide uurimisel suurema võimsusega (>100 W) lampe[3].

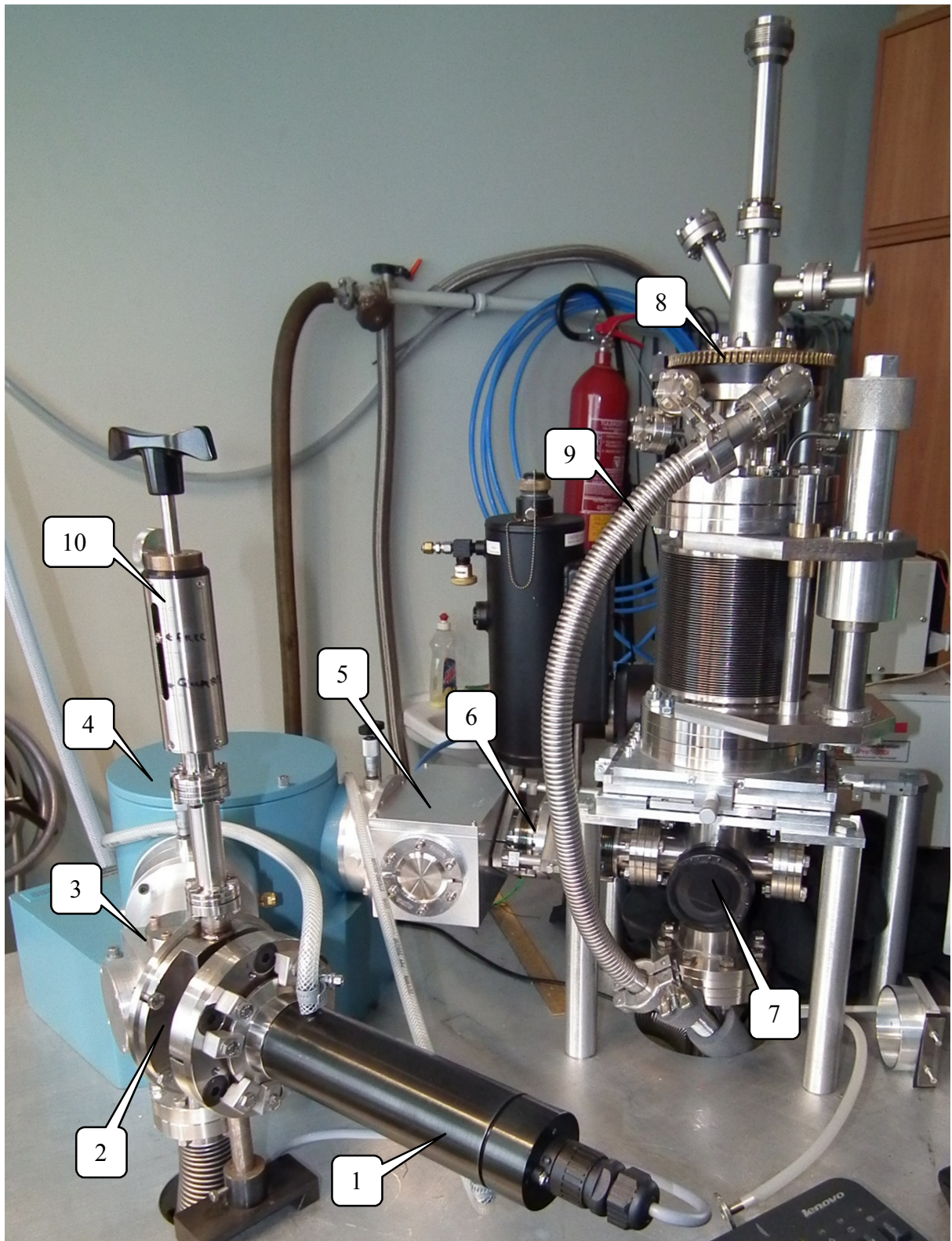
Laiast VUV allika spektrist eraldatakse eksperimendi jaoks vajaliku lainepikkusega valgust, kasutades normaallangemise ja libiseva kiirega VUV monokromaatoreid. Normaallangemisega monokromaatoreid saab kasutada kuni 35 eV, libiseva kiirega monokromaatorid on kasutatavad piirkonnas 10-2000 eV. Energiatega üle 2000 eV tuleb kasutada kristallvõre monokromaatoreid. Normaallangemisega monokromaatoriteks VUV piirkonnas on Seya-Namioka, Wadsworth, Eagle-tüüpi monokromaatorid ja nende modifikatsioonid. Vähem kasutatakse selles piirkonnas tasapinnalise võrega (*plane grating*) monokromaatoreid[9].

Antud töös on primaarmonokromaatorina kasutusel Seya-Namioka tüüpi monokromaator fikseeritud sisend- ja väljundpiluga. Lainepikkuse valimiseks pööratakse difraktsioonvõret. Seya-Namioka monokromaatoritel on üldjuhul sisend- ja väljundpilu vahel nurk ~70°[9].

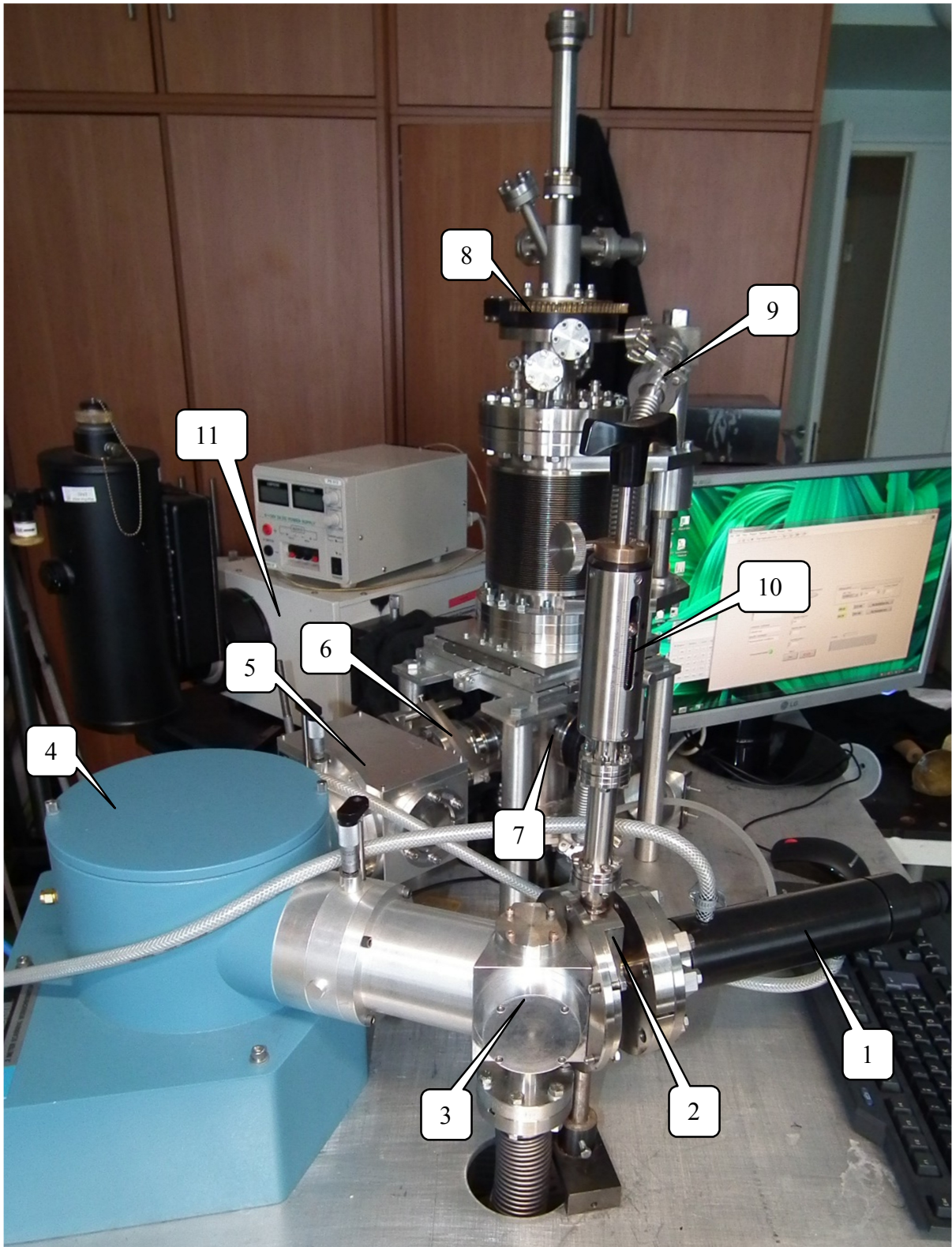
3 Katseseadme kavandamine ja ehitus

Töö esimeseks etapiks oli kavandada katseseadme üldine ülesehitus, lähtudes eelpool kirjeldatud eesmärkidest ja olemasolevatest komponentidest. Seejärel hakati kavandama konkreetseid detaile, mis olid seadme jaoks tarvilikud. Järgnevalt on esitatud loodud katseseadme põhiliste komponentide lühikirjeldused. Valminud katseseadme fotod on toodud joonisel 1 ja 2 ning üldskeem on toodud joonisel 3.

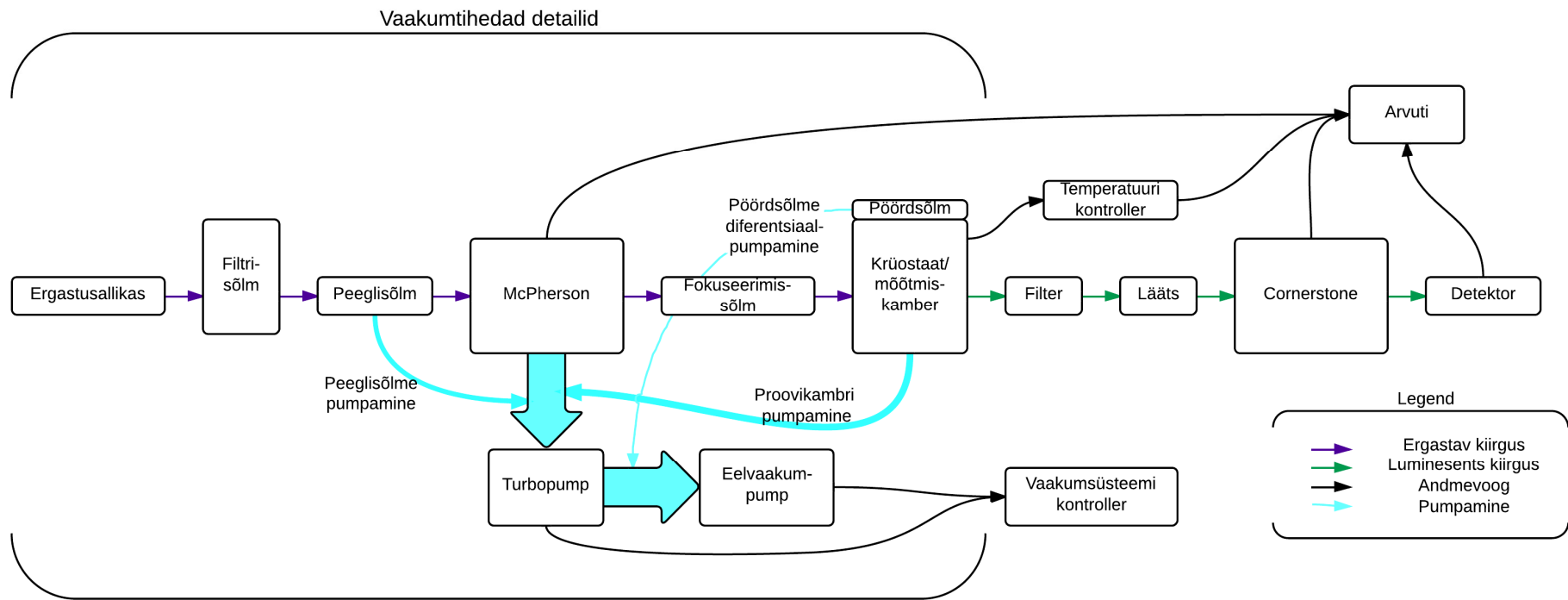
Alustades kiirguse allikast on komponendid järgnevad: vahetatavad ergastusallikad, primaarmonokromaatori filtrihooldja, fokuseeriv peeglisõlm, primaarmonokromaator, primaarmonokromaatori fokuseerimissõlm, krüostaat, sekundaarmonokromaatori filtrihooldja, sekundaarmonokromaatori fokuseerimissõlm, sekundaarmonokromaator, detektori kinnitus ja vahetatavad detektorid. Lisaks eelnimetatule on seadme üheks oluliseks osaks vaakumsüsteem, mis võimaldab saavutada katseseadmes jääkgaaside rõhku alla 10^{-6} torri. Vaakumsüsteem võimaldab seadmes kasutada proovide uurimiseks ergastavat VUV kiirgust energiavahemikus 6-11 eV. Krüostaadi juurde kuulub ka pöördõlm, mis võimaldab mõõdetavaid proove vaakumis pöörata.



Joonis 1 Foto valminud katseseadme: 1- Heraeus deuteriumlamp, 2- primaarmonokromaatori filtrisõlm, 3- fookuseerivpeeglisõlm, 4- McPherson-i monokromaator, 5- kollimaator, 6- primaarmonokromaatori fookuseerimissõlm, 7- mõõtmiskamber, 8- pöördõlm, 9 pöördõlme diferentsiaal-pumpamine, 10- filtrisõlme manipulaator.



Joonis 2 Foto valminud katseseadme: 1- Heraeus deuteriumlamp, 2- primaarmonokromaatori filtrisõlm, 3- fokuseeriv peeglisõlm, 4- McPherson-i monokromaator, 5- kollimaator, 6-primaarmonokromaatori fokuseerimissõlm, 7- mõõtmiskamber, 8- pöördõlm, 9 pöördõlme diferentsiaal-pumpamine, 10-filtrisõlme manipulaator, 11- ARC monokromaator



Joonis 3 Loodud katseseadme üldskeem.

3.1 Seadme aluslaud

Seadmele disainiti aluslaud, mille puhul erilist tähelepanu pöörati selle stabiilsusele ja katseseadme optimaalsele paigutusele. Laua raam on karprauast, laua plaat alumiiniumist. Lauaplaadi sisse tehti avad primaarmonokromaatori, primaarmonokromaatori fokuseerimissõlme ja mõõtekambri pumpamiseks. Primaarmonokromaator ja mõõtekamber on poltidega kinnitatud lauaplaadi külge, et tagada spektraalseadme erinevate detailide püsiv paigutus teineteise suhtes.

