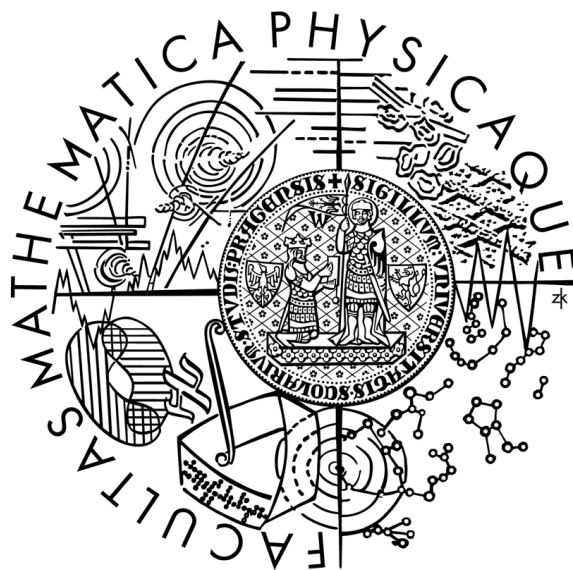


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikálna fakulta

Diplomová práca



Zuzana Onderišinová

Optické vlastnosti tenkých vrstiev scintilačných materiálov

Fyzikálny ústav UK

Vedúci diplomovej práce: Doc. RNDr. Miroslav Kučera, CSc.

Študijný program: Fyzika, Optika a optoelektronika

2010

Na úvod by som chcela poďakovať vedúcemu diplomovej práce Doc. RNDr. Miroslavovi Kučerovi, CSc. za jeho pomoc, cenné rady, mnohé pripomienky a veľkú trpezlivosť. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Karlovi Nitschovi, CSc. za spoluprácu pri príprave vzoriek, Ing. Alene Beitlerovej za meranie rádioluminiscencie a otcovi Ing. Jánovi Onderišinovi za veľkú podporu a pomoc pri skreslení niektorých obrázkov.

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu napísala samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím so zapožičiavaním práce a jej zverejňovaním.

V Prahe dňa

Zuzana Onderišinová

Obsah

1	Úvod	6
2	Scintilátory	7
2.1	Princíp scintilátora	7
2.2	Základné charakteristiky a parametre scintilačných materiálov	8
2.2.1	Experimentálne metódy a postupy pri charakterizácii scintilačných materiálov	10
2.3	Stručný prehľad scintilačných materiálov	10
2.4	Aplikácie	12
2.4.1	Zobrazovacie tienidlá	12
2.4.2	Aplikácie v medicíne	13
3	Luminiscencia	16
3.1	Kinetika luminiscencie	17
3.2	Extrinsická luminiscencia	18
3.3	Luminiscenčné centrá	20
3.3.1	Ióny vzácnych zemín	21
3.3.2	Farebné centrá	22
3.4	Zhasínanie luminiscencie	23
4	Vlastnosti experimentálneho materiálu	25
4.1	Kryštalická štruktúra hostiteľskej mriežky	25
4.2	Vlastnosti dopantov	28
5	Epitaxia z kvapalnej fázy	32
5.1	Metóda kvapalnej epitaxie	32
5.2	Faktory ovplyvňujúce luminiscenčnú účinnosť	33
5.3	Zloženie taveniny	35
5.4	Epitaxná vrstva	36
6	Popis experimentu a spracovania meraní	37
6.1	Absorpčné spektrá	37
6.2	Luminiscenčné spektrá	41
6.3	Intenzita luminiscencie	42
7	Výsledky merania a diskusia	43
7.1	Optické vlastnosti tenkých epitaxných vrstiev ScPr:LuAG	43
7.1.1	Charakteristika vypestovaných vzoriek	43
7.1.2	Absorpčné spektrá vzoriek série 1LBS a 2LBS	44
7.1.3	Fotoluminiscencia vzoriek série 1LBS	50
7.1.4	Rádioluminiscencia vzoriek série 1LBS	56

7.1.5	Fotoluminiscencia vzoriek série 2LBS	59
7.1.6	Rádioluminiscencia vzoriek série 2LBS	62
7.2	Optické vlastnosti tenkých epitaxných vrstiev Eu:LuAG	65
7.2.1	Absorpčné spektrá	65
7.2.2	Luminiscenčné spektrá	67
8	Záver	71
	Literatúra	75

Název práce: Optické vlastnosti tenkých vrstiev scintilačných materiálov

Autor: Zuzana Onderišinová

Katedra: Katedra chemickej fyziky a optiky (Fyzikálny ústav UK)

Vedúci diplomovej práce: Doc. RNDr. Miroslav Kučera, CSc., Fyzikálny ústav UK

e-mail vedúceho: kucera@karlov.mff.cuni.cz

Abstrakt: V predloženej práci sme skúmali Pr, Sc; a Eu-dopované tenké epitaxné vrstvy granátovej štruktúry $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pripravené metódou epitaxie z kvapalnej fázy (LPE) na $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) monokryštalických podložkách. Pri procese rastu boli použité tavidlá BaO - BaF₂ - B₂O₃ (Pr, Sc - dopované vrstvy) a PbO - B₂O₃ (Eu - dopované vrstvy). Tieto materiály sú považované za perspektívne scintilátory s vysokou hustotou, rýchlou scintilačnou odozvou, vysokým kvantovým výťažkom a dobrou chemickou a mechanickou odolnosťou. Sú využívané v množstve aplikácií, ktoré vyžadujú vysoké priestorové rozlíšenie. Boli odmerané a preskúmané absorpčné, emisné a excitačné spektrá experimentálnych vzoriek. Zamerali sme sa hlavne na štúdium vplyvu Sc³⁺ iónov na emisné vlastnosti Pr³⁺ iónov v epitaxných vrstvách, ktoré obsahovali navzájom rôzne množstvá koncentrácií dopantov. Ióny Sc³⁺ vo viditeľnej a blízkej UV spektrálnej oblasti nevykazujú žiarivé prechody, ale zvyšujú scintilačnú odozvu Pr³⁺ centier. Tento jav je spôsobený prekryvom Sc emisného pásu v okolí 275 nm s 4f - 5d absorpčným pásom Pr³⁺ iónov. Meraním rádioluminiscencie bol potvrdený transport energie od Sc³⁺ k Pr³⁺ aktivačným centráram.

Kľúčové slová: Scintilátor, YAG, LuAG, Luminiscencia, Epitaxia z kvapalnej fázy

Title: Optical properties of thin film scintillators

Author: Zuzana Onderišinová

Department: Department of Chemical Physics and Optics (Institute of Physics UK)

Supervisor: Doc. RNDr. Miroslav Kučera, CSc., Institute of Physics UK

Supervisor's e-mail address: kucera@karlov.mff.cuni.cz

Abstract: In the present work we studied Pr, Sc co-doped and Eu-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ thin epitaxial garnet layers prepared by liquid phase epitaxy (LPE) on $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) single crystalline substrates. In the process of growth BaO - BaF₂ - B₂O₃ (Pr, Sc co - doped layers) and PbO - B₂O₃ (Eu - doped layers) fluxes were used. These materials are considered perspective scintillators with high density, fast scintillation response, high quantum efficiency and good chemical and mechanical stability. They are used in a number of applications in which high spatial resolution is required. The absorption, emission and excitation spectra of experimental samples were measured and investigated. Our attention was focused especially on the study of influence of Sc³⁺ ions on the emission properties of Pr³⁺ ions in epitaxial layers which mutually contain various amounts of concentrations of dopants. The Sc³⁺ ions do not show any radiative transitions in visible and UV spectral regions, but they increase the scintillation response of Pr³⁺ ions. This phenomenon is caused by overlapping of the Sc-related emission around 275 nm with the 4f-5d absorption band of Pr³⁺ centers. By measurement of radioluminescence this energy transfer from Sc³⁺ to Pr³⁺ activator centres was confirmed.

Keywords: Scintillator, YAG, LuAG, Luminescence, Liquid phase epitaxy

Kapitola 1

Úvod

Neoddeliteľnou súčasťou mnohých detektorov sú scintilačné materiály, ktorých výskum je motivovaný neustále sa zvyšujúcim množstvom aplikácií vyžadujúcich detekciu rôznych druhov žiarení. Veľké uplatnenie našli tieto materiály napríklad v oblasti medicíny, a to hlavne pri špeciálnych zobrazovacích technikách ľudského tela: rentgénografia, mamografia, počítačová tomografia (computed tomography - CT) alebo pozitronová emisná tomografia (positron emission tomography - PET). V súčasnosti sa veľká pozornosť venuje aj scintilačným vrstvám, ktoré sa používajú na detekciu urýchlených elektrónov alebo nízkoenergetických röntgenových lúčov v zobrazovacích tienidlách dosahujúcich vysoké priestorové rozlíšenie (až pod $1 \mu\text{m}$), [19]. Výhodou tenkých scintilačných vrstiev oproti objemovým scintilátorom je skutočnosť, že sa vyznačujú menším počtom štruktúrnych porúch a vlastných kryštalografických defektov, ako sú napríklad antisite defekty, kyslíkové vakancie a podobne.

Predmetom tejto diplomovej práce je štúdium optických vlastností scintilačných materiálov vo forme tenkých epitaxných vrstiev granátovej štruktúry $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopovaných trojmocnými iónmi Pr^{3+} , Sc^{3+} a Eu^{3+} pripravených metódou epitaxie z kvapalnej fázy (LPE) na monokryštalických podložkách granátovej štruktúry $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Scintilačné materiály využívajúce Pr - dopanty (Pr:YAG/LuAG) svojimi vlastnosťami veľmi dobre konkurujú Ce - dopovaným scintilátorom (Ce:YAG/LuAG), ktoré sú považované za veľmi účinné a značne prebádané. Pr^{3+} aj Ce^{3+} sa vyznačujú rýchlymi 4f - 5d prechodmi, pričom prechody prazeodýmu sú rýchlejšie a posunuté k vyšším energiám. Pridávaním ďalších dopantov (napr. Sc) je snaha vlastnosti týchto materiálov vylepšiť, prípadne uspošobiť vzhľadom ku konkrétnym aplikáciám.

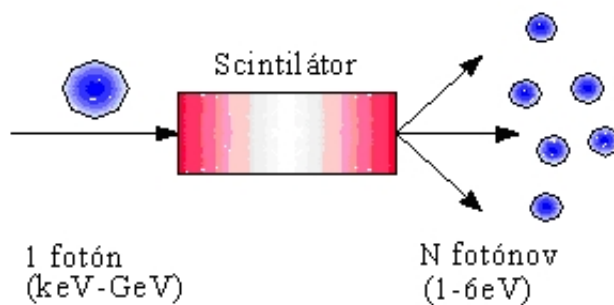
Predložená práca pozostáva z ôsmich kapitol, po ktorých nasleduje zoznam použitých skratiek a odbornej literatúry. Kapitola 2 v úvode vysvetľuje princíp fungovania scintilačných materiálov, stručne pojednáva o ich základných fyzikálnych a scintilačných vlastnostiach a následne popisuje ich použitie v rôznych aplikáciách. Jeden z hlavných skúmaných javov je luminiscencia, ktorej sa venuje kapitola 3. Popis extrinsickej luminiscencie vytvorenej prítomnosťou iónov vzácnych zemín na prímiesových centrách, prípadne výskytom farebných centier, je tiež súčasťou tejto kapitoly. V následnej kapitole 4 sa táto práca začína zaoberať vlastnosťami a charakteristikou konkrétnych skúmaných materiálov. Všetky epitaxné vrstvy boli vytvorené na našom pracovisku metódou epitaxie z kvapalnej fázy, o ktorej pojednáva kapitola 5. Popisu experimentu pozostávajúcemu z meraní absorbných, emisných a excitačných spektier a ich následnému spracovaniu sa venuje kapitola 6. Všetky vlastnosti pripravených a skúmaných experimentálnych vzoriek sú systematicky spracované v tabuľkách uvedených v kapitole 7, ktorá zároveň zahŕňa, popisuje a diskutuje výsledky všetkých uskutočnených meraní. Získané poznatky sú zhrnuté v poslednej kapitole tejto práce.

Kapitola 2

Scintilátory

2.1 Princíp scintilátora

Scintilačné materiály sú súčasťou detektorov, ktoré sa používajú na detekciu vysokoenergetického žiarenia prípadne častíc vo vedeckej, priemyselnej ale i lekárskej oblasti. Na obr. 2.1 je schematicky znázornený princíp scintilačného materiálu. Dopadajúci fotón s vysokou energiou (keV - GeV) alebo častica (urýchlený elektrón, protón, alfa častica) reaguje s materiálom za vzniku veľkého množstva fotónov z oblasti ultrafialového alebo viditeľného žiarenia, ktoré je následne s veľkou citlivosťou detekované na fotonásobiči alebo fotodiode.

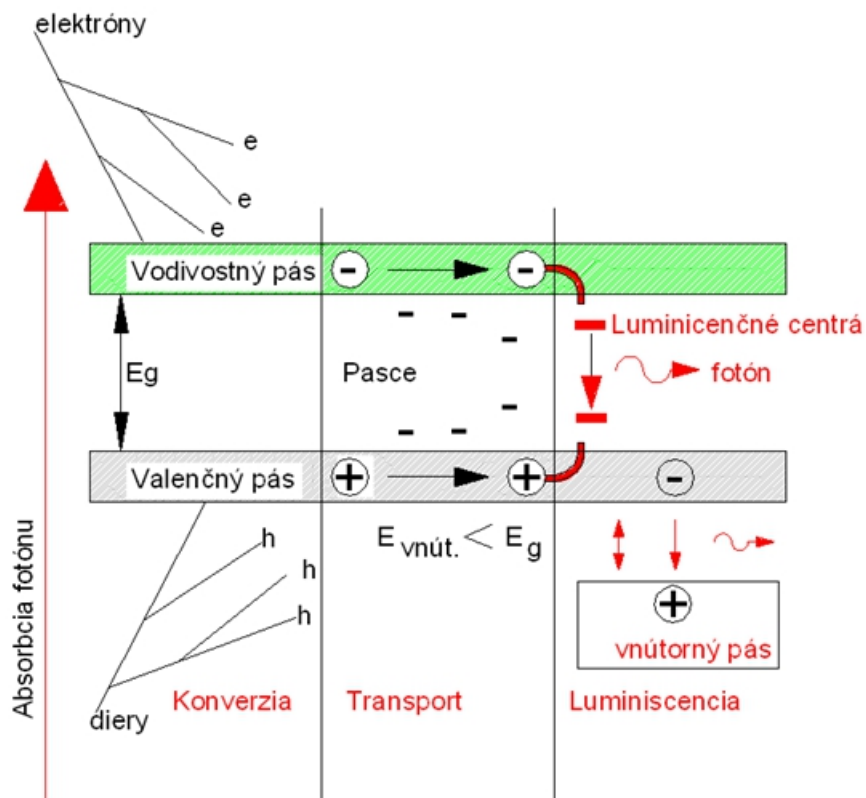


Obr. 2.1: Princíp scintilačného materiálu, [19].

Priebeh procesu scintilácie tvoria tri po sebe nasledujúce procesy: **konverzia, transport a luminiscencia**, (obr. 2.2).

Dopadajúci fotón reaguje s materiálom pričom vznikajú horúce elektróny a diery vo vnútorných pásoch, ktoré následne interagujú s iónmi kryštálovej mriežky. Výsledkom tohto prvotného štádia scintilačnej konverzie je vytvorenie silnej, priestorovo nehomogénej koncentrácie termalizovaných elektrónov a dier vo vodivostnom a valečnom páse. Celý proces trvá veľmi krátko (menej než 1 ps). Nosiče náboja ďalej difundujú materiálom a pokiaľ nie sú zachytené na hlbokých pastiach alebo centrách nežiarivej rekombinácie, zrekombinujú žiarivo na luminiscenčných centrách. Tieto luminiscenčné centrá môžu byť intrinsického charakteru (excitón, exciton zachytený na intrinsickom bodovom defekte napr. vakancii) alebo sú vytvorené dopovaním materiálu luminiscenčnými iónmi (vzácne zeminy, kovy a iné ...).