3.2 Ergastusallikad

Loodud katseseade on universaalne, sest selles on võimalik ergastusallikana kasutada erinevaid pideva lahendusega ja impulsslampe. Pideva lahendusega lampidest kasutasime 400 W deuteriumlampi DDS-400, mis oli varustatud kvartsaknaga ja lubas töötada kuni 8 eV ning deuteriumlampi Heraeus D 200 VUV[10] võimsusega 200 W. Mõlema allika tegelikku võimsust saab varieerida anoodi voolu muutmisega. Väiksemat voolu kasutades on võimalik allika eluiga pikendada. Heraeus D 200 VUV lambi väljundakna materjaliks on MgF_2 , tänu millele saame kasutada ergastavat kiirgust lainepikkuste vahemikus 400 nm kuni 115 nm (3.0-10.8 eV). Vaakumtiheda kinnitusena on Herause lambil kasutusel suurusega 50 KF (sks *Klein Flange*) ühendusliides [11]. Teiste lampide puhul kasutatakse mittestandardseid kinnitusi. Mõlema kiirgusallika ülekuumenemise vältimiseks kasutakse veesärkjahutust.

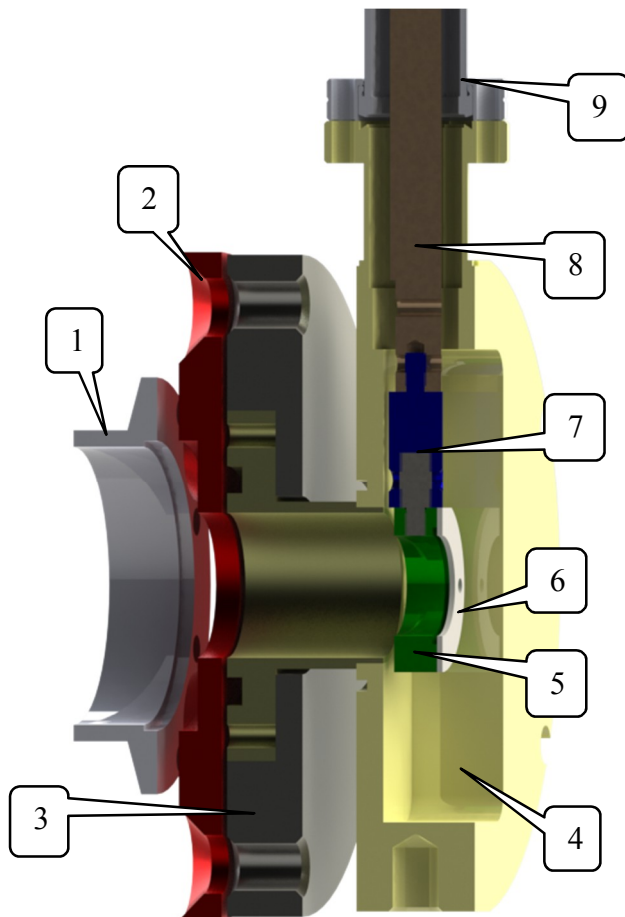
Impulssallikaid kasutatakse kiirguse kustumiskineetika uurimiseks. Loodud katseseadmes on võimalik kasutada kaht tüüpi impulsslahendusega lampi: koaksiaallampi IBH 5000F [12], kus lahendus toimub vesiniku gaasis või vesiniku ja argooni segus ja ergastava impulsi pikkus on 1 ns, või Perkin Elmer-i ksenoonlampi FX-1152[13] impulsi kestvusega 1 μ s. Mõlemad allikad on varustatud MgF_2 aknaga. IBH 5000F väljundspekter on vahemikus 135 – 400 nm, mis mõnevõrra sõltub kasutatavast gaasist, ning sagedust on võimalik muuta 10 Hz – 100 kHz vahemikus. Ksenoonlampi FX-1152 maksimumsageduseks on 200 Hz.

3.3 Primaarmonokromaatori filtrihooldja

Vältimaks olukorda, kus monokromaatorist väljuvas kiirguses on kõrgemaid järke, on vaja ergastusallika spektrist eemaldada suurema energiaga kiirgust. Antud otstarbe jaoks disainiti ja paigaldati primaarmonokromaatori ette filtrihooldja, mille abil on võimalik filtrit vajadusel vaakumis kiire teele asetada või sealt eemaldada. Filtri liigutamiseks valiti kommertsiaalselt olemasoleva manipulaator[14] ning kujundati filtrikamber, mis kinnitub fokuseeriva

peeglisõlme sisendflantsi külge. Filtrikambri külge on võimalik vastavate flantside abil kinnitada kõik meie kasutuses olevad kiirgusallikad.

Joonisel 4 on toodud primaarmonokromaatori filtrioidja läbilõige. Number 1-ga on märgitud Heraeus D 200 VUV lambi väljundflants KF 50. See kinnitub klambritega adapteri 2 külge. Detaili 1 ja 2 vahel tagab vaakumtiheduse vitoonist ümartihend. Detail 2 kinnitub poltidega number 3-ga tähistatud deuteriumlampide kinnitusklambrite külge. Monteerimise mugavuse tagamiseks on see detail valmistatud kahes osas. Filtrioidja kest 4, surutakse klambritega 3 vastu adaptrit 2. Detailide 2 ja 4 vahel on vitoonist ümartihend. Filtrioidja kesta allosas asub kermestud ava detaili fikseerimiseks laua külge. Filtrioidja 5 külge kinnitatakse filter teflonrõngaga 6 kruvide abil. Filtrioidja kinnitatakse vahedetailidega 7 Kurt J. Leskeri manipulaatori varda 8 külge. 9-ga on märgitud manipulaatori korpuse alumine osa.



Joonis 4 Primaarmonokromaatori filtrioidja renderdus. 1- Heraeus D 200 VUV lambi väljund flants, 2- adapter KF 50 kinnitamiseks, 3- deuteriumlampide kinnitusklamber, 4- filtrioidja kest, 5- filtrioidja, 6- teflonrõngas filtri kinnitamiseks, 7- vahedetailid Kurt J. Leskeri manipulaatori külge, 8- manipulaatori varras, 9- manipulaatori kest.

3.4 Fokuseeriv peeglisõlm

Seya-Namioka monokromaatori ette on soovitatud lisada nõguspeegel, mis koondaks valgust sisendpilule[9]. Lisaks valguse intensiivsuse suurendamisele, aitab selline peegel vähendada astigmatismi. Meil olemasolevate valgusallikate primaarmonokromaatoriga sobitamiseks, kohendati McPhersoni peeglisõlme mudel 615, mille esialgseks otstarbeks oli McPhersoni 30 W deuteriumlabi ühendamine[15]. Peegli kaugust monokromaatorist muudeti, kuna kasutuses olevate lampidega ei fokuseerinud peegel valgust monokromaatori sisendpilule.

3.5 Primaarmonokromaator

Magistritöö raames konstrueeritud katseseadme põhilisteks spektraalseteks elementideks on kaks skaneerivat monokromaatorit. Primaarmonokromaatori ülesandeks on kasutusel oleva ergastusallika spektrist eraldada kindla lainepikkusega kiirgust, millega ergastatakse uuritavat proovi krüostaadis.

Primaarmonokromaatoriks on McPherson 234/302. Antud monokromaator on valmistatud, kasutades modifitseeritud Seya-Namioka konfiguratsiooni. Erinevus traditsioonilisest Seya-Namioka konfiguratsioonist seisneb selles, et nurk sisend- ja väljundpilu vahel on 64° mitte $69^\circ 44'$ ning seadmes kasutatakse spetsiaalseid aberratsioone korrigeerivaid difraktsioonivõresid. Selline disain võimaldab vähendada Seya-Namioka konfiguratsioonile omaseid astigmatismi probleeme[9].

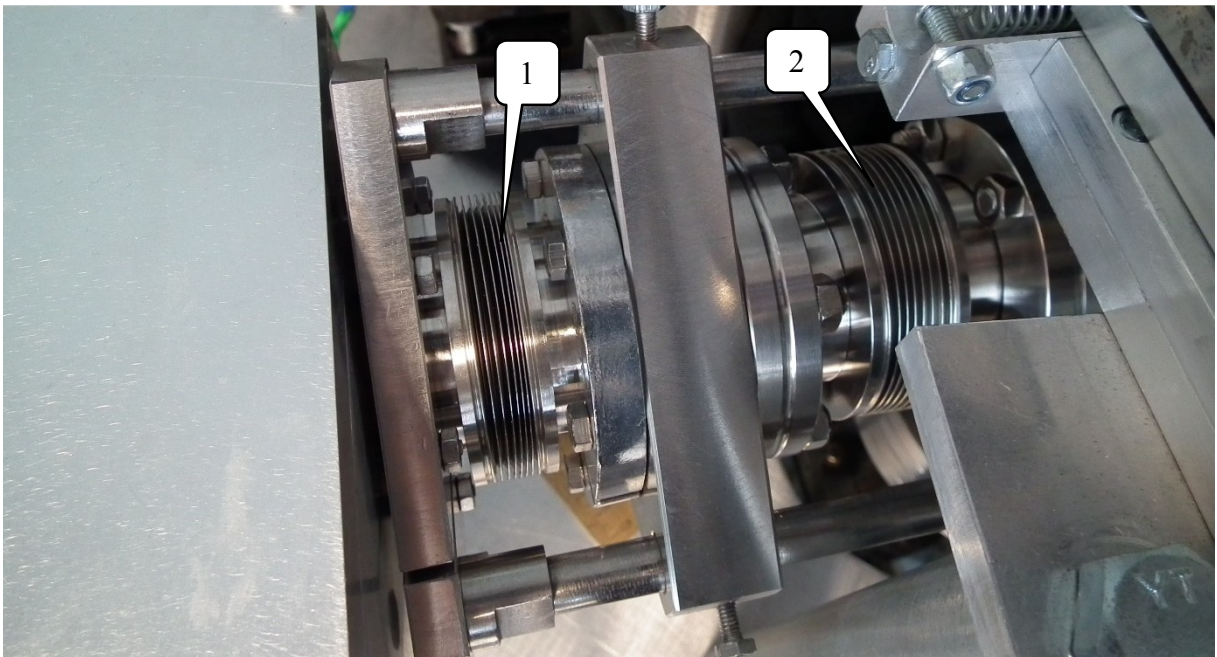
Antud monokromaatorit iseloomustavad järgmised parameetrid: fookuskaugus 200 mm, apertuurarv $f/4.5$, täpsus 0.1 nm, korratavus 0.05 nm ja töövaakum 1×10^{-6} Torr. Dispersioon ja resolutsioon sõltuvad kasutatavast difraktsioonivõrest. Käesoleva lõputöö raames kasutati 1200 G/mm võret, mille teoreetiline resolutsioon jääb 0.1 nm vahemikku ja dispersioon 3.4 nm/mm ning McPhersoni eritellimusel valmistatud valgusjõuline võre 300 G/mm, mis on optimeeritud 140 nm piirkonnale ning mille dispersioon on 16 nm/mm[16].

Primaarmonokromaator on varustatud kollimaatoriga, mis koondab väljundpilust tuleva kiirguse paralleelseks valgusvihuks läbimõõduga ca 10 mm. Kollimaator koosneb vaakumtihedast kestast, reguleeritavatest peeglihoidjatest ja kahest nõgusast peeglist. Peeglitest üks kollimeerib vertikaalselt ja teine horisontaalselt valgusvihku. Süsteemi reguleeritavad peeglihoidjad võimaldavad peeglite justeerimist vastavalt kasutatava valgusallika fokuseerimisomadustele.

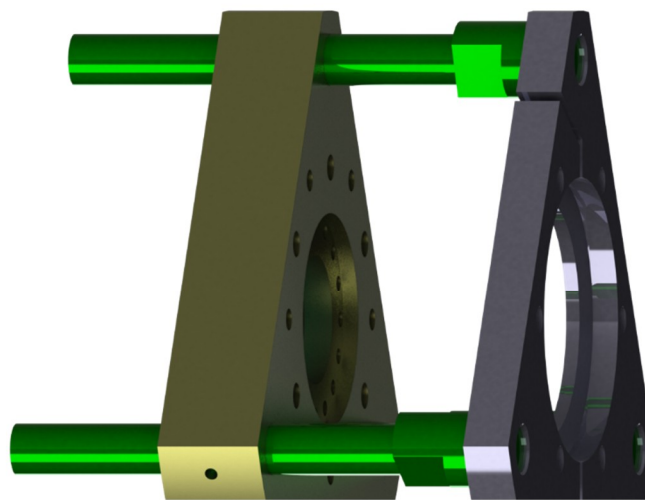
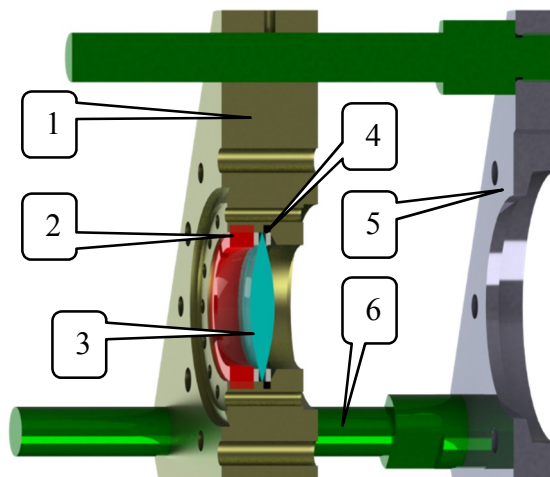
Kuna tootjafirma poolt oli monokromaator varustatud manuaalse lainepikkuse kontrolliga, lisasime monokromaatori võreajamisüsteemile Trinamic PANdrive mudel PD42-2-1140 samm-mootori ja vajaliku ülekandemehhanismi. Mootor on integreeritud kontrolleri ja enkooderiga, mis võimaldavad mootorit juhtida läbi USB ühenduse[17]. Kuigi monokromaator oli manuaalse lainepikkuse kontrolliga, oli selle võreajamisüsteem varustatud automatiseerimiseks vajalike lülititega. Nendeks lülititeks olid ajamisüsteemi kaitseks mõeldud lõpplülitid ja kalibreerimise jaoks algpositsiooni määramiseks kasutatav infrapunalüliti. Lülitite ühendamiseks kasutati mootorikontrolleri mitme otstarbelist sisendite-väljundite ühenduspesa. Lõpplülitid seadistati selliselt, et lülitusel peatab kontroller mootori. Sellega tagati monokromaatori ajamisüsteemi kahjustuste vältimine juhul, kui tarkvaraprobleemidest tulenevalt peaks mootor liikuma võreajami võimalikust tööpiirkonnast välja. Samm-mootori kontrolleri poolt on lõpp-positsiooni lülitid kohe toetatud, kuid algpositsiooni määramiseks mõeldud infrapunalüliti kasutamiseks tuleb see eraldi sisse lülitada.

3.6 Primaarmonokromaatori fokuseerimissõlm

Primaarmonokromaatori fokuseerimissõlm võimaldab selle küljes olevast kollimaatorist väljuvat 10 mm läbimõõduga valguskiirt fokuseerida proovi peale. Sõlm on vaakumtihe ning koosneb fokuseerivast MgF_2 läätsest, mis võimaldab töötamist energiatel kuni ~ 11 eV (aine keelutsooni laius on 10.8 eV)[18], ja selle liikumist võimaldavatest detailidest.



Joonis 5 Primaarmonokromaatori fokuseerimissõlm: 1- KF sülfoon, 2- CF sülfoon.



Joonis 6 Primaarmonokromaatori fokuseerimissõlme renderdused. Lõike juures on nummerdatult toodud järgnevad detailed: 1- läätsehoidja, 2-läätse kinnitusrõngas, 3- lääts, 4- teflonrõngad, 5- läätsesõlme kollimaatori poolne kinnitus, 6- juhtvardad.

Joonisel 5 on toodud foto valminud sõlmest seadme küljes. Joonisel 6 on kujutatud sama detaili mehaanika läbilõike renderdus. Number 1-ga on märgitud läätsehoidja, numbriga 2 on tähistatud lääts (3) kinnitus, mis käib keermega läätsehoidja sisse. Lääts kaitseks mehaaniliste vigastuste eest on kummalgi pool lääts teflonrõngad, joonisel tähistatud numbriga 4. Joonisel 5-ga märgitud detailiga kinnitatakse läätsehoidja sõlm primaarmonokromaatori kollimaatori külge. Numbriga 6 on tähistatud juhtvardad (kokku kolm igas nurgas), mööda neid saab

läätselõidjat liigutada kollimaatori suhtes. Detailiga 5 kinnitatakse ka kollimaatori ja läätselõidja (1) vahel paiknev KF 40 metallsulfoon[19] vastu kollimaatorit. Selleks, et sulfooni saaks selle detaili keskelt läbi panna, tuli detail poolitada (vaata lisas joonist KF40monok). KF sulfooni ja kollimaatori vahel ning sulfooni ja filtriõidja vahel tagatakse vaakumtihedus viitoonist õmartihenditega. Filtriõidja (1) ja mõõtmiskambri vahel on CF (*conflat*) 35 metallsulfoon[20]. Vaakumtihe õhendus tagatakse nendes õhendustes vasktihenditega. Mõlemad sulfoonid puuduvad renderdusest, aga on see-eest märgitud joonisel 5.

Antud sõlme disainides olid olulised kolm aspekti: sõlme lõpplahendus pidi olema kompaktne, detailid pidid olema liigutatavad vaakumtihedalt ja sõlmes tuli õhendada kaks erinevat vaakumtehnikaliideste standardit. McPhersoni primaarmonokromaatoris on kasutusel KF standard, mõõtmiskamber on valmistatud kasutades CF standardit[11]. Ülemineku kohaks valiti läätselõidja, millel on monokromaatori poolses küljes KF standardile omane tsentreerimissõvis ja sile pind viitoonist õmartihendi jaoks. Detaili mõõtmiskambri poolel on CF standardile vastav nugatihend (*knife-edge*).

Nagu eespool mainitud, on joonisel 6 numbriga 3 märgitud läätselõidja õlesanne hoida läätselõ ja samal ajal võimaldada liikumist juhtvarraste sihis, võimaldades nii fokuseerida kollimaatorist lähtuva kiirguse erineva kõrgusega proovidele mõõtmiskambris. Detail omab ka adapteri rolli, võimaldades ülemineku liideste KF ja CF standardite vahel. Selle detaili puhul on oluline, et gaas saaks detailist läbi liikuda. Seeläbi väheneb rõhuerinevus mõlemal pool detaili ning sellest tingitud mehaaniline pinge nii läätselõ kui monokromaatori väljundpilul. Lisaks kiirendab see süsteemi pumpamist. Juhul, kui see detail oleks vaakumtihe, toimuks kollimaatori ja läätselõst monokromaatori poole jääva ruumi pumpamine ainult läbi monokromaatori väljundpilu. Selle tulemusena tekiks sellese alasse õlerõhk võrreldes mõõtmiskambriga. Ülerõhu tõttu võib läätselõidja paigast libiseda. Halvemal juhul võib suur rõhkude vahe läätselõ mehaaniliselt kahjustada. Mainitud probleemide vältimiseks lisati detailile pumpatava õhu läbipääsuks 16 avavust diameetriga 3 mm, mis mahuvad vindi ja CF-i nugatihendi vahele (Vt lisas joonist Läätselõidja).

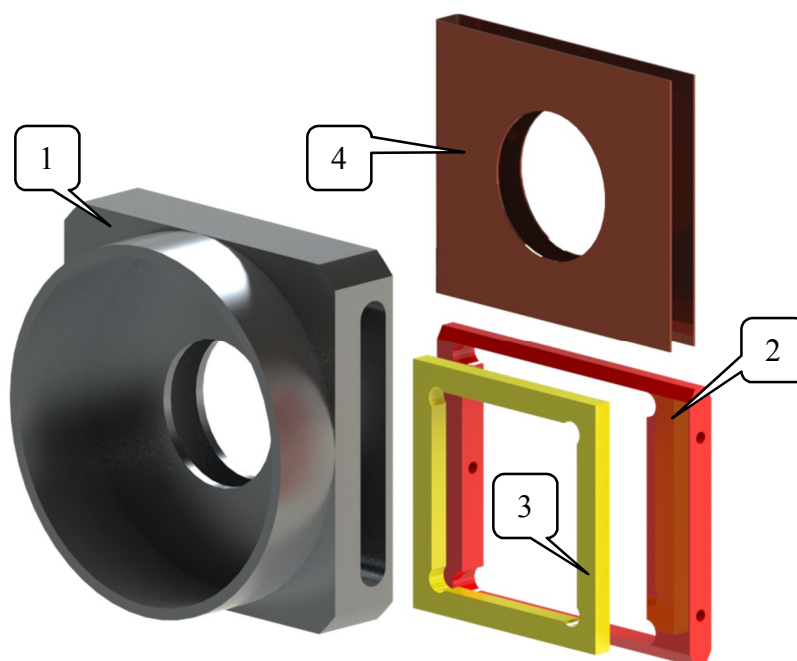
Valminud fokuseerimissõlm võimaldab läätselõ liigutada mõõdetavale objektile lähemale ja kaugemale. Peale justeerimist saab läätselõidja fikseerida tugevalt juhtvarraste külge. Selleks on igas läätselõidja tipus keermestatud auk fikseerimiskruvide tarbeks.

3.7 Krüostaat

Süsteemis kasutatav läbivoolukrüostaat on paigaldatud vaakumkambrisse, mis oli konstrueeritud Henri Mägi poolt bakalaureusetöö raames [21]. Mõõtmiskambril on viis CF tüüpi ava, millest neli CF 35 külgava kasutakse akendena ja viies, alumine CF 63 ava on pumpamisava. Proovihoidjal on kambris neli vabadusastet – liikumine x-, y-, z-telgede suunas mikrovintide abil ja pöörlemine ümber z telje 360° ulatuses. Proovihoidja vaakumis pööramiseks kasutakse krüostaadis diferentsiaalpumpamisega pöördsoolme (mudel RNN-150/FA firmalt Thermionics Northwest)[22]. Proovihoidja on 10 cm pikk ning selle külge saab kinnitada suure hulga proove. Krüostaadis on võimalik proove jahutada vedela lämmastiku või heeliumiga vastavalt temperatuurideni 77 K või 10 K ning kuumutada 420 K-ni.

3.8 Sekundaarmonokromaatori filtrioidja

Sekundaarmonokromaatori filtrioidja asub mõõtmiskambri väljundakna küljes. Filtrioidja otstarve on võimaldada optiliste filtrite kasutamist ja nende jooksvalt vahetamist mõõtmise ajal. Filtri põhiotstarbeks on takistada ergastava kiirguse jõudmist teiste järkudena läbi monokromaatori detektorini.



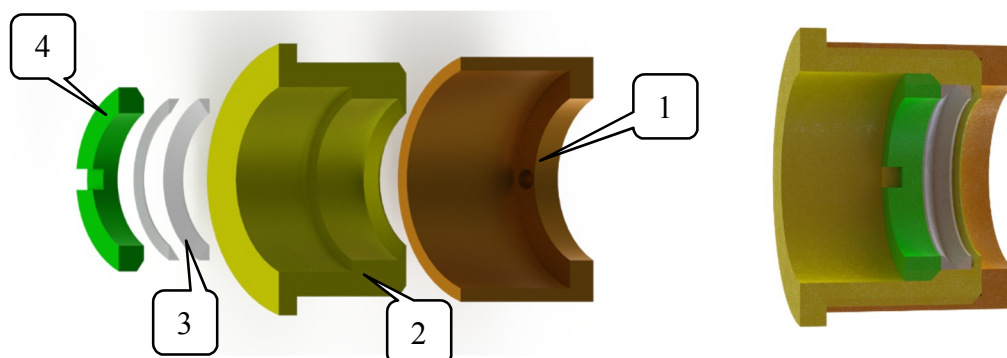
Joonis 7 Sekundaarmonokromaatori filtrioidja disain. 1- filtrioidja korpus, 2- filtrioidja, 3- adapter väiksemate filtrite tarbeks, 4- filtrikate, millega fikseeritakse filtrid ja vajadusel adapter filtrioidjasse.

Joonisel 7 on toodud filtrihooldja disain. Filtrihooldja kest (1), on tehtud nii, et see sobib valgustihedalt mõõtmiskambri väljundakna peale. Filtrihooldja kandilises pooles asub süvis, mille sisse käib filtrihooldjaga (2) filter.

Laboris on kasutusel korraga kahte tüüpi filtreid mõõduga 40x40 mm ja 50.2x50.2 mm. Filtrihooldja sisse sobivad mõlemat tüüpi filtrid, lisades süsteemile paindlikkust. Enamik filtreid mahuvad hooldjasse ka kahekaupa. Väiksemat mõõtu filtrite kasutamiseks lisati adapter (3), mis tsentreerib filtri kiire teele. Vältimaks filtrite mehaaniliselt kahjustada saamist lisati ka filtrikate (4), mis sobib filtrihooldja peale ja kinnitub väikese kruviga filtrihooldja külge. Filtrikattega fikseeritakse filtrid ja vajadusel ka adapter filtrihooldjasse. Filtrihooldja (2), joonisel 7 paremal, servas on kaks keermeetatud ava, kuhu kinnitasime kruvidega kummist kate. Kummist kate lisab valgustihedust ja kinnituskruvid on käepidemeks filtrihooldja eemaldamisel.

3.9 Sekundaarmonokromaatori fokuseerimissõlm

Sekundaarmonokromaatori fokuseerimissõlm koondab uuritavalt objektilt tuleva kiirguse sekundaarmonokromaatori sisendpilule.



Joonis 8 Sekundaarmonokromaatori fokuseerimissõlme disain. Pildil on toodud läbilõige detailidest nii eraldi kui kokkupandult: 1- fokuseerimissõlme ümbris, 2- liikuv läätsehoidja, 3- pehmendusõngad, 4- läätse fikseerimisõngas.

Fokuseerimissõlm konstrueeriti selliselt, et läätse saab liigutada sekundaarmonokromaatori sisendpilu suhtes, lihtsustades süsteemi justeerimist. Joonisel 8 numbriga 1 märgitud fokuseerimissõlme ümbrisega kinnitub sõlm sekundaarmonokromaatori sisendi külge. Detaili sisemus on pikalt keermeetatud. Pikk keere võimaldab läätsehoidjat (2) detaili sees mööda keeret liigutada sekundaarmonokromaatori sisendpilu suhtes. Joonisel 3-ga märgitud teflonist pehmendusõngad fikseerivad läätse pessa ja väldivad läätse mehaanilist kahjustamist. Läätse fikseerimisõngaga, mis on märgitud joonisel 4-ga, kinnitatakse lääts keermega läätsehoidjasse.

3.10 Sekundaarmonokromaator

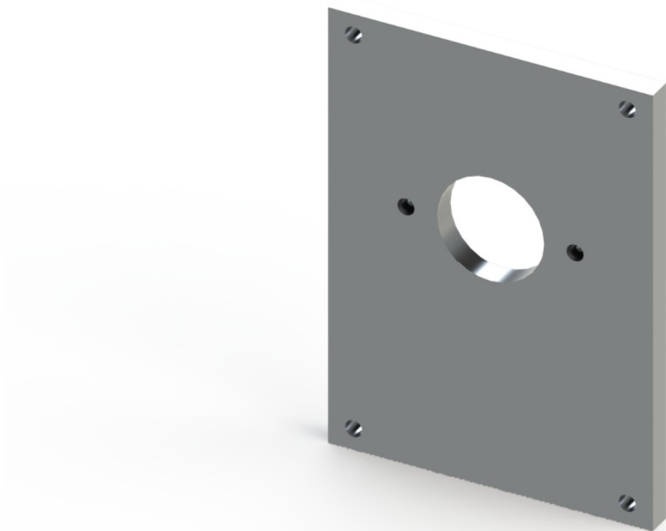
Sekundaarmonokromaatori kasutamine võimaldab sooritada proovi luminesentsi analüüsi. Sellel eesmärgil on kasutusele võetud tootja Newport-i Oriel sarja monokromaator Cornerstone 130 1/8 m mudel 74004 või vajadusel Acton Research Corporation-i (ARC) monokromaator SpectraPro-308i .

Cornerstone monokromaatori fookuskaugus on 130 mm, apertuurarv $f/3.7$, täpsus 0.5 nm, korratavus 0.08 nm, maksimaalne skaneerimis kiirus 350 nm/s. Arvutiga ühendamiseks kasutatakse RS 232, IEEE-488 või USB 2.0 liideseid. Monokromaatoris on korruga kasutusel kaks difraktsioonvõret, mõlemad 1200 G/mm. Esimene neist , mudel 74023, töötab vahemikus 180 – 650 nm ja on optimeeritud lainepikkuse 250 nm jaoks. Sellel lainepikkusel on maksimaalne efektiivsus 65% , dispersioon 6.7 nm/mm. Teistes piirkondades on efektiivsus vähemalt 20%. Teine, mudel 74024, töötab vahemikus 200 – 1600 nm ja on optimeeritud lainepikkuse 350 nm jaoks. Antud difraktsioonivõre jaoks on maksimaalne efektiivsus 80% ja dispersioon 6.6 nm/mm [23].