Niektoré látky vykazujú tzv. cross - luminiscenciu, čo predstavuje žiarivý prechod medzi valenčným pásom a prvým vnútorným pásom látky. Podmienkou je, aby energetická



Obr. 2.2: Priebeh scintilácie v materiále schematicky rozdelený do troch po sebe nasledujúcich procesov: konverzia, transport, luminiscencia, [21].

štrbina medzi týmito dvoma pásmi bola menšia než pás zakázaných energií E_g , pretože inak by dochádzalo k reabsorpcii produkovaného žiarenia.

2.2 Základné charakteristiky a parametre scintilačných materiálov

- Účinnosť materiálu
- Svetelný výťažok
- Scintilačné (rádioluminiscenčné) spektrum
- Rýchlosť scintilačnej odozvy
- Radiačná odolnosť
- Energetické rozlíšenie
- Hustota scintilačného materiálu
- Mechanická stabilita
- Chemické zloženie materiálu

Celková účinnosť materiálu je daná súčinom účinností scintilačnej konverzie, transportu a luminiscencie. Účinnosť transportu a luminiscencie môže teoreticky dosahovať hodnoty blízke jednej. K účinnej konverzii je však potrebná energia rovná približne $2/3$ šírky zakázaného pásu E_g k tomu, aby došlo ku generácii jedného termalizovaného elektrón dierového páru. Týmto sa celková účinnosť materiálu podstatne zmenší a je niekoľkonásobne menšia od jednej.

Svetelný výťažok je definovaný ako počet generovaných (detekovaných) fotónov na 1 MeV pohltenej energie, ktorý je zaregistrovaný počas určitej veľmi krátkej doby (typicky 1 μ s prípadne i menej) po pohltení vysokoenergetického fotónu alebo častice. Pre praktické aplikácie majú význam predovšetkým materiály, ktoré sú dostatočne rýchle. K najúčinnejším monokryštalickým materiálom, ktoré dokážu vyprodukovať cca 40 - 60 000 fotónov/MeV, patrí napr. $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, [19].

Scintilačné (rádioluminiscenčné) spektrum je dôležité predovšetkým pre voľbu použitého fotodetektoru. Bežné fotonášobiče sú vhodné pre materiály emitujúce v blízkej UV a modrej oblasti spektra (350 - 450 nm), zatiaľ čo fotodiódy alebo CCD detektory sú najcitlivejšie v zelenej a červenej oblasti spektra (500 - 700 nm).

Rýchlosť scintilačnej odozvy je po svetelnom výťažku najzásadnejšou charakteristikou materiálu a pre množstvo aplikácií je určujúcim parametrom. Pre praktické účely sú vyžadované zväčša rýchle scintilané materiály, ktoré sú schopné poskytnúť svetelnú odozvu v priebehu niekoľkých desiatok až stoviek nanosekúnd.

Radiačná odolnosť materiálu sa kvantifikuje najčastejšie pomocou tzv. indukovanej absorpcie vznikajúcej po definovanom ožiarení materiálu. Pokiaľ sa táto indukovaná absorpcia prekrýva so scintilačným spektrom dochádza k reabsorpcii generovaného svetla, čo vedie k zníženiu svetelného výťažku a jeho časovým nestabilitám. Tento parameter je dôležitý hlavne pre aplikácie s vysokou intenzitou radiácie.

Energetické rozlíšenie je definované schopnosťou rozlíšiť dva energeticky blízke monitorované fotóny alebo častice. V praxi používané materiály poskytujú energetické rozlíšenie v medziach cca 6 - 15 % pre energie fotónov okolo 1 MeV. Napríklad, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ dosahuje rozlíšenie 2,9 % čo je porovnateľné s chladeným germániovým detektorom.

Hustota scintilačného materiálu je dôležitá v aplikáciách, kde je potrebné detekovať fotóny majúce vysokú energiu (fyzika vysokých energií) alebo v situáciách kde je potrebná veľmi tenká doštička (vrstva) scintilačného materiálu. Napríklad pri potrebe vysokého priestorového rozlíšenia v zobrazovacích tienidlách. Za materiály s vysokou hustotou považujeme tie, v ktorých tento parameter prevyšuje 6 - 7 g/cm^3 ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, PbWO_4 , $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$).

Mechanická stabilita materiálu je dôležitá pre vlastné aplikácie, pretože často určuje dobu jeho praktickej použiteľnosti. Napríklad scintilátory na báze halogenidov sú hydrofobické, a preto je nutné ich hermeticky uzatvárať. Mechanická stabilita je zásadná v terénnych aplikáciách, kde je materiál vystavený chveniu, vibráciám, rôznym nárazom a podobne, napríklad pri korotážnych sondách v geologických vrtoch. Príkladom veľmi odolného materiálu je $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$.

Chemické zloženie materiálu je často prispôbené špecifickým požiadavkám. Naprí-

klad v aplikáciach, kde sa detekujú tepelné alebo rýchle neutróny. Pri prechode neutrónu scintilátorom je najprv potrebné vyvolať jadrovú reakciu so špecifickým chemickým prvkom prítomnom v materiále, a až potom sú produkty tejto reakcie (gama žiarenie a energetické alfa častice) registrované. Materiálov používaných v praxi na detekciu neutrónov je pomerne málo a kvalitný monokryštalický scintilátor zatiaľ nie je k dispozícii.

Cena materiálu je dôležitá napríklad pri aplikáciach, kde sa vyžaduje veľký objem scintilačného materiálu. Ale aj typ materiálu a náročnosť technológie je dôležitým parametrom, ktorý cenu scintilátorov značne ovplyvňuje.

2.2.1 Experimentálne metódy a postupy pri charakterizácii scintilačných materiálov

Pomocou optickej a časovo rozlíšenej optickej spektroskopie s použitím excitačných zdrojov produkujúcich rôzne typy žiarenia je možné skúmať vyššie spomenuté parametre scintilátorov. K dosiahnutiu čo najlepších hodnôt týchto parametrov je potrebné zaoberať sa aj štúdiom fyzikálnych procesov prenosu a záchytu energie v materiále, ktoré neodmysliteľne súvisia so štúdiom defektných stavov.

Procesy a mechanizmy prenosu energie vrátane dynamiky vlastnej luminiscencie sa skúmajú predovšetkým v systémoch, kde sa nachádza viac luminiscenčných centier, ktoré medzi sebou vzájomne interagujú. Najefektívnejšou metódou je časovo rozlíšená fotoluminiscenčná spektroskopia aplikovaná v širokom rozmedzí teplôt, ktorá umožňuje selektívne a definovane budiť jednotlivé centrá a sledovať časový vývoj ich emisných intenzít. Z vyhodnotenia kriviek dosvitu luminiscencie môžeme získať detailnejšie informácie o zmienených procesoch a vlastnostiach centier, vrátane ich teplotných závislostí.

Meraním termoluminiscencie v širokom obore teplôt je možné získať informácie o prítomnosti a koncentrácii záchytných stavov v zakázanom páse (s hĺbkou od cca 10 meV až do 1 - 2 eV), ktoré sa podieľajú na modifikácii časových a účinnostných charakteristík materiálu. Termoluminiscencia je založená na registrácii svetla produkovaného materiálom pri lineárnom zvyšovaní teploty, a preto je nevyhnutnou podmienkou tejto metódy prítomnosť rekombinačných centier, ktoré umožňujú žiarivú rekombináciu elektrónov a dier uvoľnených zo záchytných stavov.

K procesom a stavom, ktoré sa nedajú monitorovať pomocou termoluminiscencie sa používajú iné metódy ako napr. impedančná spektroskopia alebo meranie fotoprúdu. Vzhľadom k tomu, že záchytné stavy obvykle disponujú nepárovým spinovým momentom (zачytený elektrón alebo diera) je možné ich s veľkou citlivosťou monitorovať aj pomocou metódy magnetickej rezonancie, ktorá poskytuje unikátne informácie o podstate a povahe záchytných stavov.

2.3 Stručný prehľad scintilačných materiálov

Práškové materiály

Prvé materiály vo forme prášku boli používané k detekcii rentgénového žiarenia. Spočiatku bol najpoužívanejší materiál CaWO_4 . Neskôršie ho nahradili účinnejšie materiály založené na báze Tb dopovaných oxysulfidov ($\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$), kde $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ je najúčinnnejší vďaka vysokej hustote a vysokej hodnote efektívneho atómového čísla Z [21]. Jeho vlastnosti boli skúmané a upravované dotáciou prvkami Tb, Pr, Eu, Ce a iné. V praxi

sa ukázala najlepšia dotácia terbiom Tb^{3+} (maximum emisie pri 540 nm) a prazeodýmom Pr^{3+} (maximum emisie pri 490 nm), [21].

Ďalšie práškové materiály, ktoré svojimi vlastnosťami splňajú požiadavky účinných scintilačných materiálov sú napr. oxyhalidy $LnOX$ ($Ln = Y, La, Gd; X = Cl, Br$) a binárne oxidy Ln_2O_3 ($Ln = Y, Gd, Lu$) dopované vzácnymi zeminami. Charakteristiky niektorých práškových scintilačných materiálov sú uvedené v tabuľke 2.1.

Materiál	Hustota [g.cm ⁻³]	Doba života [ns]	Účinnosť [η %]	Maximum emisie [ns]
CaWO ₄	6.1	6 x 10 ³	5	420
Gd ₂ O ₂ S:Tb	7.3	6 x 10 ⁵	13 - 16	540
Gd ₂ O ₂ S:Pr,Ce, F	7.3	4000	8 - 10	490
Lu ₂ O ₃ :Eu	9.4	~10 ⁶	~8	611

Tabuľka 2.1: Hodnoty vybraných parametrov uvedených práškových scintilačných materiálov, [21].

Optické keramické materiály

Vývoj keramických materiálov bol podporený potrebou nových scintilačných detektorov, ktoré sa využívajú v medicíne pri zobrazovaní ľudského tela pomocou systému computed tomography (CT). Nové vylepšené technológie umožnili zhotoviť tieto materiály tak, že svojimi scintilačnými vlastnosťami konkurujú monokryštalickým materiálom a dokonca ich v niektorých prípadoch i nahrádzajú, hlavne tam, kde je príprava monokryštálov požadovaného typu nemožná alebo tam, kde je ich výroba veľmi drahá. Keramické materiály sú priehľadné a od monokryštálov vizuálne nerozlíšiteľné. Ich vnútorná štruktúra je však iná, tvoria ich zhluky mikrokryštálových zŕn, ktoré sú v materiále rozmiestnené náhodne.

Priemyselne vyrábané keramické materiály sú napríklad: $(Y, Gd)_2O_2:Eu$, $Gd_2O_2S:Pr$, Ce, F alebo i $Gd_3Ga_5O_{12}$. Medzi nové stále skúmané scintilačné materiály patrí napr. Lu_2O_3 dopovaný prvkami Eu^{3+} alebo Tb^{3+} .

Monokryštalické materiály

Hromadná väčšina scintilátorov je založená na báze monokryštalických materiálov so širokým zakázaným pásom - binárne či ternárne halogenidy a oxidy. Tento fakt je daný predovšetkým tým, že akékoľvek defekty v štruktúre materiálu majú za následok degradáciu scintilačných parametrov a monokryštalické štruktúry patria svojou usporiadanosťou k najmenej defektným systémom, ktoré sú k dispozícii.

Jedným z najpoužívnejších monokryštalických materiálov je $Bi_4Ge_3O_{12}$ tzv. BGO, ktorý patrí k najúčinnjším scintilačným materiálom a jeho výborné fyzikálne a scintilačné vlastnosti sa často porovnávajú s charakteristikami nových skúmaných materiálov.

Sú žiadané hlavne scintilátory s vysokou hustotou, rýchlou scintilačnou odozvou a veľkým svetelným výťažkom. Tieto požiadavky dobre splňajú zlúčeniny založené na báze lutécia (Lu) ako napr. $Lu_2SiO_5:Ce$ (LSO:Ce), $(Lu_xY_{1-x})_2SiO_5:Ce$ alebo aj $LuAlO_3:Ce$, ktorý je známy svojou náročnosťou na prípravu. Počas doby rastu často prechádza zo svojej peroskitovej štruktúry do granátovej za vzniku novej zlúčeniny $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), ktorá je omnoho stabilnejšia a na prípravu menej náročná. Všeobecne sú monokryštalické scintilačné materiály často dopované iónmi vzácných zemín, predovšetkým cérom Ce^{3+} , ktorý umožňuje vznik rýchlych dipólových žiarivých prechodov 5d - 4f (typicky 20 - 60 ns) a má vysoký kvantový výťažok pri izbovej teplote. Napriek tomu, že scintilátory založené

na báze Lu sú svojimi dobrými vlastnosťami veľmi žiadané, ich použitie je v konkrétnych aplikáciach limitované vysokou cenou zlúčeniny Lu_2O_3 požívanej v technológii prípravy.

Materiál	Hustota [g.cm ⁻³]	Doba života [ns]	Svetelný výťažok [fotón/MeV]	Maximum emisie [ns]
LaBr ₃ :Ce	5.30	35	61 000	358
BaF ₂	4.88	0.6 - 0.8	1 500	180 - 220
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7.10	300	8 600	480
LuAlO ₃ :Ce	8.34	18	12 000	365
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	4.56	90 - 120	24 000	550
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	6.67	55	12 500	530

Tabuľka 2.2: Hodnoty vybraných parametrov uvedených monokryštalických scintilačných materiálov, [21].

Okrem zmieňovaných materiálov veľký svetelný výťažok a dobré energetické rozlíšenie približujúce sa hodnote 3 % pre 662 keV rádioizotopu ¹³⁷Cs dosahujú napr. monokryštalické materiály založené na báze halogenidov LaCl₃ a LaBr₃, [21].

Príkladom superrýchleho scintilátora je napr. BaF₂, v ktorom je scintilácia založená na procese tzv. cross luminiscencie. Tá má dobu života v tomto materiále 0.8 - 0.9 ns. Nevýhodou v tomto prípade je poloha cross - luminiscenčného spektra na hranici UV - VUV (180 - 230 nm), ktorá si vyžaduje špeciálnejšie detektory. Cross luminiscenciu vykazujú scintilátory na báze fluoridov, chloridov a bromidov, zatiaľ čo v oxidoch nebola zistená.

Pre porovnanie sú charakteristické vlastnosti niektorých vybraných monokryštalických scintilačných materiálov uvedené v tabuľke č. 2.2.

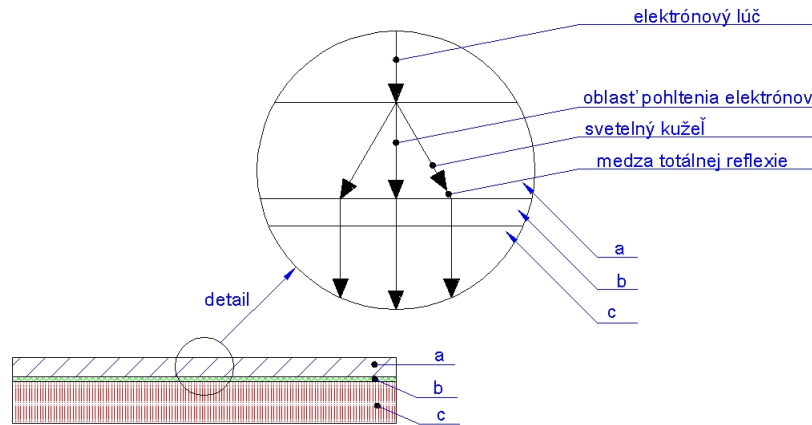
2.4 Aplikácie

Oblasti ľudskej činnosti, kde je potrebné registrovať a monitorovať energetické žiarenie alebo urýchlené nabitie častice či neutróny, sú veľmi rôznorodé a neustále pribúdajú. Geometrický tvar a morfológia scintilátora sa mení v závislosti od konkrétnej aplikácie. Pri potrebe vysokého priestorového rozlíšenia sa používajú materiály vo forme tenkých scintilačných vrstiev, naopak, vo fyzike vysokých energií sa používajú veľké objemové kryštály.

2.4.1 Zobrazovacie tienidlá

V súčasnosti sa v oblasti moderných scintilačných materiálov venuje značná pozornosť tenkým scintilačným vrstvám, ktoré sa používajú na detekciu urýchlených elektrónov alebo nízkoenergetických rentgénových lúčov v zobrazovaných tienidlách, dosahujúcich vysoké priestorové rozlíšenie (až pod 1 μm). Tenké vrstvy sa pripravujú napríklad metódou epitaxie z kvapalej fázy tzv. LPE. Hrúbka vrstvy ovplyvňuje priestorové rozlíšenie, a preto je snaha pripravovať tieto vrstvy čo najtenšie.