SpectraPro-308i[24] fookuskaugus on 300 mm, apertuurarv $f/4$, täpsus ± 0.2 nm ja korratavus ± 0.05 nm. Arvutiga ühendamiseks saab kasutada RS 232 või IEEE-488 liidest. Monokromaatoris kasutame kahte 300 G/mm võret, millest üks on optimeeritud 300 nm ja teine 500 nm juures ja mõlema puhul dispersioon on 10.5 nm/mm, ja ühte 1200 G/mm võret dispersiooniga 2.7 nm/mm. Monokromaatori tööpiirkond on 185 – 1400 nm. Sellel monokromaatoril on kaks väljundit, kusjuures üks nendest on varustatud jahutatava CCD sensoriga ja teine fotoelektronkordistiga.

3.11 Detektori kinnitus

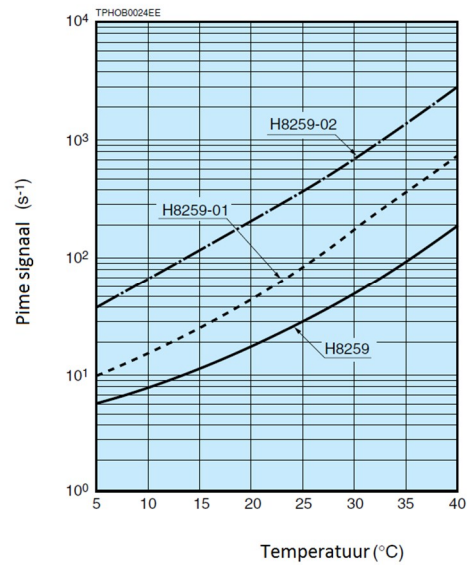
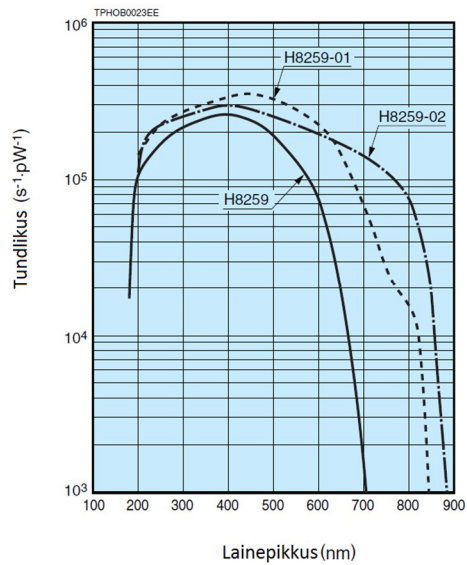
Sekundaarmonokromaatori väljund ei olnud otse ühendatav ühegi laboris kasutusel oleva detektoriga. Selle tõttu otsustati väljundava kinnitusrõngas asendada sobivama kinnitusega. Joonis 9 kujutab kinnituse tehnilist lahendust, selleks on plaat, mis kinnitub kahe kruviga väljundpilu korpuse külge, plaadi nurkades olevad kruviaugud on samade mõõtmetega kui ARC monokromaatorite standardsed kinnitused. Nende kinnituste jaoks olid kasutuses olevatel detektoritel juba adapterid olemas. Kirjeldatud disain lihtsustab antud ühenduse valgustiheduse saavutamist, tänu siledatele külgedele, mida on võimalik kruvidega tihedalt vastu väljundpilu korpust kinnitada ja teiselt poolt tihedalt detektoriadaptrit vastu plaati kinnitada.



Joonis 9 Detektori kinnitus, mis jäljendab ARC monokromaatrite standardseid kinnitusi

3.12 Detektorid

Detektoritena kasutame kolme Hamamatsu H8259 seeria integreeritud footonloenduspead: H8259, H8259-01 ja H8259-02 [25]. Peamine erinevus nende vahel seisneb tundlikkuse piirkonnas ja pimeimpulssidest tingitud pimesignaali suures. Esimest neist, H8259, on kasutatav piirkonnas vahemikus 185 – 680 nm ja on kõige tundlikum 400 nm juures; detektori pimesignaali suurus 25 °C puhul on ligikaudu 30 impulss/s. H8259-01 on kasutatav vahemikus 185 – 850 nm ja on kõige tundlikum 430 nm juures. Selle detektori pimesignaali suurus 25 °C juures on ~80 impulss/s. Kõige laiema tundlikkuse piirkonnaga on mudel H8259-02, mille tööpiirkonnaks on 185 – 900 nm, mille tundlikkuse maksimum on 400 nm. Detektori pimesignaali suurus 25°C puhul on 400 impulss/s. Joonisel 10 on toodud tootja manuaalis kujutatud detektorite tundlikkused vastavalt lainepikkusele ja pimesignaali suurused vastavalt seadme temperatuurile.

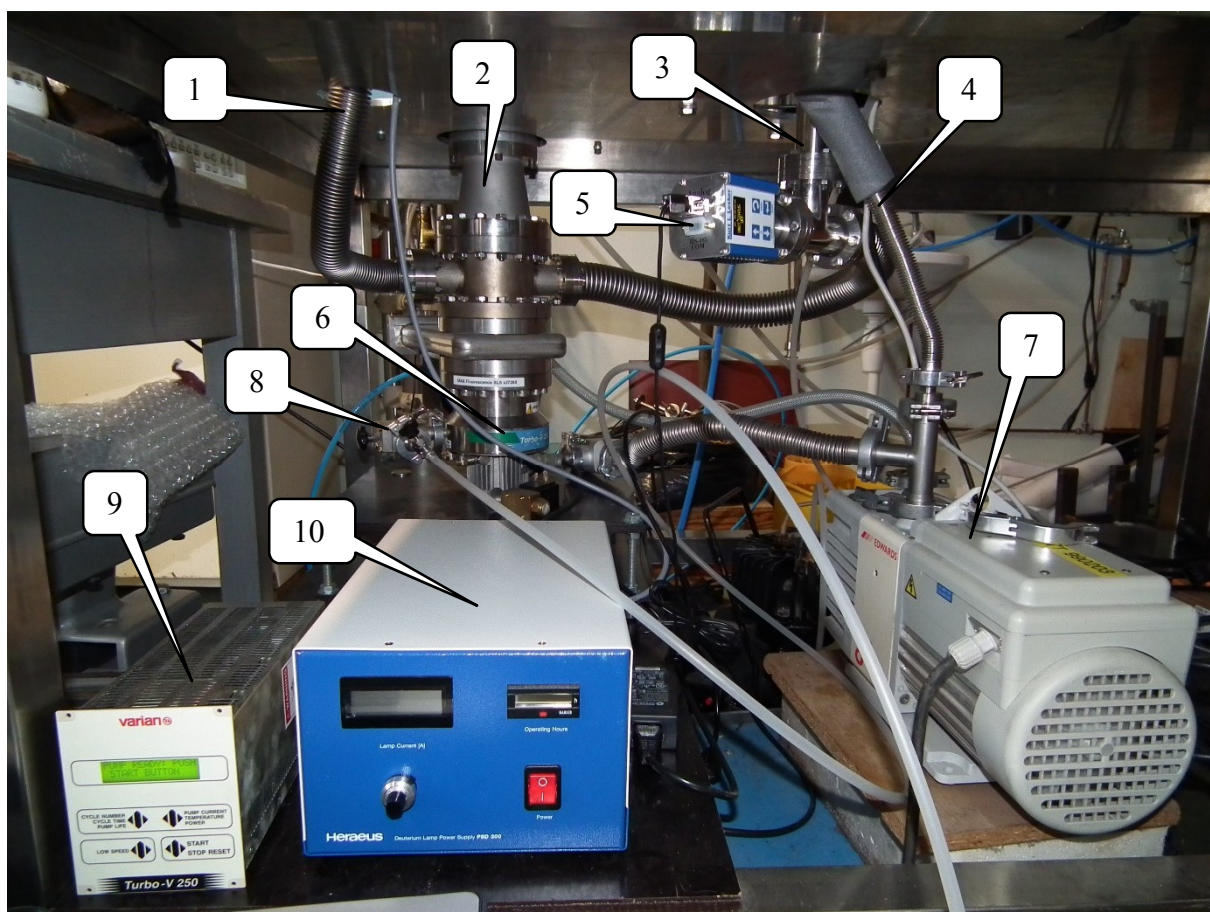


Joonis 10 Detektorite tundlikkused ja pimesignaalid. Joonis on kohandatud tootja manuaalist[25].

3.13 Vaakumsüsteem

Loodud seadmes kasutati kahte vaakumliideste standardit: CF ja KF[11]. Seadet pumbatakse korraga kolmest seadme osast – primaarmonokromaatorist, fokuseerivast peeglisõlmest ja krüostaadist nii nagu on kujutatud joonisel 3 ja 11.

Monokromaatori vakumeerimiseks on seadme põhjas pumpamisava, mis on joonisel 11 märgitud number 2-ga. Adapteri abil on see viidud üle CF 100 flantsile. Monokromaatori kiirte kanalite sisend- ja väljundflants on McPherson-i enda standardile vastava disainiga ning ei ühildu ilma adapterit kasutamata CF ega KF standardi flantsidega. Vaakumtihedus mõlema flantsi jaoks tagatakse vitoonist rõngastihenditega. Monokromaatori juurde kuuluva kollimaatori väljundavad vastavad KF standardile. Fokuseeriva peeglisõlme puhul toimub pumpamine läbi CF 35 ava (1) ja mõõtekambri pumpamiseks kasutatakse CF 63 suuruses ava (3).



Joonis 11 Konstrueeritud seadme vaakumsüsteem: 1- pumpamine primaarmonokromaatori peeglisõlmest, 2- pumpamine primaarmonokromaatorist, 3- pumpamine mõõtmiskambrist, 4- pöörsõlme diferentsiaal-pumpamine, 5- vaakummeeter, 6- turbomolekulaarpump, 7- õlirotatsioonpump, 8- süsteemi ventileerimis klapp, 9- turbomolekulaarpumba kontrollplokk, 10- Heraeus-e deuteriumlambi kontrollplokk.

Selline mitmest punktist pumpamine suurendab pumpamise efektiivsust ja vähendab pumpamisaega. Süsteemi jääkgaaside rõhu mõõtmiseks kasutati Lesker-i ionisatsioonlamp tüüpi (ing *ionization gauge*) vaakummeetrit, mudel KJLC 354, mis on joonisel märgitud 5-ga[26], tööpiirkonnaga 1×10^{-9} - 5×10^{-2} Torr. Täpsus näidust on $\pm 15\%$, korratavus $\pm 5\%$. Vaakummeeter on varustatud digitaalse näidikuga, kuid võimaldab ka suhtlust arvutiga läbi RS-485 liidese. Hetkel pole vaakummeeter arvutiga ühendatud.

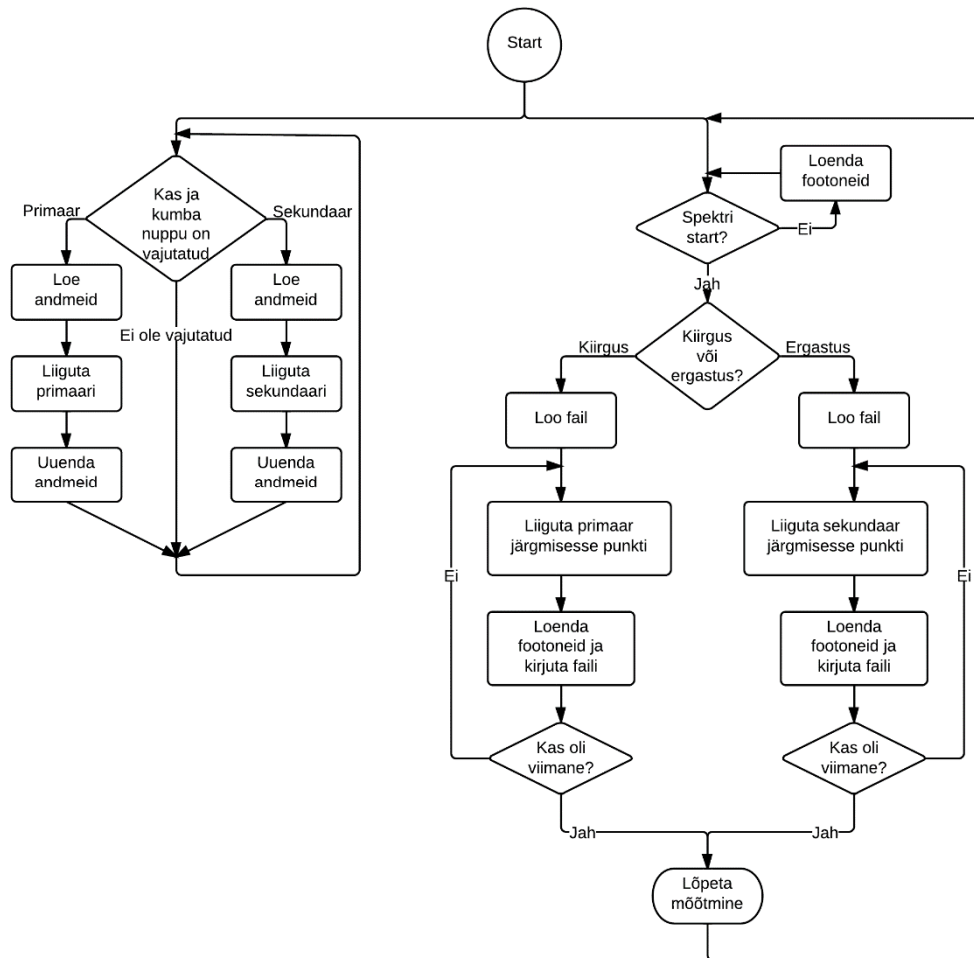
Eksperimentide läbiviimiseks vajalik vaakumitase on vähemalt 5×10^{-5} Torr. Madalatel temperatuuridel mõõtes on vedela heeliumi kulu seda väiksem, mida parem on vaakumi tase. Samuti, mida parem on vaakum, seda vähem adsorbeerub madalatel temperatuuridel proovi pinnale jääkgaase, mis võivad mõjutada mõõdetavat spektrit. Saavutamaks süsteemis soovitud vaakumitaset, kasutati kahte pumpa: õlirotatsioonpumpa eelvaakumpumbana ning

turbomolekulaarpumpa kõrgvaakumi saavutamiseks. Kasutuses olev rotatsioonpump on Edwards RV8[27], joonisel märgitud 7-ga ja turbomolekulaarpump on Varian (nüüd Agilent) Turbo-V 250 MacroTorr[28], mis on joonisel märgitud numbriga 6. Pumba kontrollplokk on märgitud joonisel 9-ga. Turbomolekulaarpumba baas rõhk (*base pressure*) ehk maksimaalne saavutatav vaakum on $1,5 \times 10^{-10}$ Torr ja maksimaalne pumpamiskiirus N_2 korral 250 l/s.

4 Süsteemi juhtimistarkvara

Süsteemis kasutusel olevate monokromaatorite juhtimiseks arvutist kasutame LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) programmeerimiskeskonnas loodud juhtprogrammi[29]. LabVIEW on National Instrument-i loodud visuaalne programmeerimiskeskond. See on olnud kasutusel juba üle 20 aasta ja selle ajaga on programmeerimiskeskonda pidevalt täiendatud ja on loodud palju kasutatavaid alamprogramme ja funktsioone. National Instrument pakub lisaks programmile veel hulgaliselt lisaraudvara, mida on nende programmiga koos lihtne kasutada. Lisaks National Instrumendi oma riistvarale, annavad paljud tootjad oma toodetele kaasa LabVIEW-s kirjutatud alamprogramme. LabVIEW valiti juhtimisprogrammi loomiseks, kuna see leiab laialdast kasutust nii Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis kui ka teistes uurimisrühmades üle kogu maailma [30], [31], [32]. LabVIEW kasutamise eelisteks võib lugeda selle suurt kasutajate kogukonda, kasutajasõbralikust ja mugavat kasutajaliidest.

Antud programmi koostamisel kasutati osaliselt laboris teisi monokromaatoreid juhtivaid programmide plokkide ning samuti alamprogramme, mis olid Cornerstone 130 monokromaatori ja McPherson primaarmonokromaatorile lisatud uue samm-mootori tootja firmade kodulehekülgedelt kättesaadavad.

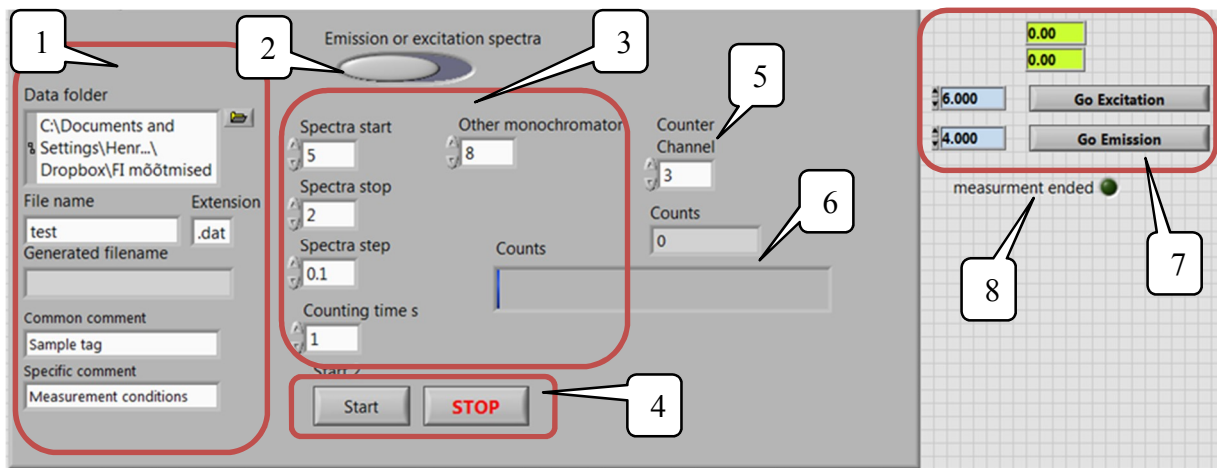


Joonis 12 Spektraalseadme juhtprogrammi plokk skeem.

Joonisel 12 on toodud juhtprogrammi tööloogikat kujutav plokk skeem. Programm jaotub suuresti kaheks paralleelselt jooksvaks tsüklikuks. Skeemi vasakul poolel on programmi tsükkel, mis kasutaja soovil liigutab monokromaatoreid. Selleks on programmi esipaneelil toodud monokromaatorite hetkeline spektraalne asukoht elektronvoltides, aknad monokromaatorite soovitud spektraalse asupaiga jaoks, ja liikumist alustav nupp kummagi monokromaatori jaoks (vaata Joonis 13).

Programmi teine pool, joonisel paremal, täidab kahte ülesannet. Esiteks, kui spektrit ei mõõdetata, loeb see detektorisse jõudva signaali suurust ja kuvab selle kasutajale. Selline funktsionaalsus on oluline süsteemi justeerimise jaoks. Selles programmi pooles toimub ka spektrite mõõtmine. Kui on antud skaneerimise käsk, kontrollib programm, kas mõõdetakse kiirgusspektrit või ergastusspektrit. Vastavalt sellele valitakse, millist monokromaatorit kasutatakse skaneerimiseks ja kumb on statsionaarne. Lisaks sellele luuakse skaneerimise alguses fail, kuhu hakatakse lisama mõõteandmeid. Faili päisesse ja nimesse kirjutatakse

automaatselt lisaandmeid skaneerimise kohta. Need andmed on: kas tegemist on kiirgus- või ergastusspektriga, fikseeritud monokromaatori energia väärtus ja kasutaja poolt kirjutatud kommentaarid. Faili loomisele järgneb skaneeriva monokromaatori difraktsioonvõre liigutamine. Esimese tsükli puhul liigutatakse võre skaneerimise algpunkti. Järgmiste tsüklite puhul on spektraalne asukoht, kuhu monokromaatori võre liigutatakse, hetke asukoht pluss kasutaja poolt valitud spektri skaneerimise samm. Seejärel loendatakse detektori signaali ja kirjutatakse selle väärtus faili. Lõpuks kontrollitakse, kas tegemist oli skaneerimise viimase punktiga. Kui on tegu skaneeritava piirkonna viimase punktiga, suletakse fail ja programm läheb tagasi tsükli algusesse. Kui ei ole tegemist viimase punktiga, läheb programm tagasi skaneeriva monokromaatori liigutamise juurde.



Joonis 13 Seadme juhtimisprogrammi esipaneel.

Joonisel 13 on toodud seadme juhtprogrammi esipaneel. Halli kasti sees on spektrite registreerimisega seotud osa. Vasakult esimene tulp lahtreid, joonisel tähistatud 1-ga, on seotud faili nime ja faili päisesse kirjutatava lisainformatsiooni genereerimisega. Kasti üleval ääres nupp 2 abil valitakse, kas mõõdetakse kiirgusspektrit või ergastusspektrit. Selle all on lahtrite grupp 3 spektrite mõõtmisparameetrite konfiguratsiooniks. Nende all omakorda nupud 4 spektri mõõtmise alustamiseks ja enneaegseks peatamiseks. Halli kasti paremas ääres on detektori kanalivalik (5), millega saab valida, millisesse arvuti kommunikatsiooniliidesesse on detektor ühendatud. Selle all on detektorist tuleva signaali kuvamine nii numbriliselt kui visuaalse ribana, joonisel tähistatud numbriga 6. Hallist kastist väljaspool (paremal) asuvad monokromaatorite juhtimiseks vajalikud nupud ja lahtrid, need on joonisel tähistatud numbriga 7. Sinise taustaga on lahtrid, kuhu saab kirjutada tellitava energia väärtuse ja roheline taustaga on lahtrid, mis kuvavad monokromaatori võre hetkeasendit (pildil null, sest monokromaatorid

ei ole ühendatud). Nende all asub märgutuli (8), mis näitab, kas viimati alustatud mõõtmine on lõpuni jõudnud või mitte, kui on lõpuni jõutud, siis roheline tuli põleb (pildil kustunud olekus).

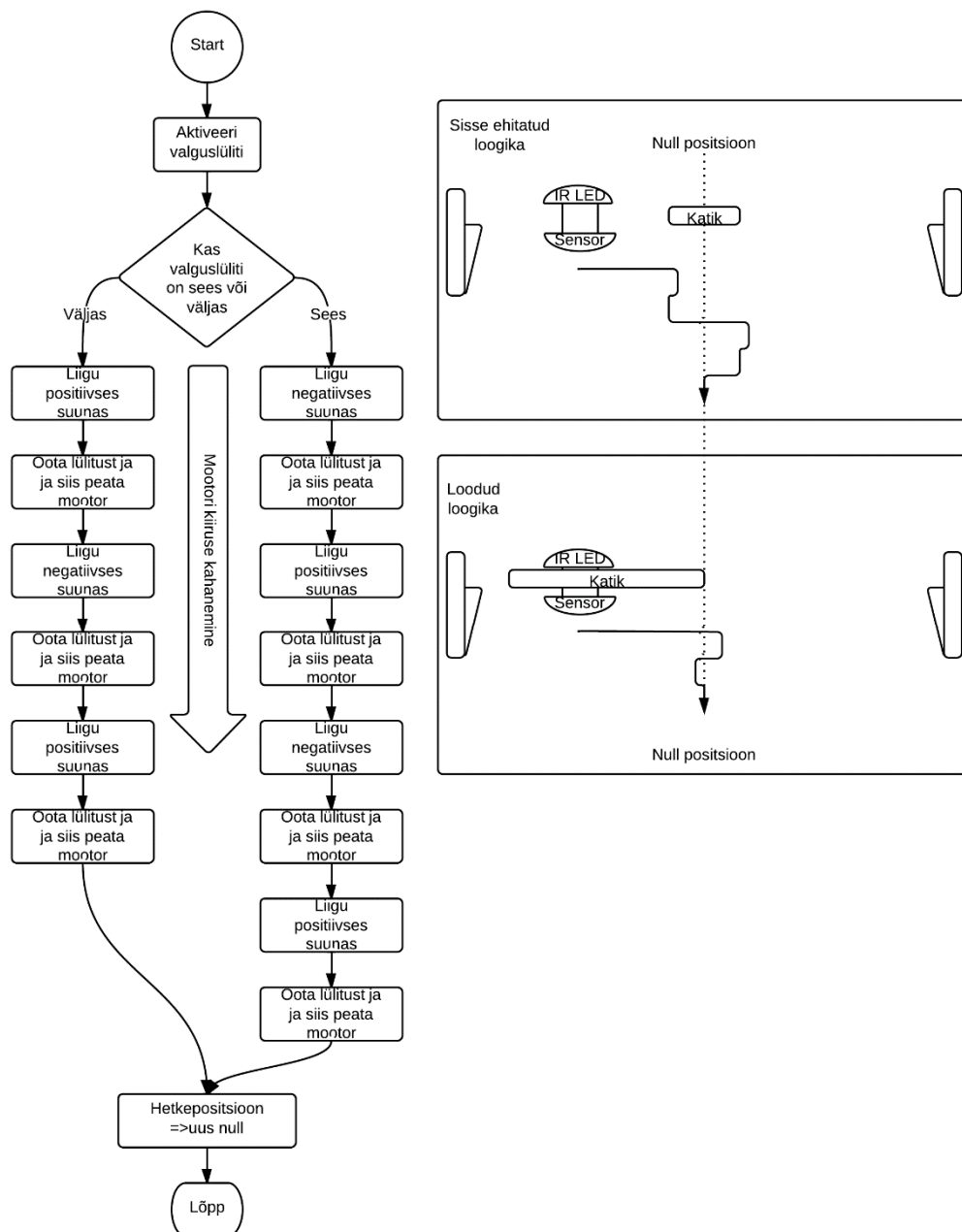
5 Kalibreerimine

Selles peatükis annan ülevaate antud seadme kalibreerimisest. Kalibratsioon koosneb mitmest etapist. Kõigepealt selgitati välja primaarmonokromaatorit kontrollivale samm-mootorile kindel algpositsioon. Seejärel määrati monokromaatori difraktsioonivõre nulljärgu ja elavhõbeda kalibratsioonilambi spektri järgi monokromaatori lainepikkuste ja energiatega skaala samm-mootori sammudes. Sekundaarmonokromaatori jaoks on eelnev läbi viidud tootjafirma Newport-i poolt ja seade viib läbi ka igal käivitusel algpositsiooni kontrolli.

Lõpuks mõõdeti paranduskõverad nii ergastava kiirguse intensiivsuse spektraaljaotusele kui ka luminesentsi registreerimistrakti tundlikkusele. Esimene neist kirjeldab valgusallika kiirgusspektrit ja primaarmonokromaatori läbilaskuvust, teine iseloomustab sekundaarmonokromaatorit ja detektorit.

5.1 Primaarmonokromaatori algpositsioon

Usaldusväärse kalibratsiooni saamiseks on vaja tagada, et monokromaatori algpositsioon oleks alati samas kohas. Algpositsioon on antud töö kontekstis monokromaatori difraktsioonivõre mingile kindlale asendile vastav ajamisüsteemi asend, mida on võimalik täpselt määrata. Täpseks asukoha määramiseks kasutati selle monokromaatori juures fikseeritud katikut ja ajami süsteemiga kaasa liikuvat infrapunasensorit. Algpositsiooni tuleb kasutada, kuna kuigi primaarmonokromaatorit juhtiva mootori kontrolli salvestab oma eelmise positsiooni kontrolli olevasse mälli, kaotab see salvestatud positsioon tähenduse ja tekib nihe, kui mingil põhjusel on monokromaatori asendit väljalülitatud seisundis liigutatud.



Joonis 14 Vasakul on kujutatud kalibreerimisloogika mida me kasutame ja paremal on visuaalselt toodud mootoritootjapoolt kontrollerile sisseehitatud loogika ja töö käigus loodud loogika

Samm-mootori kontroller, mida kasutati primaarmonokromaatori juhtimiseks, võimaldab niinimetatud „*Reference Search*“ funktsiooni juba sisemiselt, kasutades selleks valguslüliti. Valguslüliti, mis on primaarmonokromaatoril, koosneb infrapunase piirkonna valgusdiodist (IR-LED) ja infrapunasensorist. Valguslüliti tööpõhimõte on järgmine: kui valgus jõuab LED-ist sensorisse, on lüliti „sees“ olekus, kui valgus on katiku poolt sensorile varjatud, on lüliti „väljas“ olekus. Kahjuks ei õnnestunud antud seadme juures sisse ehitatud funktsiooni kasutada. McPherson-i poolt lisatud katik katab poole monokromaatori ajamisüsteemi

liikumispiirkonnast, kuid kontrolleri sisse ehitatud loogika eeldab kitsast katikut või pilu katikus kusagil tööpiirkonna keskel. Kontrolleri sisse ehitatud funktsiooni loogika on näidatud joonisel 14 üleval paremal. Ajamisüsteemi liikumist koos valguslülitiga näitab skeemil toodud nool, kusjuures alla suunatud noole liikumine näitab lülituse registreerimist kontrolleri poolt, infrapunalüliti liigub vaid horisontaalselt. Katkendliku joonega on näidatud leitav nullpositsioon. Seadme kalibreerimiseks loodi teistsugune algpositsiooni leidmise meetod, mis sobib antud süsteemile. Joonisel 14 vasakul ääres on kujutatud kalibreerimisprogrammis toimuvaid etappe kirjeldavat plokk skeemi. Sama joonise all paremal on toodud ajamisüsteemi reaalsel liikumist illustreeriv joonis loodud loogikakorral. See joonis on koostatud sarnasel põhimõttel kontrolleri sisse ehitatud loogika illustreerimiseks koostatud joonisega. Loodud loogika juures tuleb tähelepanu osutada, et viimast lülitust tehtaks alati ühes suunas ja sama mootori liikumise kiirusega, ehk siis vastavalt sellele, kummalt poolt lülituskohta alustatakse, tuleb ühel juhul üks liikumine lülituseni samm mootoriga lisaks teha. Seda lisaliikumist on näha ka joonisel 14 toodud kalibreerimisloogika plokk skeemis.