Na obr. 2.3 je znázornená schéma čidla zobrazovacieho tienidla detektoru. Tvorí ho tenká monokryštalická doštička, na ktorú je nanosené lepidlo tvoriace optický prechod. Po dopade elektrónového lúča na scintilátor sa vytvorí svetelný kužeľ, ktorého priestorové rozlíšenie je dané hrúbkou doštičky a medzným uhlom totálnej reflexie. Čím je divergencia svetelného kužeľa menšia, tým sa dosahuje lepšie priestorové rozlíšenie.



Obr. 2.3: Schéma senzoru zobrazovacieho tienidla pre detekciu urýchlených elektrónov alebo nízkoenergetického rentgénového žiarenia: (a) tenká monokryštalická doštička; (b) lepidlo tvoriace optický prechod; (c) kolmý zväzok optických vlákien, [19].

Dôležitú úlohu zohráva aj hustota materiálu, ktorá zvyšuje jeho absorpciu. Vhodný monokryštál pre tieto účely je napríklad $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ktorého hustota matrice stúpa až na 6.73 g/cm^3 , čo je takmer o 50 % viac než hustota materiálu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (4.56 g/cm^3), ktorý je v tejto oblasti doposiaľ veľmi používaným materiálom.

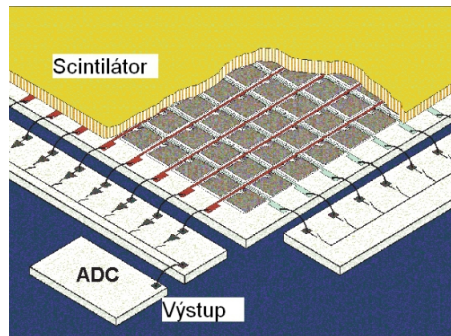
S konkrétnymi aplikáciami zobrazovacích tienidiel sa môžeme stretnúť pri detekcii rentgénového žiarenia napríklad v CT systémoch. Tenké scintilačné vrstvy, ktoré sa používajú pri potrebe vysoko-rozlíšeneho zobrazenia pomocou rentgénového žiarenia, majú hrúbku približne $5 - 20 \mu\text{m}$ a sú schopné poskytnúť rozlíšenie menej ako $1 \mu\text{m}$, [9]. Pre scintilačné vrstvy existuje vždy istá optimálna hrúbka, ktorá zabezpečuje ostrý obraz na CCD detektore. Hrubšie vrstvy absorbujú viac fotónov, čím sa zvyšuje účinnosť, ale zároveň spôsobuje rozmazanie obrazu na CCD detektore. Naopak, veľmi tenké vrstvy neposkytujú dostatok absorpcie a čas potrebný pre zobrazenie sa predlžuje.

Vo vývoji nových scintilačných materiálov vhodných pre detekciu rentgénového žiarenia sa kladie dôraz na relatívne vysokú hustotu kryštálovej matrice a vysoké atómové číslo Z . Faktorom, ktorý ovplyvňuje výber materiálu pre tieto aplikácie je aj energetická vzdialenosť medzi valenčným a vodivostným pásom, pás zakázaných energií E_g , ktorá podstatne ovplyvňuje vlastnosti materiálu. Na jednej strane sa šírka E_g požaduje čo najmenšia, k zvýšeniu produkcie fotónov a získaniu lepšieho priestorové rozlíšenia, ale na druhej strane, šírka E_g musí byť dostatočne veľká, aby materiál emitované svetlo dostatočne prepustil.

2.4.2 Aplikácie v medicíne

Veľké uplatnenie našli scintilačné materiály v moderných zobrazovacích technikách ľudského tela alebo jeho častí, kde sa pre vlastnú registráciu rentgénového alebo gama žiarenia už nepoužíva fotografický film, ale scintilátor, ktorý v spojení s detektorom umožňuje priamy záznam do počítača a jeho následné spracovanie.

Na obr. 2.4 je znázornená schéma moderného detekčného panela. Sklenená doska je pokrytá amorfnými diódami, ktoré sú pokryté vrstvou scintilačného materiálu CsI:Tl. V porovnaní s klasickým fotografickým filmom tento detektor poskytuje lepšie rozlíšenie 2D obrazu, elektronické spracovanie obrazu vyššej kvality, jednoduchšie a rýchlejšie

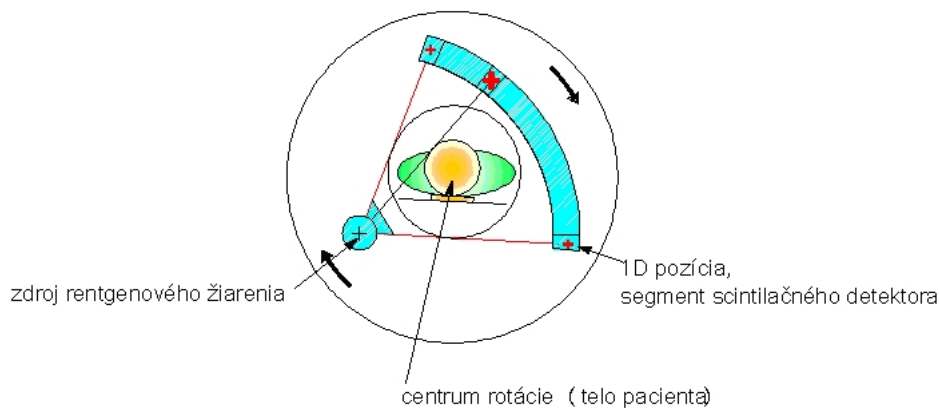


Obr. 2.4: Schéma moderného detekčného panela. Sklenená doska je pokrytá amorfnými diódami, ktoré sú pokryté vrstvou scintilačného materiálu CsI:Tl, [10].

spracovanie dát a vyžaduje menšie dávky žiarenia pôsobiaceho na pacienta. Scintilačné materiály $YAlO_3:Ce$, $Bi_4Ge_3O_{12}$ sa používajú napríklad vo všeobecnej rentgénografii, stomatológii, mamografii a počítačovej tomografii CT.

Počítačová tomografia

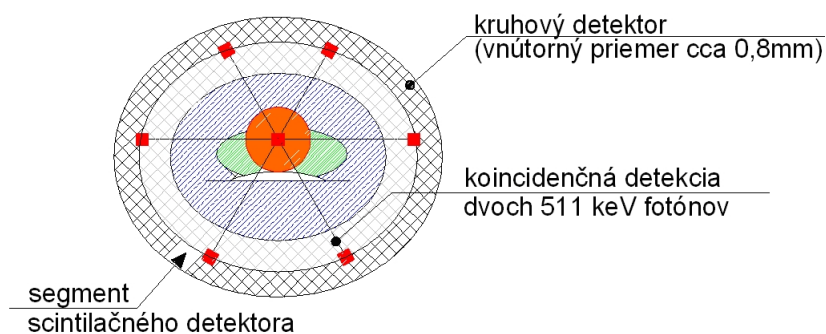
Na obr. 2.5 je znázornená schéma rentgénového CT systému tzv. „cétečko“, ktoré sa používa pre vytvorenie dvoj prípadne i trojdimenzionálneho obrazu ľudského tela. Pri vyšetrení je pacient postupne snímkaný v niekoľkých pozíciách uprostred kruhovo usporiadaného zdroja žiarenia a pozične citlivého detektora, pričom energia rentgénového žiarenia je približne 140 keV.



Obr. 2.5: Schéma a princíp systému CT (computed tomography).

PET

PET - pozitronová emisná tomografia. Využíva sa napríklad na konštrukciu máp nervových centier v ľudskom mozgu. Najprv sa pacientovi vstriečne do krvi špeciálna kontrastná látka, krátko žijúci beta rádioizotop, ktorý je chemicky upravený tak, aby sa spolu s kyslíkom viazal na hemoglobín. Následne sa skúmané mozgové nervové centrum podráždi vhodným spôsobom (napr. očný nerv svetlom). To si začne pre svoju činnosť vyžadovať väčší prísun kyslíka, a tak sa začne v ňom hromadiť príslušný rádioizotop a nastáva anihilácia produkovaných pozitronov s všadeprítomnými elektrónmi. Produkty tejto anihilácie, dva fotóny 511 keV, sa rozlietavajú po priamke v opačných smeroch a detekujú



Obr. 2.6: Schéma a princíp pozitronovej emisnej tomografie PET.

sa v kruhovom, pozične citlivom scintilačnom detektore okolo pacientovej hlavy, (obr. 2.6). V tomto prípade je úlohou detektora monitorovať dva fotóny, ktoré k nemu súčasne dorazia a skonštruuje sa priamka, na ktorej pôvodne došlo k anihilácii, tj. kde sa nachádza príslušné skúmané nervové centrum. Z priesečníka utvoreného takýmito priamkami je možné skonštruovať trojdimenzionálny obraz príslušného nervového centra v ľudskom mozgu s presnosťou cca 2 mm.

Scintilátory používané v lekárskejších aplikáciách musia mať čo najväčší svetelný výťažok, ale v prípade PET sa vyžaduje aj rýchla scintilačná odozva a vysoká hustota, aby bolo možné dosiahnuť čo najlepšie priestorové rozlíšenie.

Kapitola 3

Luminiscencia

Luminiscenciou pevných látok rozumieme prebytok elektromagnetického (svetelného) žiarenia, ktoré látka vysiela nad rovnovážnym žiarením popísaným Plackovým vyžarovacím zákonom. Zároveň musí platiť, že doba dohasínania tohto žiarenia je podstatne dlhšia než je perioda svetelných oscilácií. Z termodynamického hľadiska je luminiscencia nerovnovážnym javom. Látke je potrebné dodať budiacu energiu, ktorá sa v nej premení na svetelné luminiscenčné žiarenie. Podľa spôsobu excitácie delíme luminiscenčné deje takto:

- **Fotoluminiscencia** vzniká budením pomocou ultrafialového, viditeľného či infračerveného žiarenia.
- **Elektroluminiscencia** vzniká v dôsledku priloženého elektrického poľa a prechodom elektrického prúdu látkou. Toto žiarenie ale nie je tepelné žiarenie vznikajúce v dôsledku Joulovho tepla.
- **Chemiluminiscencia** doprevádza určitý typ exotermických chemických reakcií - uvoľnené reakčné teplo alebo jeho časť sa vyžiarí vo forme svetla.
- **Bioluminiscencia** podobným spôsobom doprevádza isté fyziologické biochemické reakcie.
- **Katodoluminiscencia** vzniká pri dopade vysokoenergetického ($10^2 - 10^3$ eV) elektrónového zväzku na tienidlo.
- **Mechanoluminiscencia** je svetlo (zvyčajne vo forme krátkeho záblesku), ktoré sa v istých prípadoch uvoľňuje pri mechanickej deformácii pevnej látky.
- **Termoluminiscencia** nastáva, ak je teleso najprv ochladené na nízku teplotu a následne ožiarené krátkovlnným elektromagnetickým žiarením. Ďalej sa teplota postupne zvyšuje, a tým dochádza k emisii luminiscenčného žiarenia.
- **Rádioluminiscencia** vzniká pri excitácii rentgenovým žiarením.
- **Sonoluminiscencia** je budená akustickými alebo ultraakustickými kmitmi.
- **Triboluminiscencia** je luminiscencia vznikajúca trením.

Vďaka konečnej dobe dohasínania môžeme luminiscenciu odlišiť od iných typov tzv. *sekundárnych žiarení* ako je napr. odrazené či rozptylené svetlo (Rayleighov, Ramanov, Brillouinov rozptyl). Tieto druhy žiarenia vznikajú pri veľmi rýchlej interakcii fotónov s hmotou. Pri rozptyloch nedochádza prakticky k výmene energie medzi dopadajúcim fotónom a elektrónovým systémom pevnej látky. Naopak, pri luminiscencii sú elektróny excitované do vyšších energetických stavov a dochádza k absorpcii elektrónovej excitačnej energie v látke a následne dochádza k jej postupnej transformácii. Postupnosť týchto dejov trvá relatívne dlho, a preto luminiscencia po prerušení dodávky excitačnej energie dohasína ešte istú dobu.

Luminiscenciu pozorujeme v organických aj v anorganických látkach. V organických látkach je nositeľom charakteristického luminiscenčného žiarenia molekula, zatiaľ čo v prípade anorganických látok môžeme luminiscenčné žiarenie pozorovať až v objemových kryštáloch, ktorých laterálny rozmer je asi $1 \mu\text{m}$ a obsahujú rádovo približne 10^{10} atómov.

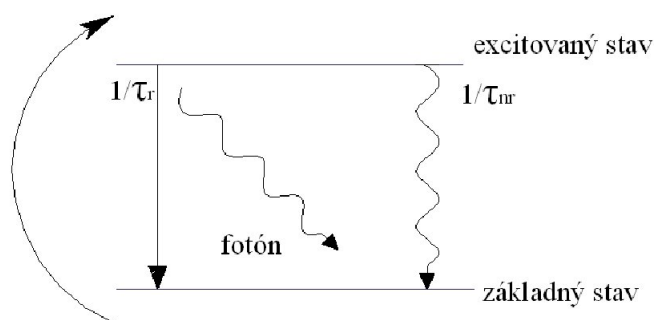
Luminiscenciu pevných látok delíme na dva základné typy:

- **intrinsická** (vlastná) - vzniká v ideálne čistej neporušenej mriežke.
- **extrinsická** (nevlastná) - vzniká v poruchách alebo v prímiesiach mriežky.

Luminiscenčne aktívne atómy prímiesí nazývame luminiscenčné centrá. Tieto centrá sú štatisticky náhodne rozptýlené a zabudované v hostiteľskej mriežke pevnej látky predstavujúcej nosné prostredie, ktoré pomáha zachytávať excitačnú energiu a následne ju týmto centrá odovzdávať. Vzájomnou interakciou medzi maticou s jej kmitmi a elektrónovým obalom prímiesového centra dochádza k podstatným zmenám v štruktúre energetických hladín centra a teda i k modifikácii jeho optických spektier.

3.1 Kinetika luminiscencie

Vzbudené luminiscenčné centrum sa nachádza v termodynamicky nerovnovážnom stave a po istej relaxačnej dobe stráca svoju elektrónovú excitačnú energiu a prechádza do základného stavu. Tento prechod sa môže uskutočniť dvoma spôsobmi. Excitačná energia sa po uplynutí strednej doby života τ_r vyžiarí vo forme luminiscenčného fotónu alebo je táto nadbytočná energia predaná počas doby τ_{nr} vo forme tepla (kmitov) kryštalickej mriežke, (obr. 3.1).



Obr. 3.1: Prechod vzbudeného luminiscenčného centra do základného stavu pomocou žiarivých a nežiarivých prechodov. Žiarivá rekombinácia je sprevádzaná vznikom fotónu.

Prvý typ prechodu sa nazýva *žiarivý* a čas τ_r je doba žiarivej rekombinácie. Prechody druhého typu nazývame *nežiarivé* a τ_{nr} je nežiarivá doba rekombinácie. Obrátené hodnoty $(\tau_r)^{-1}$ a $(\tau_{nr})^{-1}$ majú význam pravdepodobnosti prechodu za jednotku času. Celková pravdepodobnosť prechodu do základného stavu je daná súčtom

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} . \quad (3.1)$$

Doba τ predstavuje dobu doznievania luminiscencie, charakterizuje vyprázdňovanie hladiny vzbudeného stavu veľkého súboru luminiscenčných centier súčasne žiarivými a nežiarivými prechodmi. Ubúdanie populácie na vzbudenej hladine sa odráža na poklese intenzity luminiscencie pri jej doznievaní, po skončení procesu budenia. Pomocou doby doznievania luminiscencie τ a žiarivej dobe života τ_{nr} definujeme kvantovú účinnosť η :

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} = \frac{\tau}{\tau_r} (\leq 1) . \quad (3.2)$$

Nasledujúca kinetická rovnica popisuje priebeh zmeny koncentrácie vzbudených lokalizovaných luminiscenčných centier $n(t)$,

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_r} - \frac{n}{\tau_{nr}} = G - \frac{n}{\tau} , \quad (3.3)$$

kde G je generačný člen predstavujúci počet fotónov pohltých v jednotke objemu za jednotku času. Zahrňuje absorpciu svetla v okolitej matici s následným predaním energie, ako aj absorpciu vo vnútri lokalizovaného luminiscenčného centra. Ďalšie dva členy rovnice predstavujú úhrn koncentrácie vzbudených centier spôsobených žiarivými a nežiarivými prechodmi do základného stavu.

Pri popise doznievania luminiscencie, kde ($G = 0$) v čase $t = 0$ prejde rovnica 3.3 do tvaru

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} . \quad (3.4)$$

Riešenie tejto rovnice má tvar $n(t) = n(0)\exp(-t/\tau)$. Intenzita luminiscencie $I(t)$ daná pomerom počtu fotónov emitovaných z jednotky objemu za jednotku času je $n(t)/\tau_r$. Priebeh intenzity pri $t \geq 0$ je jednoexponenciálny a riadený celkovou dobou života τ .

$$I(t) = \frac{n(t)}{\tau_r} = \frac{n(0)}{\tau_r}\exp(-t/\tau) = I(0)\exp(-t/\tau) , \quad (3.5)$$

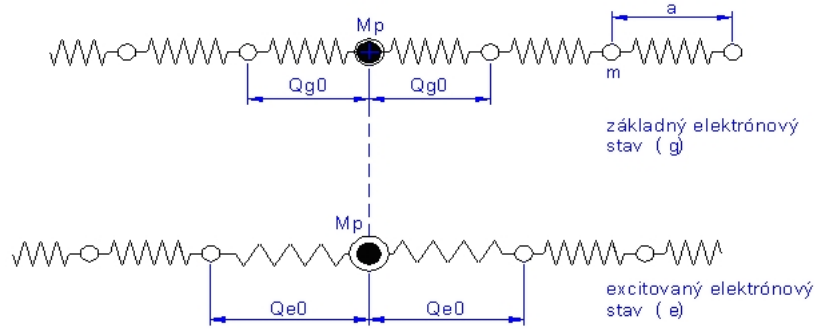
kde $I(0)$ predstavuje intenzitu luminiscenčného žiarenia v čase $t = 0$. Prítomnosť dvoch druhov luminiscenčných lokalizovaných centier sa prejaví dvojexponenciálnym doznievaním

$$I(t) = a_1\exp(-t/\tau_1) + a_2\exp(-t/\tau_2) , \quad (3.6)$$

kde a_1, a_2 predstavujú amplitúdy jednotlivých zložiek.

3.2 Extrinsická luminiscencia

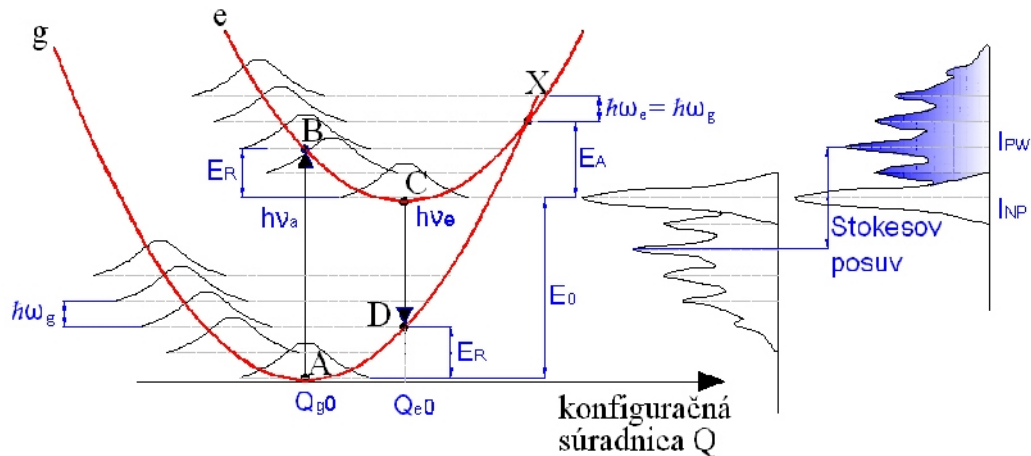
Pomocou modelu konfiguračnej súradnice môžeme popísať vplyv extrinsickej luminiscencie lokalizovaného optického centra (prímesového atómu) na kmity atómov v mriežke pevnej látky. Najprv uvažujme model jednorozmerného kryštálu znázorneného na obr. 3.2, ktorý je tvorený nekonečným reťazcom identických atómov s hmotnosťou m a jedným prímesovým atómom s hmotnosťou M_p , pričom $m \neq M_p$. V prvom reťazci



Obr. 3.2: Jednodimenzionálny reťazec atómov s hmotnosťou m obsahujúci opticky aktívny prímesový atóm s hmotnosťou M_p v základnom a excitovanom stave, [24].

sa nachádza prímesový atóm v základnom stave s rovnovážnou vzdialenosťou medzi prímesou a najbližšími atómami Q_{g0} (rôznej od mriežkovej konštanty a). V druhom reťazci sa nachádza atóm prímеси v excitovanom elektrónovom stave vo vzdialenosti Q_{e0} od najbližších atómov.

Model konfiguračnej súradnice Q je znázornený na obr. 3.3. Uvažujeme prímesový atóm s dvoma energetickými hladinami. Paraboly predstavujú energiu základného stavu (g) a energiu excitovaného stavu (e). Ekvidišťantne vzdialené priamky pretínajúce paraboly predstavujú vibračné hladiny (kvantovomechanické energetické hladiny lineárneho harmonického oscilátora reprezentovaného kmitajúcim atómom prímеси s hmotnosťou M_p). Čierne krivky vyjadrujú pravdepodobnosť výskytu elektrónu na danej vibračnej hladine.



Obr. 3.3: Model konfiguračnej súradnice. Energia základného (g) a excitovaného (e) elektrónového stavu lokalizovaného optického centra ako funkcie konfiguračnej súradnice Q pre Huangov - Rhysov faktor $S = 2$. Vertikálne prechody $A \rightarrow B$ a $C \rightarrow D$ predstavujú absorpciu a emisiu luminiscenčného fotónu v rámci Franckovho - Condonovho princípu pri $T = 0 \text{ K}$. E_R , E_A a E_0 predstavujú relaxačnú, aktivačnú a nul fonónovú energiu. I_{NP} a I_{PW} značia integrálnu intenzitu nul fonónovej čiary a fonónového krídla. Energetickú vzdialenosť medzi maximom absorpcie a emisie predstavuje Stokesov posuv, [24].

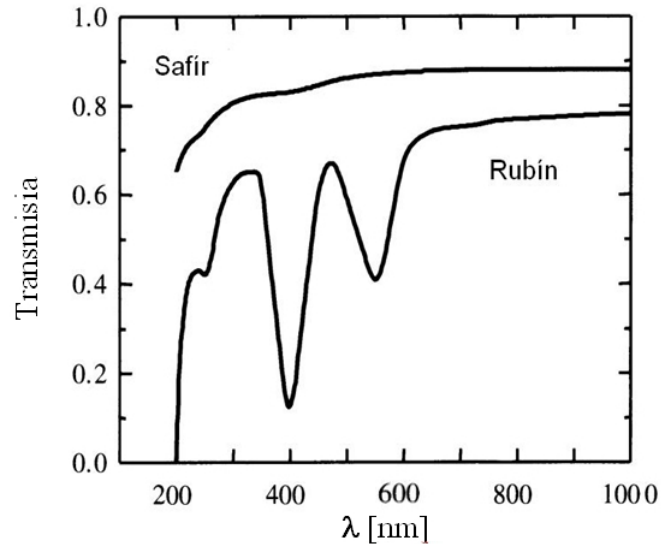
Parabola (e) vzniká posunutím paraboly (g) do nového počiatku. Po vzбудení prímesového atómu zo základného do excitovaného stavu sa zväčší jeho polomer a rovnovážna vzdialenosť sa z hodnoty Q_{g0} zmení na hodnotu Q_{e0} . Energia E_0 predstavuje elektrónovú excitačnú energiu a nazýva sa nul fonónovou energiou.

Prímesový atóm je prevedený zo základného stavu do vzbudeného excitovaného stavu pomocou absorpcie napríklad viditeľného žiarenia. V základnom elektrónovom stave sa systém nachádza na dolnej parabole v okolí bodu A . Absorpcia vhodného fotónu prebieha tak rýchlo, že počas tejto doby ostávajú všetky atómy v pevnej látke v nezmenenej polohe. Typické frekvencie kmitov mriežky sú relatívne nízke ($\omega \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$) a absorpcia znázornená na obr. 3.3 ako vertikálny prechod z bodu A do bodu B nastáva rýchlejšie, než preusporiadanie jadier v okolí prímesového atómu a má energiu $h\nu_a = E_B - E_A$. Bod B ako konečný stav tohto prechodu je určený tou vibračnou hladinou, ktorá má najväčšiu pravdepodobnosť výskytu a zároveň je to vzbudený vibračný stav hornej energetickej hladiny. Pri postupnom preusporiadaní konfigurácie okolitých jadier sa systém dostáva do rovnováhy danej minimom hornej paraboly pri $Q = Q_{e0}$ (bod C). Konečným výsledkom tejto relaxácie (prechodu z bodu B do bodu C) je predanie časti elektrónovej excitačnej energie vo forme tepla kryštalickej mriežke. V bode C je systém v excitovanom elektrónovom stave, ktorý má konečnú dobu života a po jej uplynutí prechádza do bodu D základného elektrónového stavu. Tento prechod je sprevádzaný vyžiarovaním luminiscenčného fotónu s energiou $h\nu_e = E_C - E_D$. Celý dej sa ukončí následnou relaxáciou energie $E_R = E_D - E_A$ a vráti sa do bodu A .

Na základe predpokladu, že jadra atómov v pevnej matici zostávajú pri optickej excitácii elektrónov v pokoji, sme mohli uvažovať vertikálne optické prechody v diagrame konfiguračnej súradnice. Zároveň tento predpoklad, nazývaný aj ako Franckov - Condonov princíp, zreteľne vysvetľuje luminiscenčný Stokesov posun ($h\nu_a \geq h\nu_e$), ktorý predstavuje energetickú vzdialenosť medzi maximom absorpcie a emisie, vid. pravá časť obr. 3.3. Emisné spektrum je posunuté k nižším energetickým hladinám vzhľadom k absorpčnému spektru. Tento posun je daný výrazom $2Sh\omega$. S predstavuje bezrozmerný parameter nazývaný aj ako *Huyangov - Rhysov faktor*, ktorý určuje stredný počet fonónov emitovaných pri relaxácii centier po dráhe $B - C$ alebo $D - A$. Zároveň vyjadruje silu interakcie medzi vzbudným prímesovým centrom a maticou.

3.3 Luminiscenčné centrá

Defekty a nečistoty v kryštalickej mriežke sa môžu správať ako luminiscenčné centrá a tým výrazne zmeniť optické vlastnosti daného materiálu. Tento jav sa využíva pri dopovaní hostiteľských kryštálových mriežok rôznymi opticky aktívnymi atómami. Typickým príkladom je kryštál rubínu, ktorý pozostáva z pôvodne bezfarebného kryštálu safíru Al_2O_3 a z trojmocných iónov chrómu Cr^{3+} spôsobujúcich výrazné červené zafarbenie. Na obr. 3.4 je znázornené transmisné spektrum čistého syntetického safíru (Al_2O_3) a syntetického rubínu (Al_2O_3 s 0.05 % Cr^{3+} , [11]). Prítomnosť iónov chrómu vytvára dva veľké absorpčné pásy, jeden v modrej a druhý v zelenej/žltej spektrálnej oblasti. Transmisia svetla je úzko spojená s jeho absorpciou, pretože látkou môže prejsť iba svetlo, ktoré nie je pohltené, a tak absorpcia vlnových dĺžok v spomínaných spektrálnych oblastiach spôsobuje červené zafarbenie rubínu. Rozdiel medzi oboma transmisnými krivkami je aj v intenzite, čo je spôsobené rozptylom svetla na nečistotách v kryštále rubínu.



Obr. 3.4: Transmisné spektrum syntetického rubínu (Al_2O_3 s 0.05 % Cr^{3+}) a čistého syntetického safíru (Al_2O_3). Hrúbka kryštálov bola 6.1 mm (Rubín) a 3.0 mm (Safir), [11].

3.3.1 Ióny vzácnych zemín

Výborné scintilačné vlastnosti vykazujú monokryštály dopované iónmi vzácnych zemín nazývaných aj lantanoidy. Najčastejšie sa používajú trojmocné ióny Ce^{3+} - Yb^{3+} . Jednou z hlavných charakteristík týchto prvkov je ich nezaplnená vnútorná hladina 4f, zatiaľ čo vonkajšie orbitály $5s^25p^6$ sú kompletne zaplnené. Kryštálové pole je na jednej strane dostatočne silné, aby zmenilo čiastočne charakter prechodov a umožnilo vznik dipólovo zakázaných prechodov $4f^n \rightarrow 4f^n$. Na druhej strane je vplyv kryštálového poľa na vnútornú hladinu 4f pomerne malý, zatienený vonkajšími úplne zaplnenými orbitálmi. To má za následok slabú interakciu s okolitou mriežkou, teda malú zmenu veličiny $\Delta Q = (Q_{e0} - Q_{g0}) \rightarrow 0$, viď. obr. 3.3. Z tohto vyplývajú v praxi dva veľmi dôležité dôsledky:

1, Vplyv matrice je malý, a preto vzdialenosti energetických hladín v iónoch, a teda aj emisné (absorpčné) spektrá, nie sú veľmi závislé na chemickom zložení a kryštalickom usporiadaní matrice.

2, Aktivačná energia E_A tepelného zhasínania je veľmi vysoká, a preto je intenzita luminiscencie na teplote takmer nezávislá a môžeme ju očakávať aj pri pokojovej teplote.

Uvažujme konkrétne prípad trojmocného iónu Eu^{3+} v hostiteľskej mriežke zlúčeniny Y_2O_3 . Orbitál 4f leží hlboko vo vnútri a je zatienený vonkajšími orbitálmi $5s^25p^6$, vplyv hostiteľskej mriežky na optické prechody je malý, a preto i posun parabol v modele konfiguračnej súradnice je $\Delta Q \approx 0$. Obe paraboly ležia tesne nad sebou a absorpčný pás predstavuje úzku čiaru. Dipólovo zakázané prechody 4f - 4f sú intenzitne oveľa slabšie, než prechody dovolené [2]. Opticky dovolené prechody 4f - 5d majú $\Delta Q \neq 0$ a absorpčné spektrá vykazujú široké pásy. Čím je ΔQ väčšie, tým sú absorpčné pásy širšie.

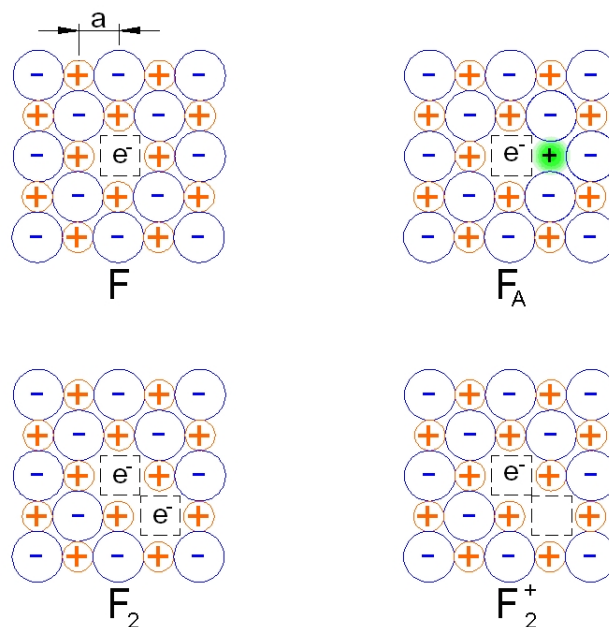
Intenzita optických prechodov medzi základným a excitovaným stavom závisí na type prechodov. Tie sú určené výberovými pravidlami. Prechody medzi hladinami s rozdielnym spinom ($\Delta S \neq 0$) sú zakázané a nie sú dovolené ani prechody medzi hladinami s rovnakou paritou, napríklad vzájomné prechody medzi f orbitálmi, medzi d orbitálmi alebo pre-

chody medzi d a s orbitálom. Tieto pravidlá sú však v pevných látkach čiastočne potlačené vplyvom spin orbitálnej interakcie a vplyvom kryštálickeho poľa.