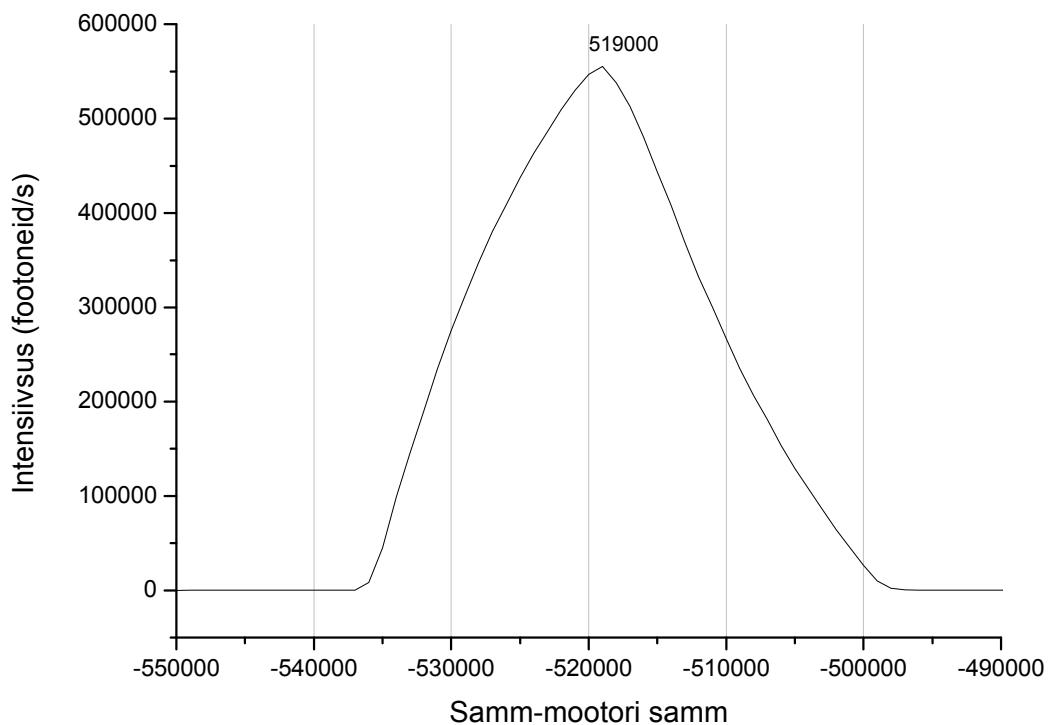
Antud loogika järgi koostati ka LabVIEW alamprogramm, mida saab vajadusel käivitada ja jooksvalt primaarmonokromaatori algpositsiooni kalibreerida. Programmi kirjeldav plokk skeem on toodud joonisel 14 vasakul. Vältimaks monokromaatori ajami kahjustamist, lisati programmile veel lisatingimus: kui mootor pole arvutilt 200 ms jooksul saanud signaali, mootor peatub. Selle aja jooksul peaks arvuti mootori kontrolleri käest küsima valguslülitid staatust umbes 10 korda. Kuigi antud kalibratsioonimeetodi korral on lõpplülitid töökorras ja peatavad mootori, kui mootor jõuab ajami füüsilise piiri lähedale, on lisaettevaatusabinõud kasulikud.

Hiljem kirjutati kalibratsiooniloogika LabVIEW-s koostatud programmist ümber mootori kontrolleri oma koodi ja salvestati kontrolleri mälusse nii, et kalibratsioon teostatakse iga kord, kui monokromaatorit juhtiva mootori toide sisse lülitatakse. Antud kalibreerimisloogikaga on võimalik algpositsioon leida oluliselt kiiremini kui sisseehitatud loogikaga ja igakordne kalibreerimine ei põhjusta liigset ajakadu.

5.2 Nulljärgu asupaiga määramine

Nulljärgu asukoha määramiseks mõõtsime eeldatava nulljärgu piirkonnas deuteriumlambi spektrit. Nulljärgus on intensiivsus kõige suurem ja selle maksimumi järgi saab määrata samm-mootori sammudes nulljärgu asupaika.

Nulljärgu asupaiga määramiseks mõõtsime spektri ilma sekundaarmonokromaatorita, otse mõõtekambri aknast. Et vältida detektori kahjustamist tugeva otsevalguse poolt, kasutati detektori ees neutraalseid filtreid. Filtrite abil vähendasime kiirguse intensiivsust sobivale tasemele. Joonisel 15 on toodud spekter, mille pealt määrasime nulljärgu asukohaks -519000 samm, ehk siis mootori negatiivses liikumissuunas 519000 sammu monokromaatori algpositsioonist.



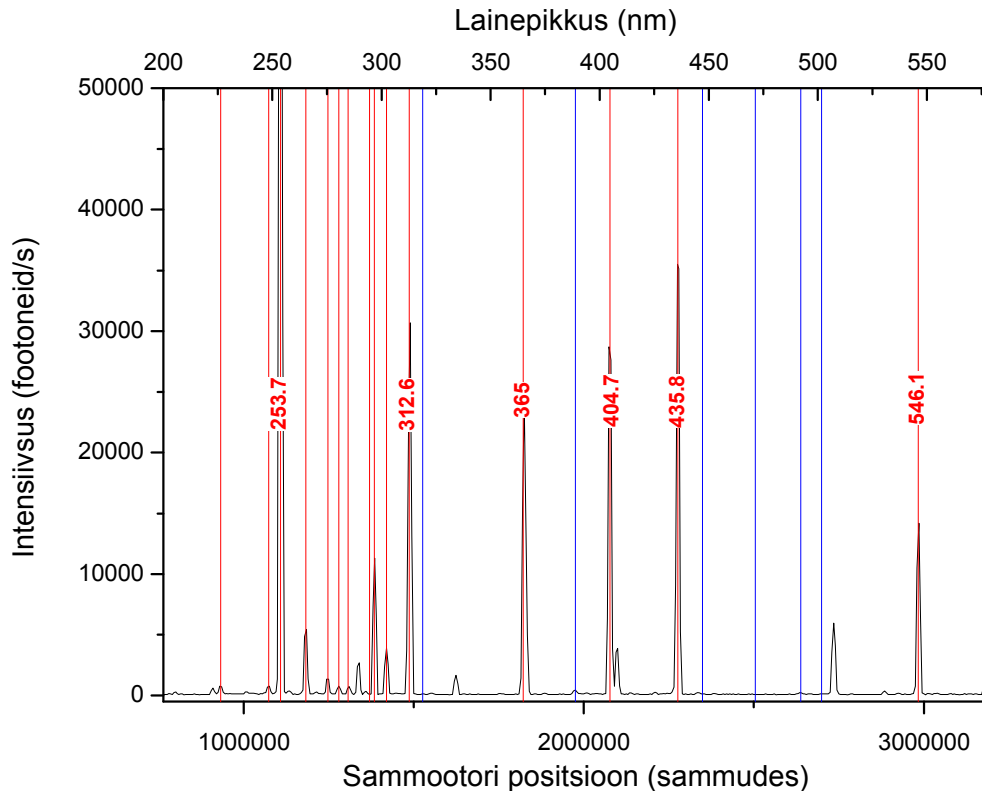
Joonis 15 Primaarmonokromaatori nulljärgu spekter.

5.3 Primaarmonokromaatori ajami lineaarsus lainepikkuste suhtes

Tänu McPhersoni monokromaatorile lisatud ajamisüsteemile on monokromaatorit juhtiva samm-mootori liikumine seotud lineaarselt monokromaatori spektraalse asupaiga lainepikkusega. Lineaarsuse kontrolliks ja 1 nm-le vastava samm-mootori sammude arvu määramiseks mõõdeti elavhõbe-heelium kalibreerimislambi DRGS-12[33] spekter. Elavhõbeda ja heeliumi karakterised jooned võimaldavad määrata nendele joontele vastavad samm-mootori asupaigad ja seeläbi samm-mootori asupaigale vastava lainepikkuse.

Joonisel 16 on toodud punaste püstkriipsudena tootja manuaalist võetud elavhõbe-heeliumi lambi spektrijoonte asupaigad ja mustaga on kujutatud kalibreerimise käigus mõõdetud spekter.

Joonisel on kaks x-telge, ülemisel on toodud lainepikkused alumisel samm-mootori sammud algpositsioonist. Joonisel on näha, et 17 elavhõbeda ja heeliumi lambi joont ühtivad spektri maksimumidega. Neli lambi joont ei oma spektris nähtavat vastet, need jooned on He jooned, mis on kadunud, kuna lambist on ajapikku suuremosa heeliumist lahkunud. Neljal spektrijoonel puudub spektris vastav Hg või He joon, nende puhul on ilmselt tegemist mõne soovimatu lisandiga.



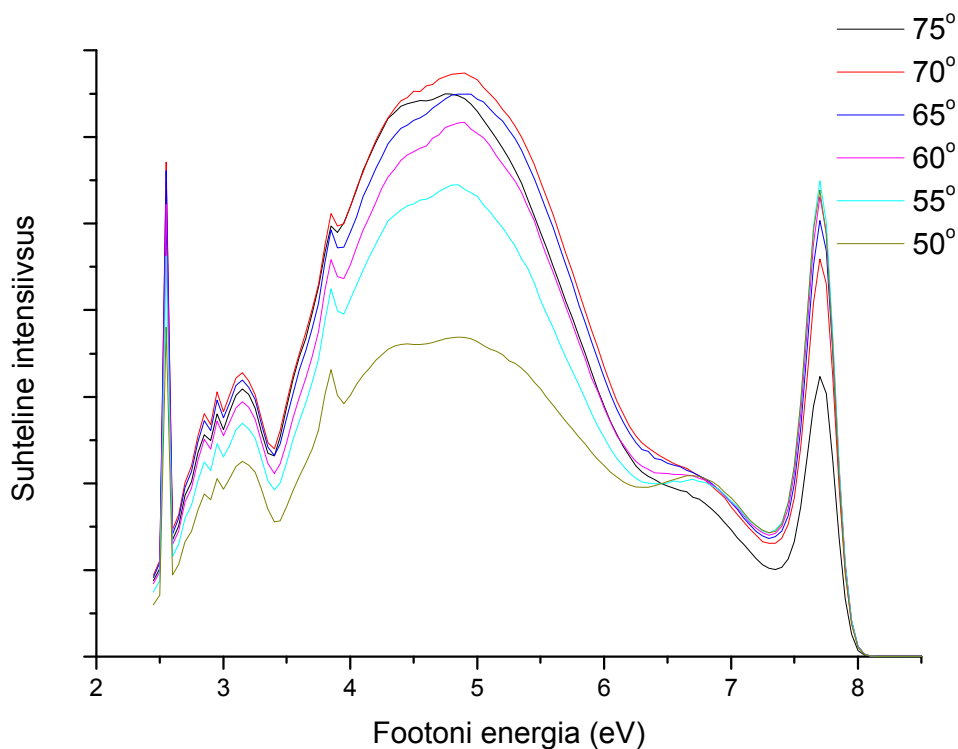
Joonis 16 Hg-He kalibreerimislambi spektri sobivus Hg ja He spektri joontega. Musta joonega on toodud mõõdetud spekter, punaste joontega Hg ja siniste joontega He teoreetiline joonspekter. Joonisel on toodud intensiivsemate Hg joontele vastavad lainepikkused punaselt.

5.4 Ergastava kiirguse paranduskõver

Ergastava kiirguse paranduskõver iseloomustab proovini jõudva ergastava kiirguse spektraaljaotust, mida määravad antud süsteemi korral valgusallika spekter, fokuseeriv peegel enne monokromaatorit, primaarmonokromaator ja kollimaator. Saamaks tõeseid ergastusspektreid, mis iseloomustaksid ainult proovi ja mitte süsteemi, tuleb seadmega mõõdetud proovi kiirguse ergastusspektreid parandada vastava paranduskõveraga läbi jagades. Ergastava kiirguse paranduskõvera saamiseks mõõdeti naatriumsalitsülaadi (Na-Sal) kiirguse ergastusspektreid, kuna tema kiirguse kavantefektiivsus ~ 0.6 on konstantne laias lainepikkuste

vahemikus (60-360)[34]. Mõõtmisel ühendati detektor mõõtmiskambri väljundaknale ja ergastamiseks kasutati deuteeriumlampi DDS-400 või Heraeus D200 VUV. Na-Sal kiirgusespektri maksimum asub 443 nm juures, mis on kooskõlas kasutatud detektorite tundlikkuse piirkonnaga. Ergastava kiirguse eraldamiseks mõõtmiskambrist lähtuvast Na-Sal kiirgusest kasutati sinist klaasfiltrit SS-4. Vaskalus sadestatud Na-Sal-ga kinnitati krüostaadi proovihoidjale krüoliimiga.

Antud kalibratsiooni käigus selgus, et Na-Sal jaoks mõõdetud ergastusspektri kuju, sealhulgas intensiivsuste suhe pika- ja lühilainelise spektri osade vahel, sõltub märgatavalt peale langeva ergastuskiire ja -kiirguse detekteerimisnurgast, mis on kalibratsiooni puhul oluline puudus.



Joonis 17 Na-Sal kiirguse ergastusspektrid erinevatel proovihoidja normaali ja peale langeva ergastava kiirguse suuna vahelistel nurkadel DDS-400 lambiga ergastamisel.