Snímanie degenerácie kryštálovým poľom a spôsob akým sa pri tom rozštiepia energetické hladiny súvisí so symetriou ako kryštálového poľa, tak aj so symetriou pôvodného stavu iónu. Keďže je kryštálové pole v mieste uvažovaného iónu vyvolané elektrickými nábojmi okolitých iónov, je jeho symetria určená lokálnou symetriou príslušnej kryštalografickej polohy. Pričom najväčší príspevok pochádza od susedných aniónov (tzv. ligandov), ktoré vytvárajú okolo katiónu koordinačný mnohosten. Vplyv kryštálového poľa sa prejavuje hlavne u iónov s čiastočne zaplnenými orbitálmi (tranzitívne prvky).

3.3.2 Farebné centrá

Okrem opticky aktívnych extrinsických luminiscenčných centier sa v látke môžu nachádzať aj opticky aktívne centrá, ktorých pôvod je spojený s vlastnými defektami mriežky tzv. farebné centrá (F centrá). Tieto defekty predstavujú elektróny alebo diery zachytené na vakanciách alebo intersticiálach iónových kryštálov, na ktorých sa absorbuje svetlo z viditeľnej oblasti a pôvodne bezfarebný kryštál sa zafarbí. Tento jav je charakteristický napr. pre halogény.



Obr. 3.5: Vybrané typy farebných centier halogenidu alkalického kovu NaCl. Farebné centrum F tvorí elektrón zachytený na aniónovej vakancii. F₂ je tvorené dvoma farebnými F centrami. F_A predstavuje F centrum spolu so susediacim katiónom, ktorý je iného typu než katióny hostiteľskej mriežky. Farebné centrum F₂⁺ predstavuje jedno odstránené a jedno pôvodné F centrum, [2].

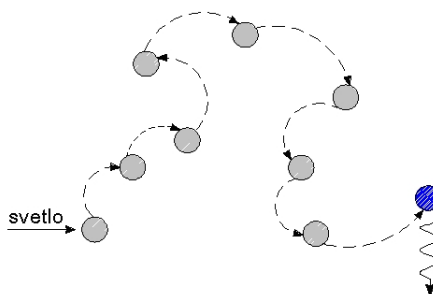
Na obr. 3.5 sú schematicky znázornené niektoré typy farebných centier v halogénoch alkalických kovov (napr. NaCl). Najjednoduchší typ farebného centra F predstavuje jeden elektrón zachytený elektrickým poľom na aniónovej vakancii (Cl⁻ vakancia v NaCl). Podľa počtu týchto typov defektov v mriežke označujeme farebné centrá ako F₂, F₃, atď... Farebné centrum F_A pozostáva z F centra a susediaceho katiónu (Na⁺ v NaCl), ktorý je nahradený iným katiónom rozdielnym od katiónov hostiteľskej mriežky. Ďalším

typom farebného centra je napr. F_2^+ , kde je jeden elektrón z centra F odstránený. K vzniku farebných centier dochádza pri ochladení alebo ožiarení kryštálov vysokoenergetickým žiarením.

3.4 Zhasínanie luminiscencie

Koncentračné zhasínanie luminiscencie

Zvyšovanie koncentrácie luminiscenčných centier v materiále je sprevádzané nárastom intenzity emitovaného luminiscenčného žiarenia, až kým nie je dosiahnutá istá kritická hodnota koncentrácie, po ktorej dosiahnutí nastáva pokles luminiscencie. Tento jav nazývame koncentračné zhasínanie luminiscencie. Jeho vznik súvisí s prenosom energie medzi luminiscenčnými centrami.



Obr. 3.6: Schéma koncentračného zhasínania luminiscencie. Absorbovaná energia je predávaná medzi luminiscenčnými centrami tvoriacimi reťazec pričom je nakoniec pohltená na centre nežiarivej rekombinácie, [30].

Pri vysokej koncentrácii luminiscenčných centier nastáva medzi nimi veľmi účinný prenos energie následkom zníženej priemernej vzdialenosti medzi centrami. Absorbovaná energia medzi nimi migruje, ale nie je vyžiarená. Aj veľmi kvalitné a čisté kryštály obsahujú isté množstvo defektov alebo iónov, ktoré sú schopné absorbovanú energiu pohltiť, pričom prechádzajú do základného stavu za vzniku multifonónovej alebo infračervenej emisie. Na obr. 3.6 je znázornený reťazec luminiscenčných centier navzájom si predávajúcich absorbovanú energiu, ktorá je nakoniec pohltená centrom nežiarivej rekombinácie.

Tepelné zhasínanie luminiscencie

Na obr. 3.3 je znázornený bod X , ktorý označuje priesečník parabol základného a excitovaného stavu. Pri teplote blízkej absolútnej nule sa excitované centrum nachádza v blízkosti bodu C a tepelné vibrácie sú minimálne. S rastúcou teplotou T rastie aj amplitúda vibrácií centra okolo polohy Q_{e0} a taktiež aj pravdepodobnosť toho, že systém dosiahne bod X . Tj. ide o snahu prekonať potenciálnu energetickú bariéru s výškou E_A , čo predstavuje aktivačnú energiu. Pri dosiahnutí bodu X sa otvára excitovanému centru možnosť nežiarivého prechodu do základného stavu. V bode X môže prejsť na potenciálnu energetickú krivku základného stavu a po dráhe $X \rightarrow A$ emisiou fonónu dosiahnuť rovnováhu v bode A . Takto sa premení energia získaná absorpciou excitačného fotónu $h\nu_a$ na vibračnú energiu matrice tj. na teplo.

Pri predpoklade, že pravdepodobnosť nežiarivého prechodu $C \rightarrow D$ je nezávislá na teplote, pre kvantovú účinnosť luminiscencie η platí:

$$\eta = \frac{1}{1 + \xi \exp(-E_A/k_B T)}, \quad (3.7)$$

kde $\xi = \tau_r p_0$ (p_0 je tzv. frekvenčný faktor a jeho hodnota je rádovo rovná frekvencii vibrácií mriežky) a k_B je Boltzmanova konštanta.

Zo vzťahu 3.7 vyplýva, že s rastúcou teplotou T dochádza k poklesu účinnosti η . Tento jav nazývame tepelné zhasínanie luminiscencie.

Mlčky sme predpokladali, že bod B leží na nižšej úrovni než bod X , (obr. 3.3). Ak by došlo k tomu, že by oba body ležali na rovnakej úrovni alebo by sa bod X nachádzal nižšie než bod B , došlo by k prudkému zníženiu luminiscenčnej intenzity, pretože nežiarivé predávanie elektrónovej excitačnej energie matrici by prevládalo už i počas veľmi nízkych teplôt.

Kapitola 4

Vlastnosti experimentálneho materiálu

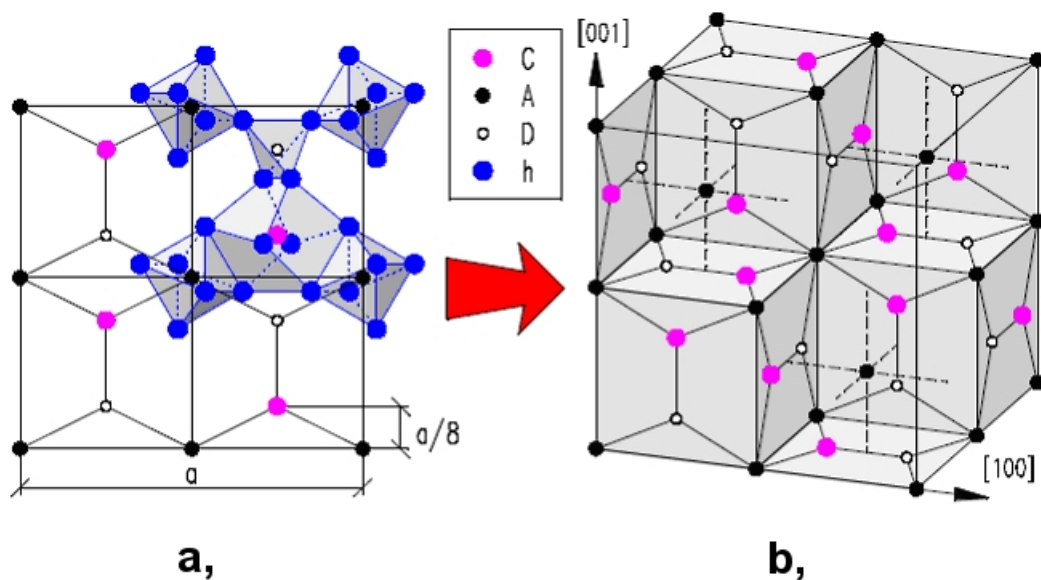
Hlavný experimentálny materiál tejto práce tvorili tenké epitaxné vrstvy granátovej štruktúry $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, dopované súčasne trojmocnými iónmi Sc^{3+} a Pr^{3+} , ktoré boli pripravené metódou epitaxie z kvapalnej fázy (kapitola 5) na podložkách z monokryštálov $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium Aluminium Garnet - YAG) a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Lutecium Aluminium Garnet - LuAG). Ďalším skúmaným materiálom boli epitaxné vrstvy dopované iónmi Eu^{3+} .

4.1 Kryštalická štruktúra hostiteľskej mriežky

Kryštalickú štruktúru monokryštálov $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ môžeme popísať pomocou iónového modelu, kde jednotlivé ióny sú považované za elektricky nabitú guľu, prakticky nedeformovateľnú. Ich polomer spolu s veľkosťou elektrického náboja rozhoduje o možnostiach existencie iónov v určitom mieste kryštalovej mriežky. Tento zjednodušený postup uspokojivo popisuje hlavné typy zákonitosti, ktorými sa riadi stavba kryštálu a výber katiónov. Iónový model neprihliada na elektrónovú štruktúru iónov, ani na konfiguráciu a symetriu elektrónového obalu a ani na zmeny, ktoré vznikajú vplyvom interakcie elektrónov v kryštále s okolím.

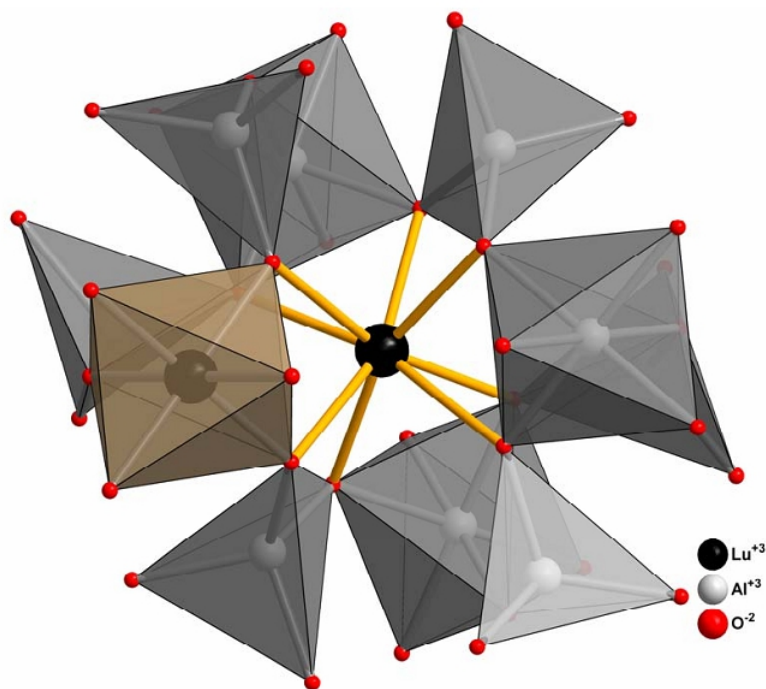
Monokryštály YAG a LuAG majú granátovú kryštalografickú štruktúru, ktorá má kubickú priestorovú symetriu O_h^{10} . Táto štruktúra je pomerne zložitá, jej elementárna bunka obsahuje 8 molekúl (160 atómov, 96 kyslíkových iónov a 64 katiónov). 24 katiónov má koordináciu dodekaedrickú, 16 oktaedrickú a 24 tetraedrickú. Jednotlivé typy polôh obsadených katiónmi je zvykom označovať kryštalografickými symbolmi charakterizujúcimi typ polohy s ohľadom na celkovú symetriu štruktúry: dodekaéder (C, { }), oktaéder (A, []), tetraéder (D, ()), vid. obr. 4.1, na ktorom sú zobrazené polohy katiónov v granátovej štruktúre a v jej priereze. Do prierezu mriežky sú vkreslené koordinačné mnohosteny, v ktorých stredoch sa nachádzajú katióny. Kyslíkové anióny označené modrou farbou sa nachádzajú vo vrcholoch mnohostenov. Kvôli prehľadnosti už v priestorovej štruktúre anióny nie sú zakreslené.

Chemický vzorec granátu môžeme všeobecne zapísať ako $\{\text{A}_3\}[\text{B}_2](\text{C}_3)\text{O}_{12}$ pre 3 rôzne druhy katiónov A, B, C v troch rôznych pozíciách. Veľmi dôležitú úlohu zohráva v granátovej štruktúre veľkosť iónov. Dutina dvanásťsteny je dotatočne veľká na to, aby bola obsadená iónom s väčším polomerom. Konkrétne u granátov $\{\text{Y}_3^{3+}\}[\text{Al}_2^{3+}](\text{Al}_3^{3+})\text{O}_{12}^{2-}$ a $\{\text{Lu}_3^{3+}\}[\text{Al}_2^{3+}](\text{Al}_3^{3+})\text{O}_{12}^{2-}$ sú trojmocné ióny yttria Y^{3+} a lutécia Lu^{3+} umiestnené v strede dvanásťstenov. Dutina osemstenu je menšia, a preto je obsadzovaná iónmi s menším polomerom ako Al^{3+} . Pri dopovaní granátov iónmi vzácnych zemín (RE), sú ióny Y^{3+} resp. Lu^{3+} nahradzované iónmi RE^{3+} . Pri obsadení pozície hliníka väčším ió-



Obr. 4.1: **a**, Rozmiestnenie katiónov a aniónov v priereze kryštalickej mriežky granátovej štruktúry. **b**, Rozmiestnenie katiónov v kryštalovej mriežke granátovej štruktúry. Kde a je mriežková konštanta a C,A,D označujú dodekaedrické, oktaedrické a tetraedrické pozície, h predstavuje anióny, ktoré v priestorovej štruktúre nie sú zobrazené, [7].

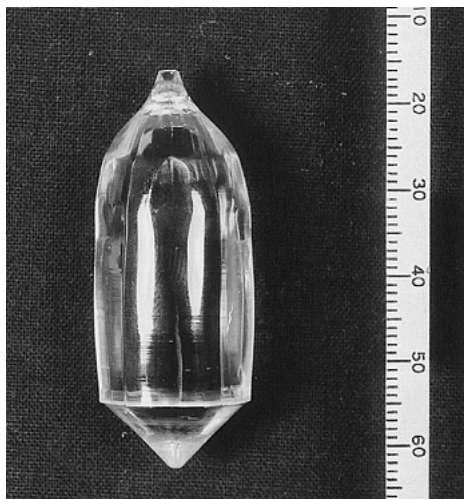
nom napr. Y^{3+} alebo Lu^{3+} vzniká tzv. antisite porucha pre monokryštál LuAG, (obr. 4.2).



Obr. 4.2: Usporiadanie atómov v základnej bunke monokryštálu LuAG s antisite poruchou označenou hnedou farbou, kde namiesto iónu Al^{3+} sa nachádza Lu^{3+} . Ióny kyslíka O^{2-} sú červené, ióny hliníka Al^{3+} sú biele a lutéciové ióny Lu^{3+} sú čierne, [22].

Vlastnosti monokryštálov YAG a LuAG

Monokryštály YAG a LuAG, ktoré sme používali ako experimentálny materiál boli pripravené Czochralského metódou vo firme Crytur Turnov. Oba tieto materiály sú bezfarebné a priehľadné, (obr. 4.3). Vďaka ich mechanickej a chemickej odolnosti môžu byť narezané do rozličných tvarov rôznych veľkostí. Konkrétne chemické a fyzikálne vlastnosti uvádza tabuľka 4.1.



Obr. 4.3: Monokryštál $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ vypestovaný Czochralského metódou, [16].

	YAG	LuAG	Jednotky
Chemický vzorec	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	
Kryštalická štruktúra	kubická	kubická	
Molekulová hmotnosť	594	852	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mriežková konštanta	12.01	11.92	Å
Teplota topenia	1970	2050	°C
Hustota	4.53	6.72	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Tepelná kapacita	0.603	0.411	$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Tepelná vodivosť	12.9	9.6	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Efektívne atómové číslo Z_{eff}	29	58.9	

Tabuľka 4.1: Charakteristické vlastnosti monokryštálov YAG A LuAG, [16].

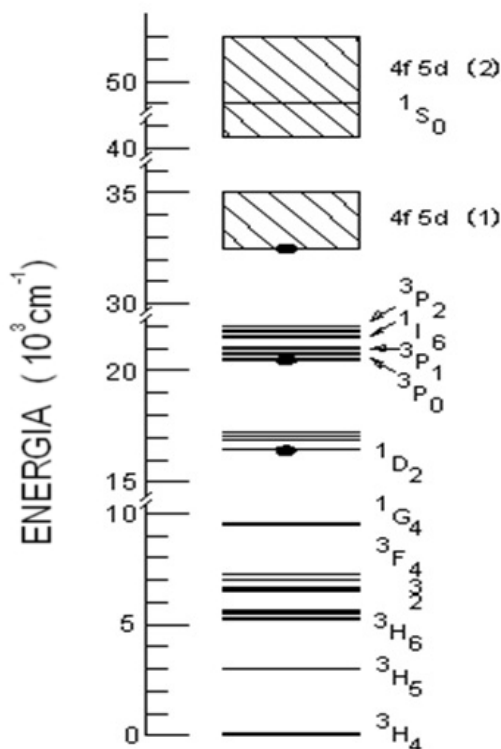
Oba materiály majú časovú odozvu kratšiu než 60 ns a maximum emisie dosahujú v zeleno-žltej spektrálnej oblasti, čo sa dobre zhoduje so spektrálnou citlivosťou mnohých fotodetektorov. Ich scintilačné vlastnosti sa dotáciou iónov vhodných prvkov, prevažne vzácnych zemín, ešte vylepšujú. Jeden z faktorov, ktorý nepriaznivo ovplyvňuje rýchlosť scintilačnej odozvy týchto materiálov je už spomínaný výskyt antisite defektov, ktoré spomaľujú transport energie k luminiscenčným centráram. Monokryštál LuAG sa vyznačuje vyššou prítomnosťou týchto defektov vzhľadom k YAGu, čo je dôsledkom vyššej teploty rastu pri pestovaní a menšiemu rozdielu medzi iónovými polomermi Lu^{3+} a Al^{3+} .

4.2 Vlastnosti dopantov

Trojmocné ióny dopantov Pr^{3+} a Eu^{3+} patria do skupiny vzácnych zemín $(\text{RE})^{3+}$, ktoré majú vonkajšiu elektrónovú konfiguráciu $5s^25p^64f^n$, kde n prechádza od 1 (Ce^{3+}) až po 13 (Yb^{3+}) a určuje počet elektrónov v nezaplnenom vnútornom $4f$ orbitále. Elektróny patriace $4f^n$ hladine (valenčné elektróny) sú zodpovedné za optické prechody vo viditeľnej a blízkej UV a IČ oblasti. Ión prazeodýmu Pr^{3+} obsahuje 2 a ión európie Eu^{3+} obsahuje 6 elektrónov v orbitále $4f^n$. O vplyve hostiteľskej mriežky na energetické hladiny iónov vzácnych zemín pojednáva podkapitola 3.3.1.

Prazeodým

V súčasnosti sú granátové monokryštály dopované cérom považované za materiály s výbornými scintilačnými vlastnosťami. Takýmto materiálom je napríklad aj Ce:LuAG , ktorý má pomerne vysokú hodnotu hustoty 6.695 g/cm^3 , rýchlu scintilačnú odozvu okolo $60 - 80 \text{ ns}$ a emisiu v spektrálnej oblasti $500 - 550 \text{ nm}$, [18],[3],[17]. Ďalšími prespektívnymi scintilačnými materiálmi sa ukazujú byť monokryštály dopované prazeodýmom. Oba dopanty Ce^{3+} aj Pr^{3+} sú charakteristické rýchlymi dovolenými žiarivými prechodmi $5d \rightarrow 4f$ v blízkej UV a viditeľnej oblasti. Avšak oproti Ce^{3+} sú dovolené prechody Pr^{3+} posunuté k vyšším energiám (približne o $11\,500 - 13\,000 \text{ cm}^{-1}$, [5]), a tak sú aj rýchlejšie.



Obr. 4.4: Energetické hladiny Pr:YAG , [12].

Na obr. 4.4 sú znázornené energetické hladiny materiálu $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Hladina $4f^2$ iónu Pr^{3+} sa vplyvom spin orbitálnej interakcie štiepi na 13 podhladin tzv. termov, ktoré predstavujú na obr. 4.4 úzke čiary. Multiplet $^3\text{H}_4$ predstavuje základnú hladinu. Konfigurácia hladin $5d$ je silne závislá na kryštalickom poli a jeho vplyvom vytvára pás, ktorého

dno sa posunie pod hladinu 1S_0 , a tým sa umožnia žiarivé dovolené prechody medzi hladinami $5d_1 - 4f$. Dovolené prechody vykazujú široké emisné pásy s maximami pri 308 a 370 nm, na obr. 4.4 sú označené čiernou značkou (pás 4f5d). Ďalšie dva označenia odpovedajú zakázaným prechodom z hladín 3P_0 a 1D_2 do základného stavu, ktoré dosahujú maximum emisie pri 481 a 615 nm.

Oba spomínané monokryštály YAG a LuAG sú vhodnými hostiteľskými mriežkami pre ióny Pr^{3+} . Niektoré z vlastností materiálov Pr:YAG/LuAG sú uvedené v tabuľke 4.2. Oproti objemovým monokryštálom môžeme pri použití tenkých epitaxných vrstiev získať vyššiu koncentráciu dopantov, čo kladne prispieva k vyššej účinnosti a rýchlejšiemu prenosu energie z kryštalickej mriežky k Pr^{3+} emisným centrom, [26], [13]. Navyše prímiešaním vhodného dopantu je možné účinnosť materiálov dopovaných Pr^{3+} ešte zvýšiť. Vhodným spoludopantom k praeodýmu sa ukazuje byť skandium.

Materiál	λ_{em}	λ_{abs}	τ	Scint.eff	LY [1 μs]
	$5d_1 \rightarrow 4f$ [nm]	$4f \rightarrow 5d_1$ [nm]	PL/SCI [ns]	(% BGO)	(% BGO)
Pr:YAG	318+375	289	14/17	700	160
Pr:LuAG	308+365	284	21/20	930	160

Tabuľka 4.2: Charakteristické vlastnosti objemových monokryštálov Pr:YAG a Pr:LuAG. Jednotlivé hodnoty predstavujú: fotoluminiscenčná (PL) a scintilačná (SCI) odozva, scintilačný výťažok, svetelný výťažok pri izbovej teplote (RT), [25].

Skandium

Prítomnosť trojmocných iónov Sc^{3+} v monokryštáloch YAG a LuAG nevykazuje žiarivé prechody ako napríklad ióny lantanoidov (okrem La^{3+} a Lu^{3+}). Štúdiom vplyvu tohto dopantu v skúmaných monokryštáloch sa vo svojej práci podrobne zaoberal Ryskin [29], kde zmenou množstva koncentrácie Sc^{3+} v tavenine hľadal optimálne scintilačné vlastnosti tohto materiálu. Bolo preukázané, že ióny Sc^{3+} pôsobia efektívne na centrá vykazujúce žiarivú rekombináciu elektrónov a diery, a to vďaka rozdielu medzi iónovým polomerom Sc^{3+} a substituovanými iónmi.

V granátovej štruktúre existujú tri polohy katiónov (dodekaedrická, oktaedrická a tetraedrická), kde sa ióny skandia môžu zabudovávať, (podkapitola 4.1). Veľkosti polomerov iónov Lu^{3+} v dodekaedrickej polohe a Sc^{3+} a Al^{3+} v oktaedrickej polohe sú 0.97 Å, 0.75 Å a 0.53 Å. Množstvo koncentrácie iónov Sc^{3+} ovplyvňuje aj veľkosť mriežkových konštánt a to tak, že pri nižších hodnotách koncentrácií ($x = 0.2$)¹ sú pri obsadzovaní preferované oktaedrické polohy, zatiaľ čo pri vyššej koncentrácií ($x = 0.5$) začína Sc^{3+} substituovať Lu^{3+} v dodekaedrických polohách, a tým spôsobuje zväčšovanie mriežkových konštánt, [29]. Množstvo koncentrácie Sc^{3+} ovplyvňuje aj pozíciu maxim pík v emisnom spektre. Pri jej zvyšovaní nastáva posun k väčším vlnovým dĺžkam a dochádza k rozširovaniu emisných pásov. Pri posune ku kratším vlnovým dĺžkam dochádza k ich zúženiu.

Pri vysokej koncentrácií skandia nastáva emisia v dôsledku donor akceprotového páru. V tomto prípade ióny susediace s iónmi Sc^{3+} v oktaedrických polohách sú považované za pasce pre diery a elektróny, [27]. Podobné správne bolo pozorované aj v polovodičoch a alkalických halogenidoch [4], kde luminiscencia nastáva vplyvom žiarivej relaxácie excitónov nachádzajúcich sa v blízkosti izoelektrónových prímiesových centier, ktoré predstavujú prímiesi rovnakej skupiny (stĺpca) periodickej tabuľky prvkov ako aj pôvodný konstituent mriežky, [24]. Vo väčšine prípadov predstavuje excitón viazaný na izoelektrónovej prímiesy vysoko účinný kanál žiarivej rekombinácie. Fyzikálny mechanizmus zachy-

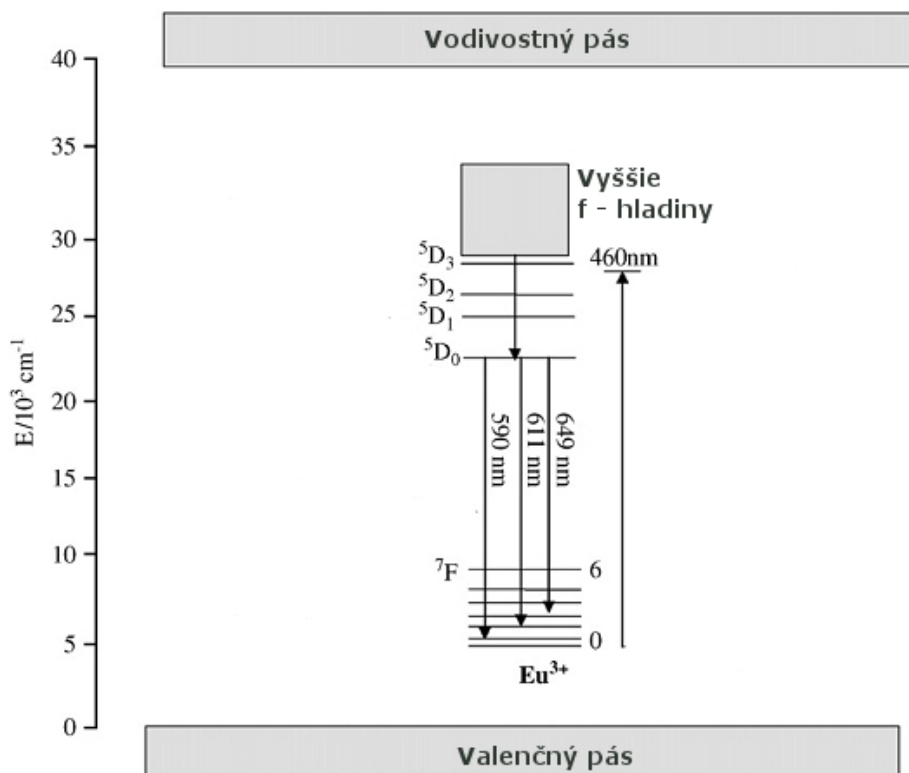
¹x predstavuje počet atómov Sc v molekule $Lu_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}$

tenia voľného elektrónu tu spočíva v rozdielne elektronegativít pôvodného a substitujúceho atómu. Najprv je pomocou potenciálneho pôsobenia krátkého dosahu zachytený nosič na izoelektrónovom prímiesovom centre a následne je opačne nabitý nosič pritiahnutý ďalekodosahovými coulombovskými silami, ktoré vytvára prvý zachytený nosič. Takto vzniká lokalizovný excitón, ktorého rozpad následne vedie k emisii fotónu.

V prípade Sc:LuAG dochádza k absorpcii pri vlnových dĺžkach kratších než 200 nm. K luminiscencii dochádza vplyvom žiarivej rekombinácie spôsobenej elektrón dierovým párom lokalizovnom v blízkosti iónov Sc^{3+} , ktoré sú zabudované v oktaedrických pozíciách kryštalickej mriežky. Poloha emisného píku závisí na koncentrácii Sc, ale je to približne v okolí 275 nm, [29]. Keďže emisný pás Sc sa prekrýva s 4f - 5d absorpčným pásmom Pr^{3+} iónov, bolo skandium zvolené ako spoludopant praeodýmu v skúmaných epitaxných vrstvách tejto práce.

Európium

Európium podobne ako praeodým patrí do skupiny lantanoidov. Emisia iónov Eu^{3+} je zložená z úzkych čiar nachádzajúcich sa v červenej spektrálnej oblasti 590 - 710 nm, ktoré korešpondujú s prechodmi z excitovaných $^5\text{D}_0$ hladín do $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) hladín $4f^6$ konfigurácie. Na obr. 4.5 sú znázornené energetické hladiny $4f^6$ konfigurácie iónov Eu^{3+} , ktoré sú zabudované v granátovej štruktúre monokryštálu $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Eu^{3+} .



Obr. 4.5: Energetické hladiny $4f^6$ konfigurácie iónov Eu^{3+} v monokryštále $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Eu^{3+} , [23].

Vďaka červenej emisii našlo použitie iónov Eu^{3+} veľké uplatnenie napríklad pri konštrukcii obrazoviek farebných televízorov. V súčasnosti sa veľká pozornosť venuje vytvore-

niu bieleho svetelného zdroja, kde červená zložka pochádzajúca od európie hraje dôležitú úlohu. Jednou z možností ako vytvoriť zdroj emitujúci biele svetlo je napríklad zmiešanie svetla z modrej diódy spolu s červeným svetlom pochádzajúcim od iónov Eu^{3+} (Eu:YAG) a zeleným svetlom pochádzajúcim od iónov Eu^{2+} (Eu:YAG). Emisia iónov Eu^{2+} síce silno závisí na type hostiteľskej mriežky, ale ak sú tieto ióny zabudované do kryštalickej mriežky monokryštálu YAG emitujú svetlo s maximom v zelenej spektrálnej oblasti (okolo 560 nm), [31].

Zdrojom emitujúcim biele svetlo je napríklad aj LUCOLED [15], ktorého hlavný princíp tiež pozostáva v zmiešaní troch farieb vytvárajúcich biele svetlo. Modrá farba pochádza od modrej LEDky s maximom emisie pri 460 nm, za širokú emisiu v oblasti s maximom 560 zodpovedajú dovoľené $5d^1 \rightarrow 4f$ (${}^5F_{5/2,7/2}$) prechody iónov Ce^{3+} v materiále Ce:TbAG. Nedostatkom tohto svetelného zdroja je ale slabá emisia v červenej spektrálnej oblasti. Výskumom ako podporiť emisiu v tejto oblasti pridaním iónov Eu^{3+} do materiálu Ce:TbAG sa vo svojich prácach podrobne zaoberal napríklad Zorenko [33] a Nazarov [23].