Joonisel 17 on näha, et mõõdetud paranduskõverate kujud erinevad üksteisest. Kordasime mõõtmisi erineva päritoluga naatriumsalitsülaadi proovidega, kuid tulemus oli sama. Kuigi kindlat põhjust me ei ole tuvastanud, on meie hetke hüpotees, et erineva lainepikkusega valguse jaoks on Na-Sal neeldumine erinev ja proovi pöörates muudame me ergastava valguse jaoks korraka Na-Sal kihi efektiivset paksust ja ergastatavat pindala. Sellest tulenevalt muutub

erineva energiaga valguse poolt erinevate proovi nurkade korral ergastatava ainekihi ruumala ja see läbi ka suhteline kiirguse intensiivsus. Samal ajal muutub ka Na-Sal kihi paksus, mille luminesentsi kiirgus peaks läbima, et detektorisse jõuda. Nende kahe efekti koosmõjul muutub mõõtmise käigus registreeritava spektri kuju nurga muutusega. Selle probleemi vältimiseks on meil plaanis katta mõõtekambri aken, mis on otse ergastatava valguse teel, õhukese Na-Sal kihiga. Siis saab kalibreerimiseks mõõtmisi teha läbi selle akna nii, et proovihoidja on eest ära tõstetud ja detektor on otse selle väljundakna küljes.

Hetkel viiakse proovidega mõõtmisi läbi ühe nurga all ja kasutatakse sellele nurgale vastavat parandus kõverat. Kuigi seeläbi kõrvaldatakse antud süsteemist probleem, vajab see siiski laiemat tähelepanu. Selline kalibreerimise meetod, kus mõõdetakse proovi hoidjale kinnitatud Na-Sal tabletiga on väga levinud. Meie kogemus aga näitab, et sellise kalibratsiooni puhul ei ole ilmtingimata teiste seadmetega, või isegi sama seadmega erinevate nurkade all, mõõdetud spektritega võrreldavaid spektreid võimalik mõõta.

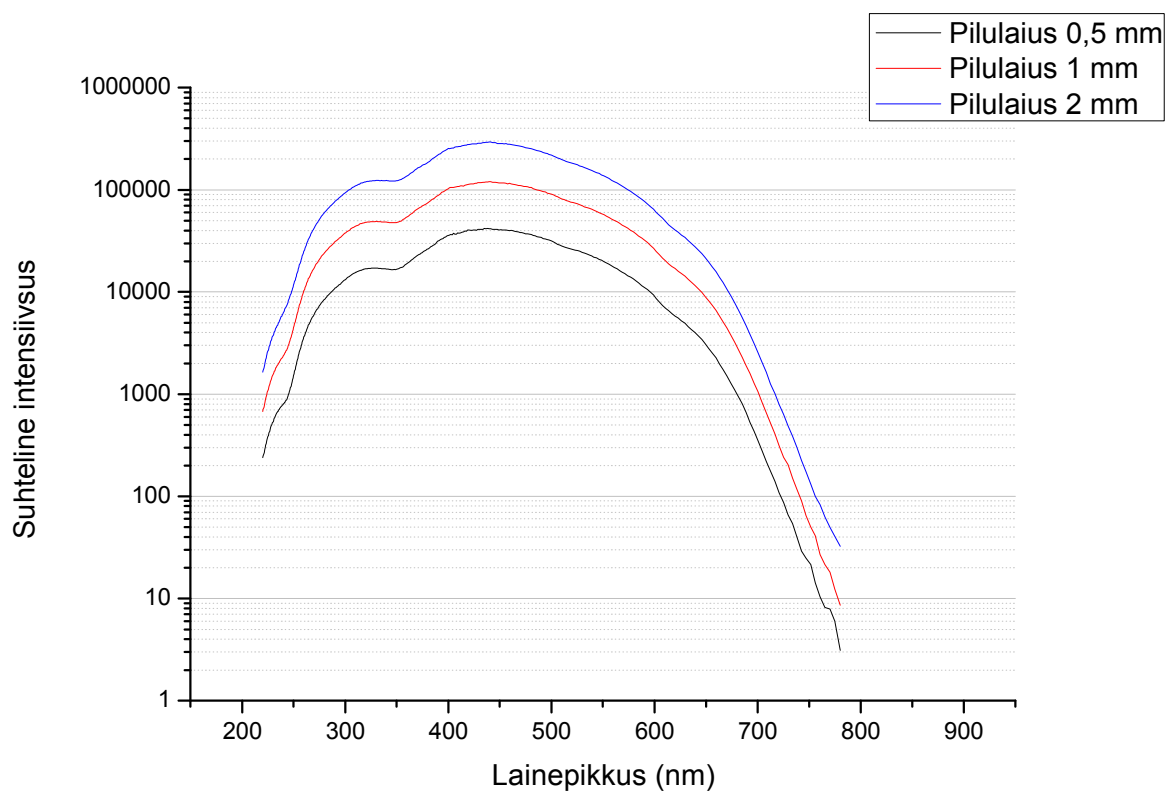
5.5 Luminesentskiirguse paranduskõver

Luminesentskiirguse paranduskõver iseloomustab sekundaarmonokromaatori läbilaskuvust ja detektori tundlikust uuritavas spektraalpiirkonnas. Et hiljem oleks võimalik täpselt hinnata proovi kiirgusspektrit, tuleb neid faktoreid arvesse võtta. Praktikas tähendab see paranduskõveraga läbi jagamist.

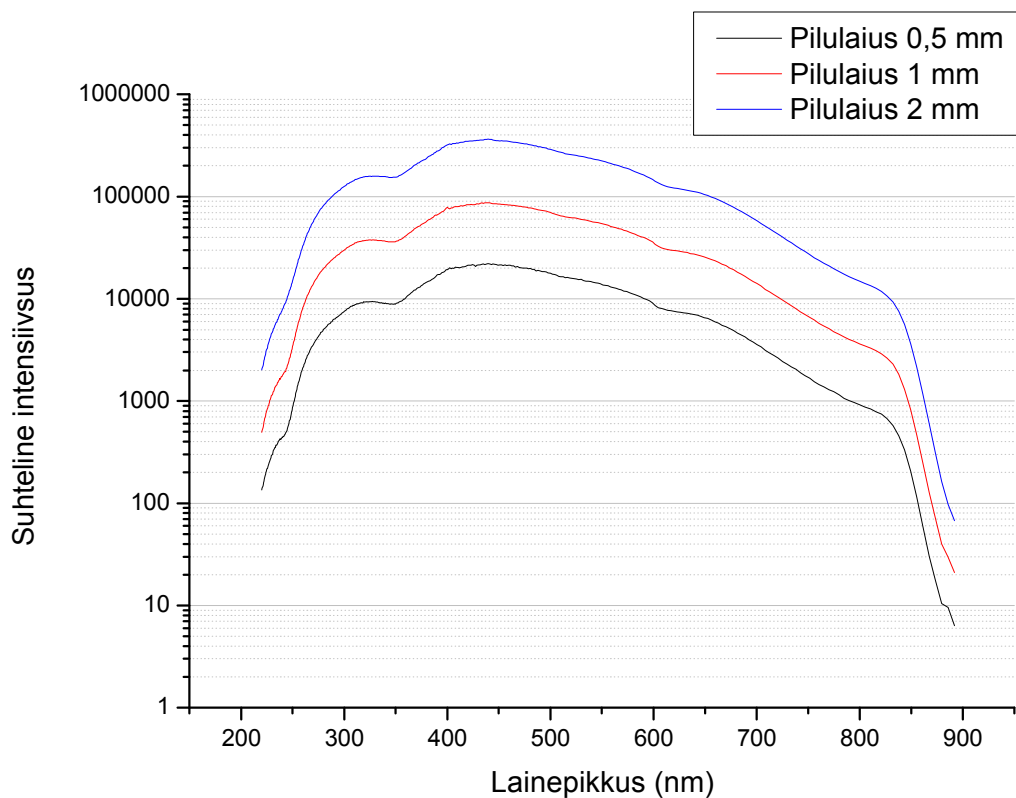
Paranduskõvera mõõtmiseks kasutati Ocean Optics-i deuteerium-volfram-halogeni kalibratsiooniallikat DH-2000-CAL [35]. Kiirgusallikas on mõeldud kalibratsiooniks vahemikus 220 – 1050 nm, täpsusega $\pm 5\%$. Laia vahemiku katmiseks kasutab kalibratsiooniseade kahte erinevat kiirgusallikat: deuteerium lampi võimsusega 25 W ja halogeenlampi võimsusega 20 W. Mõõtmiseks suunati kalibratsioonilambi väljundi läbi sobiva läätse sekundaarmonokromaatori sisendpilule. Sekundaarmonokromaatori väljundpilule kinnitasime erinevaid detektoreid, mida edaspidi selle spektraalseadme juures kasutatakse.

Spektrid mõõdeti 0.5, 1 ja 2 mm monokromaatori piludega (2 mm on maksimaalne pilu laius) ja erinevate detektoritega. Spektreid mõõdeti eraldi nii kalibratsiooniseadme deuteeriumallikaga kui ka halogeenallikaga. Deuteeriumallikaga saab usaldusväärselt katta piirkonna 220 – 400 nm ja halogeenallikaga piirkonna 300 – 1050 nm. Kuna spektraalseadme juures kasutatakse kogu piirkonda, kombineeriti halogeen- ja deuteeriumallika spektrid. Selle jaoks on kalibratsiooniseadme tootja andnud seadme kummagi kiirgusallika spektrid üle katvusega alas 300 – 400 nm.

Joonisel 18 on toodud Cornerstone monokromaatoriga ja detektoriga H8259 mõõdetud paranduskõverad erinevatele pilulaiuste korral. Joonisel 19 on toodud Cornerstone monokromaatoriga ja detektoriga H8259-02 mõõdetud paranduskõverad. On näha, et enamjaolt järgivad paranduskõverad joonisel 10 toodud vastava detektori tundlikkuskõverat. 250 nm ja 350 nm ümbruses on näha, et signaali intensiivsus on väiksem, kui võiks detektori tundlikkuskõvera järgi arvata. See erinevus tuleneb sekundaarmonokromaatori mõjust. Nendes piirkondades pole monokromaator nii efektiivne kui teistes piirkondades.



Joonis 18 Detektoriga H8259 mõõdetud paranduskõverad Cornerstone monokromaatori jaoks.



Joonis 19 Detektoriga H8259-02 mõõdetud paranduskõverad Cornerstone monokromaatori jaoks.

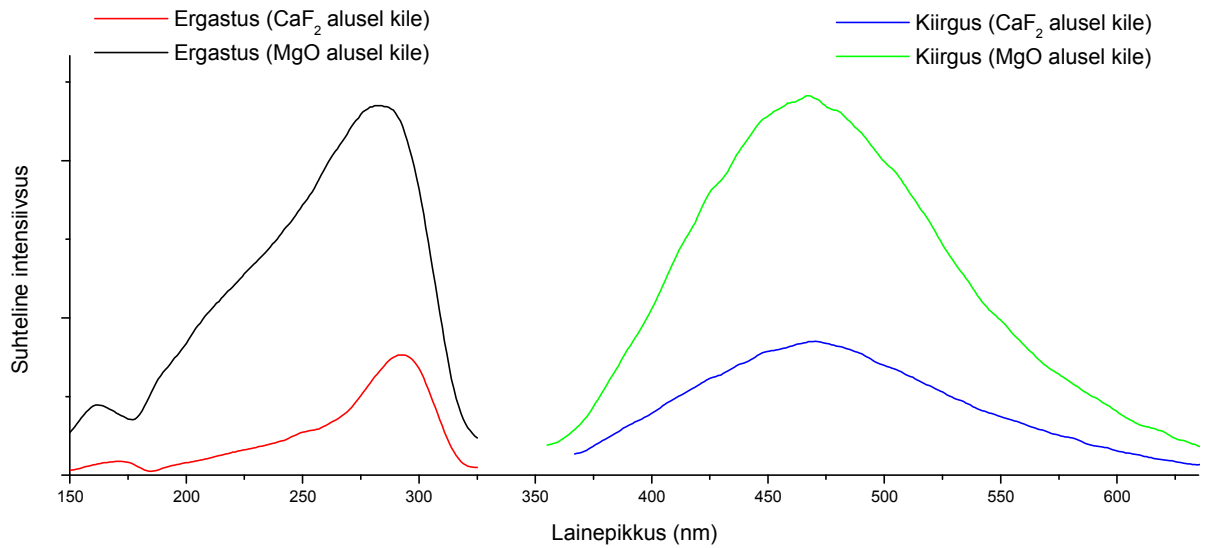
6 CdWO_4 õhukeste kilede kiirgus- ja ergastusspektrid

Koostatud spektraalkineetilise seadme kasutuse näiteks mõõtsin oma bakalaureusetöös [36] tulemusena kasvatatud õhukeste CdWO_4 kilede ergastus- ja kiirgusspektreid laias lainepikuste vahemikus. Mõõtmiseks valitud objektideks oli CaF_2 alusel kile paksusega ~340 nm ja MgO alusel kile paksusega ~410 nm.

Kiledelt mõõdetud spektrite võrdlus on toodud joonisel 20. Võrreldes kahe kile suhtelist intensiivsust, on näha, et MgO peale kasvatatud kile annab kordades tugevamat signaali kui CaF_2 alusele kasvatatud kile. Üks põhjus selleks on see, et MgO alusele kasvatatud kile on umbes 30% paksem kui CaF_2 alusel kile. Võimaliku põhjusena võib sammuti märkida MgO peale sadestatud kile üldiselt paremat kvaliteeti.

Kiirgusspektrid ühtivad hästi nendega, mis on varem kirjanduses märgitud [37]. On märgata väikest sõltuvust alusest, nagu ka bakalaureusetöös sai märgitud, mis on ilmselt seotud kiledes olevate sisepingetega.

Ergastusspektrid on sarnaselt bakalaureusetöö raames mõõdetud spektritele nihutatud lühemate lainepikkuste poole kui monokristalli puhul. Selline nihe on põhjustatud sellest, et kiled on õhukesed (umbes 400 nm) ning väiksemate neeldumiskoeffitsientide piirkonnas ei suuda õhuke ainekiht ergastavat valgust ära neelata ergastuskiirgus läbib ainet suurel määral ilma interakteerumata.