Kapitola 5

Epitaxia z kvapalnej fázy

Rôzne aplikácie využívajúce vlastnosti scintilačných materiálov vyžadujú, aby tieto materiály boli vo forme tenkých vrstiev s hrúbkou niekoľko μm , (podkapitola 2.4). Mechanicky je pomerne obtiažne takéto vrstvy pripraviť, a preto sa využívajú na ich prípravu iné techniky ako napr. epitaxia z kvapalnej fázy (LPE). Táto metóda umožňuje rast syntetického kryštálu vrstvu po vrstve na povrchu monokryštalickej podložky, pričom kryštalická štruktúra a orientácia je vo vrstve zachovaná. Tenké epitaxné vrstvy pripravené metódou LPE v porovnaní s Czochralského metódou prípravy objemových kryštálov poskytujú nižšiu koncentráciu vlastných defektov a antisite poruch, [32]. Príprava tenkých granátových epitaxných vrstiev bola súčasťou našej práce, predstavovala prípravu experimentálneho materiálu.

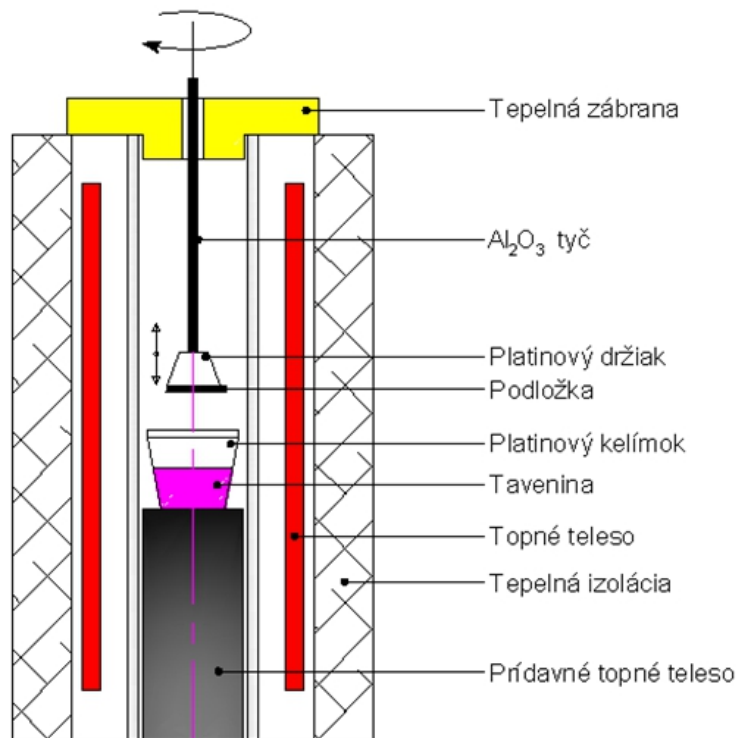
5.1 Metóda kvapalnej epitaxie

Schéma pece používanej pre rast epitaxných granátových vrstiev je zobrazená na obr. 5.1. Vonkajšiu časť pece tvorí tepelná izolácia, pod ktorou sa nachádza topné teleso vytvárajúce tri ohrievacie zóny. Prídavné topné teleso umiestnené pod kelímkom vytvára gradient teploty potrebný v špeciálnych prípadoch napr. pri požiadavkách rastu z taveniny MoO. Platinový kelímok obsahuje taveninu tvorenú napr. zmesou PbO a B₂O₃, v ktorej sú rozpustené oxidy granátu ako Y₂O₃ a Al₂O₃. Substrát pripravený na pestovanie je uchytený v platinovom držiaku pripevnenom na tyči, ktorá sa počas pestovania otáča okolo svojej osi konštatnou rýchlosťou. Tyčou je možné pohybovať aj vo vertikálnom smere. Vrchnú časť pece tvorí tepelná zábrana.

Epitaxné vrstvy boli pestované na podložkách, ktoré sme získali z monokryštálov YAG a LuAG vypestovaných Czochralského metódou vo firme Crytur Turnov. Použité materiály boli bezfarebné, priehľadné, narezané na plátky s hrúbkou 0.5 mm, priemerom 20 mm a orientáciu zväčša [111], prípadne [100]. Povrch podložiek bol z oboch strán dôkladne chemicko-mechanicky vyleštený v Cryture.

Postup pri pestovaní epitaxných vrstiev:

- Pred pestovaním ponoríme podložku do horúcej kyseliny sírovej, aby sme sa zbavili všetkých nečistôt, prachu a mastnoty, ktoré by mohli nepriaznivo ovplyvniť rast epitaxnej vrstvy.
- Vzhľadom k tomu, že je dôležité, aby bola tavenina homogénna, musíme ju pred



Obr. 5.1: Schéma pece používanej pre rast epitaxných vrstiev metódou epitaxie z kvapalnej fázy (LPE).

pestovaním dobre premiešať a nechať dostatočne dlho zahriatu nad saturačnou teplotou. Pri samotnom procese pestovania je teplota znížená na teplotu pestovania, ktorá je nižšia než je teplota saturačná.

- Podložku upevnenú v držiaku vložíme do pece. Po ustálení rovnováhy a vyrovnaní teplôt taveniny a podložky začneme počas stálej rotácie pomaly ponárať podložku do taveniny. Následne nastáva spontánna kryštalizácia tj. rast epitaxnej vrstvy. Rovnomerný rast vrstvy a rozloženie dopantov zabezpečuje neustála rotácia držiaka okolo svojej osi rýchlosťou okolo 120 rpm, pričom zmena smeru rotácie nastáva každých 5 sekúnd.
- Po vypestovaní vrstvy je podložka vytiahnutá z taveniny a rotáciou okolo 700 rpm je rýchlym odstrednením zbavená zvyškov taveniny. Aby nedošlo k poškodeniu vrstvy vplyvom tepelného šoku je nevyhnutná pomalá teplota pred vytiahnutím podložky z pece.
- Na záver je podložka s vypestovanou vrstvou na oboch stranách chemicky očistená od zvyškov taveniny v horúcej koncentrovanej kyseline dusičnej.

5.2 Faktory ovplyvňujúce luminiscenčnú účinnosť

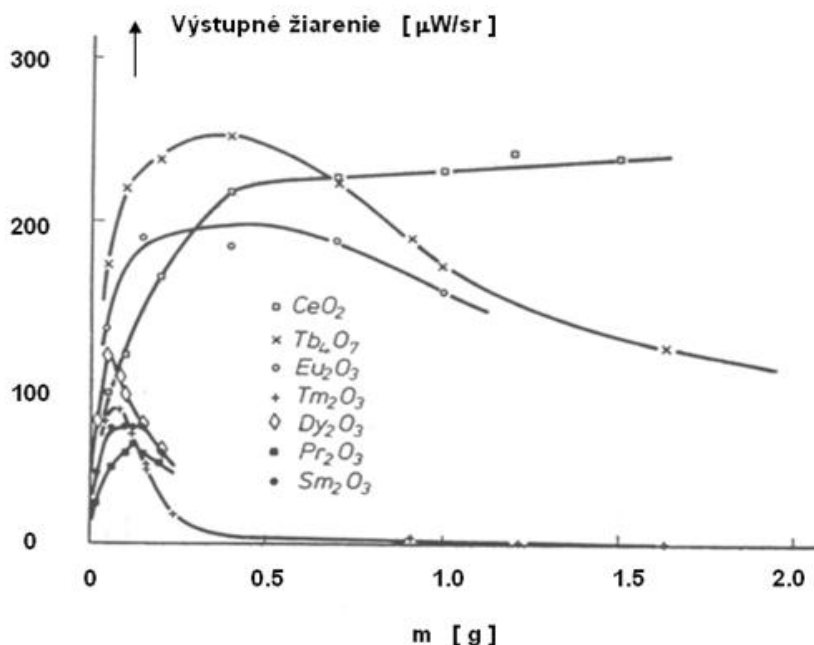
Pri pestovaní epitaxných vrstiev zohráva dôležitú úlohu niekoľko faktorov, ktoré významne ovplyvňujú luminiscenčnú účinnosť daného materiálu. V prvom rade je to typ a koncentrácia prímiesí, od ktorých sa očakáva zlepšenie svietivosti materiálu. Ďalej sú to rôzne typy defektov vyskytujúce sa v kryštalickej mriežke, ktoré naopak často spôsobujú

zhasínanie luminiscencie. Ďalšími faktormi značne ovplyvňujúcimi kvalitu epitaxných vrstiev je zhoda mriežkových konštánt medzi podložkou a epitaxnou vrstvou, kryštalografická orientácia podložky, teplota rastu a chemické zloženie taveniny. Nasledujúci popis vplyvu týchto faktorov na účinnosť luminiscencie bol určený experimentálne vychádzajúc z práce J. M. Robertsona [28].

Koncentrácia prímiesí vzácnych zemín.

Závislosť intenzity výstupného žiarenia na koncentrácii prímiesí vzácnych zemín sa pre rôzne typy dopantov líši. Na obr. 5.2 je znázornená závislosť výstupného žiarenia v jednotkách $[\text{W} \cdot \text{sr}^{-1}]^1$ na množstve oxidov vzácnych zemín v 450 g PbO taveniny pri teplote rastu približne 1060°C . Jednotlivé prvky sú rozdelené do troch charakteristických skupín podľa typu závislosti.

1. Prvú skupinu tvoria prvky Pr (Pražedým), Sm (Samárium), Dy (Dyspróziem) a Tm (Túlium). Už pri malej koncentrácii týchto prvkov v tavenine a svetelnom výstupe okolo $100 \mu\text{W} \cdot \text{sr}^{-1}$ dochádza k uhasínaniu luminiscencie.
2. Druhú skupinu tvoria prvky Eu (Európiem) a Tb (Terbium), ktoré dosahujú vyššie hodnoty intenzity výstupného svetla okolo $200 \mu\text{W} \cdot \text{sr}^{-1}$ pri vyššej koncentrácii prímiesí v porovnaní s prvou skupinou, pričom intenzita závisí aj na teplote pri pestovaní.
3. Ce (Cér) tvorí samostatnú skupinu, keď pri zvyšovaní koncentrácie Ce v tavenine nedochádza k uhasínaniu luminiscencie.



Obr. 5.2: Závislosť intenzity výstupného žiarenia na množstve prímiesí oxidov vzácnych zemín v 450 g PbO taveniny dopovaných epitaxných vrstiev pri teplote rastu približne 1060°C , [28].

¹Jednotky SI pre intenzitu žiarenia, W - watt, sr - steradian.

Zhoda mriežkových konštánt

Experimentálne bola určená maximálna hodnota rozdielu mriežkových konštánt medzi podložkou a epitaxnou vrstvou na 0.016 Å. Po jej prekročení dochádza k zvyšovaniu napätia v mriežke, následkom čoho dochádza k popraskaniu až oddeleniu vypestovanej vrstvy od podložky. Takéto vrstvy vykazujú zvýšenie luminiscencie, avšak štúdia J. M. Robertsona [28] dokazujú, že toto zvýšenie je spôsobené viac rozptylom svetla na povrchu než samotným zvyšovaním rozdielu mriežkových konštánt.

Kryštalografická orientácia

Vzhľadom k tomu, že zloženie taveniny a teplota rastu, ktoré sú optimálne pre monokryštalickú podložku s orientáciou napr. [111] nemusia byť optimálne pre podložky s inými kryštalografickými orientáciami musíme pri pestovaní brať i tento fakt do úvahy.

Zloženie taveniny a teplota rastu

Čistota vstupných oxidov v tavenine výrazne ovplyvňuje luminiscenčnú účinnosť obzvlášť ak obsahuje ióny, ktoré spôsobujú jej uhasínanie. Zloženie použitej taveniny je popísané v nasledujúcej podkapitole 5.3. Teplota rastu je dôležitým parametrom, pretože ovplyvňuje množstvo koncentrácie prímiesí v epitaxnej vrstve.

Teplota podchladenia ΔT

Pri pestovaní epitaxných vrstiev je najprv tavenina dostatočne dlho zahriata nad bodom saturácie, pri pestovaní sa teplota zníži pod saturačnú teplotu, čo nazývame podchladenie ΔT a definujeme ho ako:

$$\Delta T = T_s - T_g, \quad (5.1)$$

kde T_s je saturačná teplota taveniny a T_g je teplota rastu. V našom experimente sa teplota podchladenia pohybovala od 2 do 52°C. Rýchlosť rastu epitaxnej vrstvy závisí lineárne na teplote podchladenia ovplyvňujúcej koncentráciu prímiesí vo vrstve, ktorá pri vyššej teplote klesá.

5.3 Zloženie taveniny

Pri hľadaní vhodného zloženia taveniny sme taktiež vychádzali z práce J. M. Robertsona [28]. Všetky vstupné suroviny, ktoré sme pri príprave tenkých epitaxných vrstiev používali, práškové oxidy a fluoridy, boli vysokej čistoty 5N. Používali sme dve rozdielne typy tavidiel BaO - BaF₂ - B₂O₃ a PbO - B₂O₃.

Tavidlo BaO-BaF₂-B₂O₃

Jednou z najväčších výhod tejto taveniny je, že umožňuje prípravu vrstiev bez nežiadúcich prímiesí pochádzajúcich z taveniny a zároveň oproti tavenine z PbO nereaguje s platinovým kelímkom. Jej nevýhodou je vysoká viskozita spôsobujúca horšiu kvalitu povrchov, na ktorých potom dochádza k väčšiemu rozptylu. Táto tavenina si kvôli viskozite vyžaduje aj náročnejšiu prípravu pri homogenizácii a vyššiu teplotu pri

pestovaní. Problém spôsobuje aj vysoká adhézia taveniny pri jej odstraňovaní z povrchu epitaxnej vrstvy po pestovaní. Pri príprave tenkých epitaxných vrstiev z taveniny BaO sme použili 80 % tavidla a 20 % celkovej zmesi tvorili granátové kysličníky.

Tavidlo PbO - B₂O₃

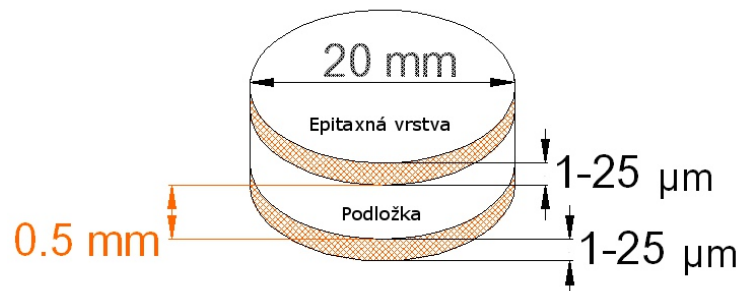
Táto tavenina poskytuje povrchy výbornej kvality bez poruch spôsobujúcich rozptyl. Nevýhodou je, že pri pestovaní sa z taveniny do epitaxnej vrstvy dosávajú prímеси olova a platiny pochádzajúcej z kelímka, ktorý s touto taveninou reaguje. Olovo aj platina majú v kryštalickej mriežke inú valenciu než 3, a tak spôsobujú vo vrstve ďalšie defekty. Táto tavenina je menej náročná na homogenizáciu než tavenina z BaO. Je pre ňu príznačná aj lineárna závislosť koncentrácie prímеси na teplote rastu. Čím vyššia teplota, tým klesá koncentrácia prímеси. Pri príprave tenkých epitaxných vrstiev z taveniny PbO sme použili 97 % tavidla a granátové kysličníky tvorili 3 % celkovej zmesi.

5.4 Epitaxná vrstva

Na obr. 5.3 je znázornená monokryštalická podložka s vypěstovanými epitaxnými vrstvami z oboch strán. Hrúbku vrstvy je možné určiť pomocou nasledujúceho vzťahu:

$$d = \frac{1}{2r\pi} \cdot \frac{m}{\rho}, \quad (5.2)$$

kde m predstavuje hmotnosť epitaxnej vrstvy, ktorú sme zistili vážením vzorky pred a po príprave vrstvy. Malé r predstavuje polomer vzorky a ρ je hustota materiálu, tabuľka 4.1.



Obr. 5.3: Schéma experimentálneho materiálu. Vzorku tvorí monokryštalická podložka (YAG/LuAG) a epitaxná vrstva z oboch strán pripravená metódou LPE.

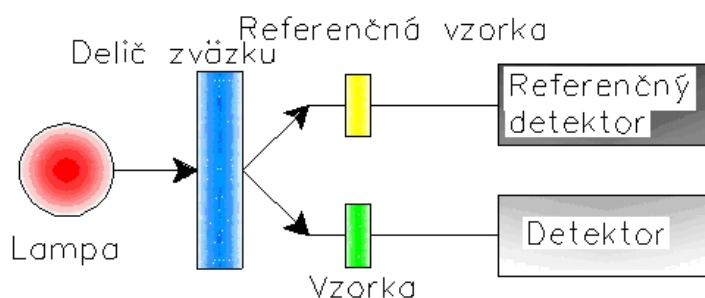
Kapitola 6

Popis experimentu a spracovania meraní

Pri štúdiu optických vlastností vybraných experimentálnych materiálov sme sa zamerali na spektrálnu analýzu absorpčných, emisných a excitačných spektier. Absorbčné spektrá boli vždy skúmané ako prvé, pretože poskytujú základné informácie o zložení materiálu, tj. o prítomnosti defektov, farebných centier a o type a množstve dopovaných prímiesových iónov. Následne sme štúdiom emisných a excitačných spektier analyzovali optické prechody, ktoré v skúmaných materiáloch nastávajú. Všetky merania boli uskutočnené pri izbovej teplote.

6.1 Absorpčné spektrá

Absorpčné spektrá boli odmerané pomocou dvojzväzkového spektrometra Perkin Elmer, Lambda 12, ktorého schéma je zobrazená na obr. 6.1.



Obr. 6.1: Schéma dvojzväzkového spektrometra používaného pri meraní absorpčných spektier. Svetelný zväzok je rozdelený na dva paralelné svetelné zväzky, jeden prechádzajúci skúmanou a druhý referenčnou vzorkou.

Napriek tomu, že tento prístroj umožňuje meranie pomocou referencie, v našom prípade sme to využiť nemohli, pretože podložky zhotovené z monokryštálu LuAG vykazovali iné od seba navzájom sa líšiacie priebehy absorpčných kriviek, z čoho vyplýva, že nebolo možné zvoliť žiadnu vhodnú referenčnú vzorku. V prípade podložiek z monokryštálov YAG je situácia iná, absorpčné priebehy kriviek jednotlivých substrátov sa od seba neodlišujú a teoreticky je možné zvoliť vzorku, ktorá by bola použitá ako referenčná. V praxi sa však preukázalo, že pri pestovaní epitaxných vrstiev vplyvom vysokej teploty nastávajú

vo vzorke isté chemické zmeny a podložka sa vyžiháva, čím dochádza k zníženiu množstva farebných centier v monokryštále, na ktorých dochádza k absorpcii.

Meraním absorpčných spektier skúmaných vzoriek sme získali závislosť transmitancie T na vlnovej dĺžke λ v spektrálnom obore od 190 do 1100 nm s rozlíšením 1 nm. Pri analýze týchto spektier, konkrétne pri určovaní koncentrácie dopantov v epitaxnej vrstve, sme používali závislosť bezrozmernej fyzikálnej veličiny absorpcie A na vlnovej dĺžke λ , ktorá súvisí s T vzťahom:

$$A = -\log(T); \quad T = \frac{I}{I_0}, \quad (6.1)$$

kde I_0 predstavuje intenzitu svetla pri vstupe a I intenzitu svetla po prechode skúmanou vzorkou. Praktickou výhodou charakteristiky spektier pomocou absorpcie je skutočnosť, že táto fyzikálna veličina je priamo úmerná koncentrácii absorbujúcej látky.

Pre transmitanciu T ďalej platí:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \cdot e^{-\Delta}}{1 - R^2 e^{-2\Delta}}, \quad (6.2)$$

kde Δ v prípade čistého substrátu predstavuje súčin absorpčného koeficientu α_v a hrúbky substrátu d_v , ($\Delta = \alpha_v d_v$). Po úpravách zo vzťahu 6.2 pre Δ získavame:

$$\Delta = \ln \left[\frac{1}{2T} \left((1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2 T^2} \right) \right], \quad (6.3)$$

kde R je reflexný koeficient pre kolmý dopad a s indexom lomu n súvisí vzťahom:

$$R = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2}, \quad (6.4)$$

Index lomu n monokryštálov YAG a LuAG sa mení v závislosti na vlnovej dĺžke λ dopadajúceho svetla. Pri spracovaní tejto závislosti sme vychádzali z experimentálne získaných hodnôt indexov lomu uvedených v práci Y. Kuwana a kol. [16], vid. tabuľka 6.1. Následne sme týmito hodnotami preložili krivku určenú Sellmeijerovou rovnicou 6.5, kde sme použili hodnoty Sellmeijerových koeficientov z tabuľky 6.2. Získané závislosti sú zobrazené v grafe 6.2.

Sellmeijerova rovnica, kde A_n a B_n $n = 1, 2, 3$ predstavujú Sellmeijerové koeficienty.

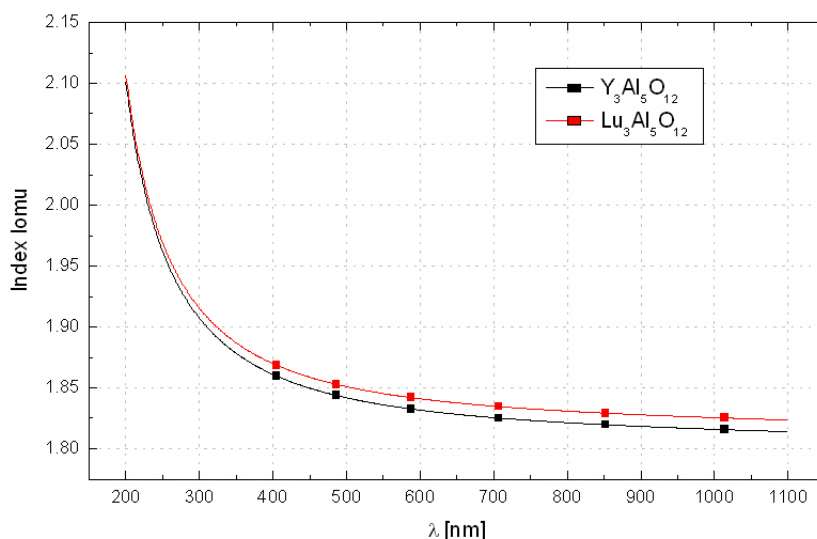
$$n^2 - 1 = \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - B_1} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - B_2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - B_3}, \quad (6.5)$$

Vlnová dĺžka [μm]	Index lomu	Index lomu
	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
1.97009	1.80092	1.81079
1.52958	1.80730	1.81703
1.01398	1.81566	1.82523
0.85211	1.81968	1.82919
0.70652	1.82519	1.83461
0.58756	1.83264	1.84194
0.48613	1.84371	1.85284
0.40466	1.85975	1.86862

Tabuľka 6.1: Experimentálne získané hodnoty indexov lomu prislúchajúce jednotlivým vlnovým dĺžkam pre monokryštály $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, [16].

Sellmeiyer. koeficient	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
	A_1	1.28040E+00
A_2	1.00244E+00	8.45642E-01
A_3	4.57401E+00	3.82124E+00
B_1	5.49568E-03	6.21359E-03
B_2	1.92189E-02	2.00432E-02
B_3	3.87058E+02	3.30483E+02

Tabuľka 6.2: Hodnoty Sellmeiyerových koeficientov vystupujúcich v Sellmeiyerovej rovnici 6.5, ktoré boli použité pri získaní závislosti indexu lomu n na vlnovej dĺžke λ pre monokryštály $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ zobrazené v grafe 6.2, [16].



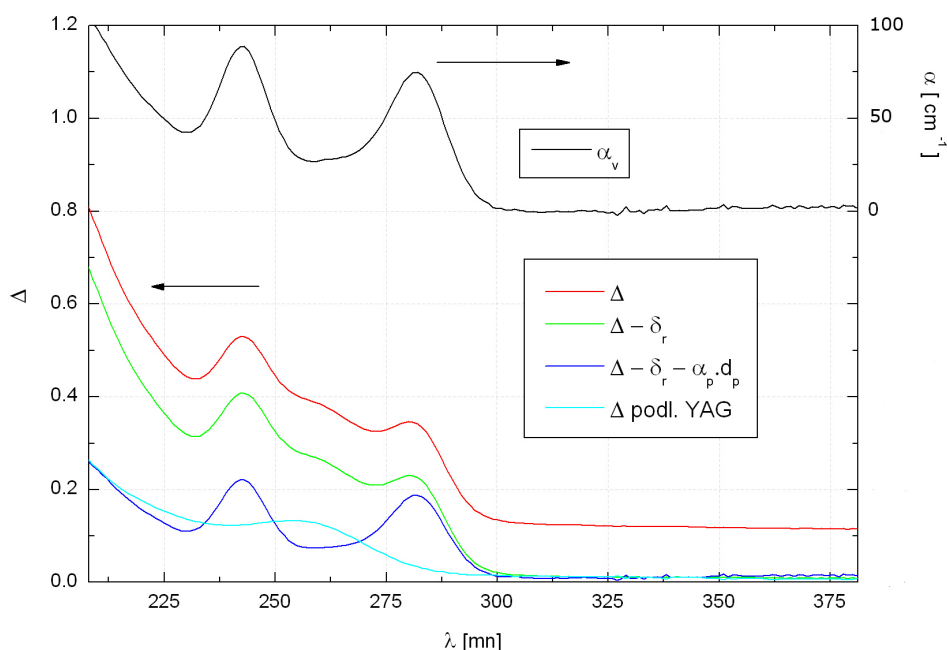
Obr. 6.2: Graf závislosti indexu lomu n na vlnovej dĺžke λ pre monokryštály $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Jednotlivými bodmi (tab. 6.1) je preložená Sellmeiyerová funkcia 6.5 za použitia koeficientov z tabuľky 6.2, [16].

Po vypestovaní epitaxnej vrstvy na monokryštalickú podložku sa tvar fyzikálnej veličiny Δ zo vzťahu 6.3 modifikuje. Pri predpoklade, že ide o nekoherentné odrazy a zároveň, ak odraz na rozhraní vrstva a podložka je možné vzhľadom k malému rozdielu indexov lomu zanedbať, pre Δ platí:

$$\Delta = \alpha_v \cdot d_v + \alpha_p \cdot d_p + \delta_r . \quad (6.6)$$

Prvý člen predstavuje súčin absorpčného koeficientu vrstvy α_v a hrúbky vrstvy d_v , druhý člen je obdobný, prisluchajúci podložke a posledný člen δ_r v sebe zahrňa straty spôsobené rozptylom.

Pri spracovávaní absorpčných spektier sme postupovali podľa spôsobu znázornenom v grafe 6.3. Najprv sme vyniesli závislosť Δ na λ a následne sme od tejto krivky odčítali funkciu predstavujúcu korekciu na rozptyl, ktorej priebeh v oblasti 300 - 1100 nm nevykazoval absorpciu. Ďalej sme odčítali súčin $\alpha_p \cdot d_p$ prisluchajúci podložke a nakoniec sme priebeh závislosti absorpčného koeficientu α_v na vlnovej dĺžke λ získali tak, že priebeh poslednej obdržanej funkcie bol podelený hrúbkou príslušnej epitaxnej vrstvy d_v , vid'. horná časť grafu 6.3.

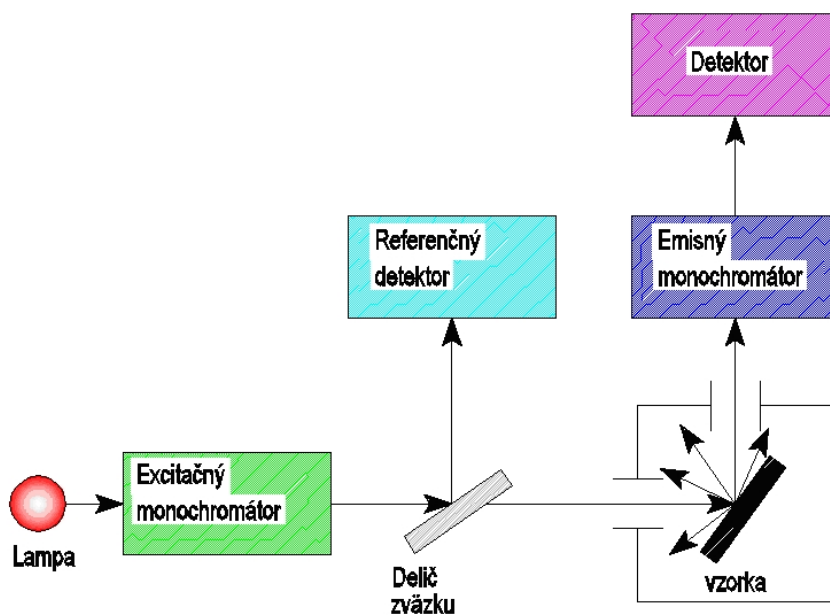


Obr. 6.3: Graf znázorňujúci postup pri spracovávaní absorpčných spektier za účelom získania priebehu závislosti absorpčného koeficientu α_v na vlnovej dĺžke λ . Zobrazené priebehy prisluchajú vzorke 2LBS3, (podkapitola 7.1).

Spektrum zobrazené v grafe 6.3 prislúcha konkrétnej vzorke 2LBS3 z podkapitoly 7.1. Epitaxná vrstva je vypestovaná na monokryštalickej podložke z YAGu s výrazným farebným centrom absorbujúcim v oblasti 250 nm ovplyvňujúcim priebeh absorpčných pík pochádzajúcich od prímiesových iónov Pr^{3+} (približne 240 a 280 nm) nachádzajúcich sa v epitaxnej vrstve.

6.2 Luminiscenčné spektrá

Pri analýze luminiscenčných spektier sa používajú spektrálne prístroje ako monochromátory a polychromátory, ktoré nie sú extrémne citlivé na spektrálne rozlíšenie študovaného spektra. Keďže luminiscencia je intenzitne slabé sekundárne žiarenie a hladina detekčného signálu je zväčša malá, venuje sa pozornosť skôr výberu citlivého detektora a voľbe účinného optického zberného systému luminiscenčného žiarenia. Všetky merania excitačných a emisných spektier boli uskutočnené na fluorescenčnom spektrometri Fluoromax - 3, JY Jobin Yvon Horiba, ktorého schématické usporiadanie je zobrazené na obr. 6.4.



Obr. 6.4: Schématické usporiadanie luminiscenčného spektrometra.

Emisné spektrá

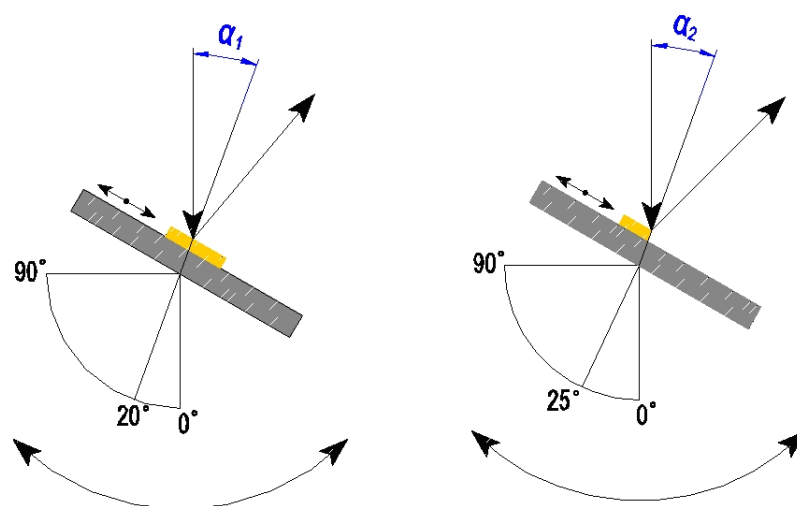
Pri meraní absorpčných spektier sme získali informáciu o tom, pri akých vlnových dĺžkach dochádza k absorpcii, teda k absorpčným optickým prechodom medzi energetickými hladinami. Tieto získané hodnoty vlnových dĺžok sa následne využívajú pri meraní emisných spektier ako fixné excitačné vlnové dĺžky používané pri budení luminiscencie v študovaných vzorkách. Pomocou excitačného zdroja sa do vzorky dodáva budiaca energia a výsledné emitované žiarenie je následne rozložené v spektrálnom prístroji. V detektore je optický signál prevedený na elektrický a pomocou meriaceho softvéru je graficky spracovaný. Výstupom