Joonis 20 CdWO₄ kilede ergastus ja kiirgusspektrid erinevate aluste korral

7 Kokkuvõte

Antud magistritöö raames on valminud VUV piirkonnas töötav spektraalkineetiline seade. Sellega on võimalik mõõta kiirgus- ja ergastusspektreid ning kiirguse kustumiskineetikat laias energia ja temperatuuri vahemikus. Mõõtevahemik on ergastuse jaoks 3-11 eV ja kiirguse registreerimiseks 1,35-6 eV. Kustumiskineetikat on võimalik mõõta kiirguste korral, mille kustumisaeg on 1 ns või pikem. Mõõtmise teostamisel on võimalik proove jahutada vedela lämmastiku või heeliumiga temperatuurini vastavalt 77 K või 10 K ja kuumutada 420 K-ni, võimaldades seadmega teostada mõõtmisi laias temperatuuride vahemikus. Seade on oluliseks lisaks labori katseseadme pargile, laiendades kohalikke mõõtmisvõimalusi VUV piirkonnas ja kineetika mõõtmises. Sellise seadme olemasolu meie laboris on väga oluline, eriti praegu ja lähemas tulevikus, kuna Euroopa sünkrotronkiirguse allikad, kus on võimalik läbi viia spektroskoopia uuringuid, on suletud või suletakse peatselt ja uus kiirekanal avatakse alles 2016. aastal.

Seadmes on palju unikaalseid lahendusi nii detailides kui juhtprogrammides. Erinevates seadme sõlmedes on kokku üle kahekümne unikaalse detaili, mis on just selle süsteemi jaoks loodud ning sobitatud kommertsiaalselt olemasolevate detailidega. LabVIEW programmeerimiskeskonnas on loodud juhtprogrammid mõõtmiste läbiviimiseks.

Magistritöö tegemise ajal õppisin kasutama teadustegevuses laialt kasutatavat programmeerimiskeskonda LabVIEW ja joonestamistarkvara SolidWorks. Omandasin teadmisi konstruktsioonimaterjalide omaduste kohta, mis on olulised sellise süsteemi loomise juures, näiteks materjalide gaasipidavus ja materjalide sees leiduvate ainete vaakumisse väljalekkimine (*outgassing*). Sain teada, milliseid erinevaid materjaliuuringuid on võimalik VUV piirkonnas läbi viia ja milliseid tingimusi on nende jaoks vaja ning rakendasin neid teadmisi reaalse mõõteseadme koostamisel.

8 Design and construction of a VUV time-resolved spectroscopy setup

Kaur Leemets

Summary

This master's thesis describes the design and construction of a spectral kinetic experimental setup for the VUV region. This device enables measurements of excitation- and luminescence spectra as well as luminescence decay kinetics in a broad range of radiation energies and sample temperatures. The measurement range for excitation spectra is 3-11 eV, and the range for detecting luminescence is 1-6 eV. Luminescence decay kinetics can be measured for decay times of 1 ns and up. This device allows measurements in a wide temperature region from 10 to 420 K. These properties make this device an important part of measuring equipment in our laboratory enabling time-resolved spectroscopic studies in the VUV region. Its importance rises taking into account that several European synchrotron radiation sources are either closed or will be closed in the near future. New synchrotron radiation sources suitable for spectroscopy studies will be opened only in 2016, so until then there has to be another way to conduct these experiments.

The setup includes multiple unique solutions in both details and software. More than 20 custom built parts together with numerous commercial components have been used to fulfill the requirements set for this measurement device. A software package based on National Instruments LabVIEW was developed for simultaneous digital control of monochromators used in this device, to enable measurement and recording of luminescence- and excitation spectra.

During my master's studies I learned to use National Instruments graphically oriented programming language commonly known as LabVIEW and solid modeling computer aided design software SolidWorks. I also had to familiarize myself with materials used for building vacuum systems. For example I had to consider the outgassing of different materials. I also learned what kind of experiments can be done in VUV spectral region and what kind of requirements the system needs to meet. All what I learned I used in the design of the measurement system.

9 Tänuõnad

Siinkohal tänan inimesi, kes on aidanud mind selle töö valmimisel. Esiteks muidugi tänan juhendajad Vitali Nagirnõid ja Henri Mägi. Väga suureks abiks oli aga ka kogu tööühm, kes aitas nii nõu kui jõuga. Keelereeglitest aitas kinni hoida Helena Nulk.

10 Kasutatud kirjandus

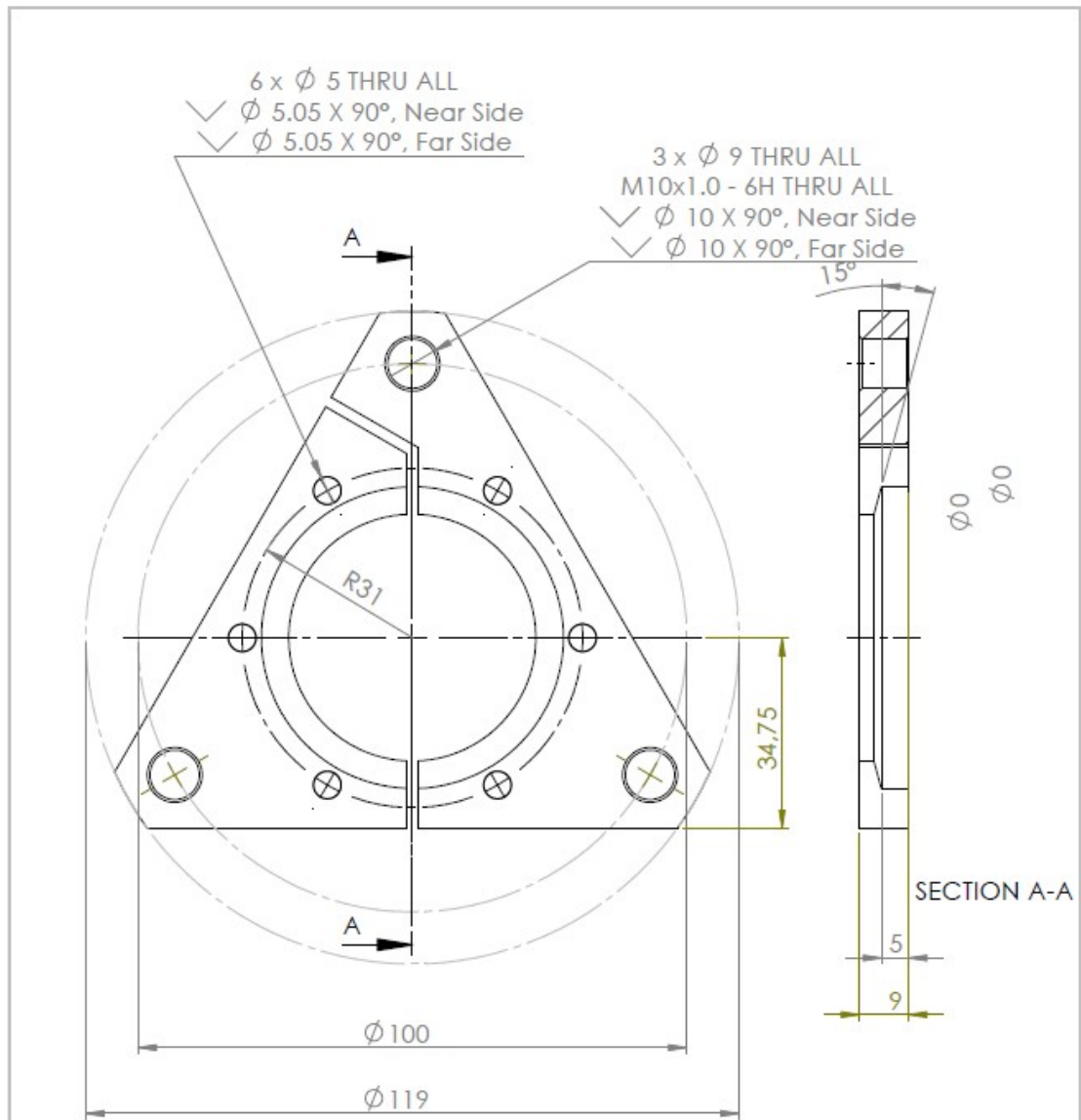
- [1] International Organization for Standardization, “ISO 21348:2004 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories”
- [2] J. A. Samson, D. L. Ederer, „Vacuum Ultraviolet Spectroscopy I“, Academic Press (2000)
- [3] C. Lushchik, et al., “Creation of F centres and multiplication of electronic excitations in Na₆Al₆Si₆O₂₄(NaBr)_{2x} optical ceramics under VUV irradiation”, J. Phys.: Condens. Matter, 13, 6133 (2001)
- [4] A. Lushchik, et al., “Nano-scale radiation effects in wide-gap crystals under irradiation by VUV photons”, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 191, 135 (2002)
- [5] A. Lushchik, et al., „creation of electronic excitations and defects by VUV radiation (6–40 eV) in wide-gap solids“ Radiat. Eff. Defect. S., 157, 537 (2002)
- [6] A. Lushchik, et al., „Spectral transformers of VUV radiation on the basis of wide-gap oxides“, Radiat. Meas., 38, 747 (2004)
- [7] M. Bauer, „Femtosecond ultraviolet photoelectron spectroscopy of ultra-fast surface processes“, J. Phys. D, Appl. Phys., 38, 253 (2005)
- [8] P Sperfeld et al, „Characterization and use of deuterium lamps as transfer standards of spectral irradiance“, Metrologia, 40, 111 (2003)
- [9] J. A. Samson, D. L. Ederer, „Vacuum Ultraviolet Spectroscopy II“, p. 1, Academic Press (2000)
- [10] Heraeus, “Vacuum UV Light Sources for Laboratory and Production Applications”, http://www.heraeus-noblelight.com/media/webmedia_local/media/pdf/oa/HeraeusVUVBrochure.pdf (11.04.2014)
- [11] International Organization for Standardization, “ISO 1609:1986 - Vacuum technology - Flange dimensions”, (Reviewed 2009)

- [12] Horiba , “FluoroLog - TCSPC Lifetimes on your Steady State Spectrofluorometer”
<http://www.horiba.com/uk/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/lifetime/fluorolog-tcspc/fluorolog-tcspc-lifetimes-on-your-steady-state-spectrofluorometer-578/> (11.04.2014)
- [13] PerkinElmer Optoelectronics, “1100 Series High Stability Short Arc Xenon Flashlamps”,
 DS-221 Rev A 0901
- [14] Kurt J. Lesker, „Push Pull KLPD Series – Bellows Sealed Linear Positioners“, KLPDBB,
http://www.lesker.com/newweb/sample_manipulation/linear_positioners_series.cfm?series=klpd#fragment-1 (11.04.2014)
- [15] McPherson, „Reflective Condenser, Model 615“,
<http://www.mcphersoninc.com/accessories/reflcond.htm#615> (11.04.2014)
- [16] McPherson, „Model 234/302 Vacuum Ultraviolet Monochromator“,
<http://www.mcphersoninc.com/spectrometers/vuvuvvis/model234302.htm> (11.04.2014)
- [17] Trinamic, „PD42-2-1140“, http://www.trinamic.com/products/pandives/pandives-stepper/pd-1140#HEAD_Product+Details_PD42-2-1140 (13.04.2014)
- [18] W. H. Strehlow, E. L. Cook, “Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators”, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 2, No. 1, 163 (1973)
- [19] Vacom, „KF Edge Welded Bellows“, KF40EWB-10, http://www.vacom-shop.de/epages/VacomShop.sf/en_GB/?ViewObjectID=33071 (11.04.2014)
- [20] Vacom, „CF Edge Welded Bellows“, EWB40R-10, <http://www.vacom-shop.de/epages/VacomShop.sf/sec7d4745dc81/?ObjectPath=/Shops/Store.VacomShop/Products/300564> (11.04.2014)
- [21] H. Mägi bakalaureusetöö „Tahkiste luminesentsuuringute kompleksi konstrueerimine MAX-lab’i sünkrotronkiirguse kanalile FINEST“, Tartu Ülikool (2010)
- [22] Thermionics, „RNN Series Differentially Pumped Rotary Seals“,
<http://www.thermionics.com/en-us/Desktop/Knowledge/View/Articles/8f9d3d35-2727-4a64-93b6-373dd1fdf075/c0f75b66-410e-48cf-8569-30ce3c51815c/>, RNN-150/FA, (02.05.2014)
- [23] Newport, „Cornerstone™ 130 1/8 m Monochromator“,
https://www.newport.com/Cornerstone153-130-1-8-m-Monochromator/378357/1033/info.aspx#tab_Overview (11.04.2014)

- [24] Action Research Corporation, "Operating Instructions Acton Research Corporation SpectraPro-300i", SP-300i Manual Rev. 997.1
- [25] Hamamatsu, „Photomultiplier tube modules“, TPMO0010E02, p. 56 (Revised 2012)
- [26] Kurt J. Lesker, "User Manual - 354 Series Ionization Vacuum Gauge Module", p/n 001239-115, (2011)
- [27] Edwards Limited, „Instruction Manual - RV3, RV5, RV8 and RV12 Rotary Vane Pumps“, A652-01-880 Issue T, (2011)
- [28] Varian vacuum technologies, „Turbo-V250 pumps“, 87-900-851-01(A), (2002)
- [29] National Instruments Website. <http://www.ni.com/labview/> (13.04.2014)
- [30] P. Wrobel et al., "LabVIEW control software for scanning micro-beam X-ray fluorescence spectrometer", Talanta 93, 186, (2012)
- [31] V. Desnica, M. Schreiner, "A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects", X-Ray Spectrom, 35, 280, (2006)
- [32] Q. Wu, L. Wang, L. Zu, "A LabVIEW-Based Virtual Instrument System for Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy" J Autom Method Manag Vol 2011, (2011)
- [33] Manuaal, „Лампа дргс-12“ versioon 2300 – 86
- [34] R. Allison, J. Burns, A. J. Tuzzolino, „Absolute Fluorescent Quantum Efficiency of Sodium Salicylate“, JOSA Vol. 54, No. 6, 747 (1964)
- [35] Ocean Optics, „DH-2000-CAL Deuterium Tungsten Halogen Calibration Standard“, <http://www.oceanoptics.com/products/dh2000cal.asp> (01.05.2014)
- [36] K. Leemets bakalaureusetöö „CdWO₄ õhukeste kilede süntees lasersadestamise meetodil ja nende omaduste uurimine“, Tartu Ülikool (2012)
- [37] M. J. J. Lammers, G. Blasse, D.S. Robertson, „The Luminescence of Cadmium Tungstate (CdWO₄)“, Phys. Stat. Sol. A 63, 569 (1981)

11 Lisad

11.1 KF40monok



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:	DEBUR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING	REVISION
NAME	SIGNATURE	DATE	TEL:	TITLE:		
DRAWN Kour Leemets		09.12.2012				
CHK'D Henri Mqgl		11.12.2012				
APP'VD						
MFG						
QA			MATERIAL:	DWG NO.	KF40monok	A4
			WEIGHT:	SCALE:1:1	SHEET 1 OF 1	

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaur Leemets

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„VUV spektraalkineetilise seadme kavandamine ja ehitus“

mille juhendajad on Vitali Nagirnõi ja Henri Mägi

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus,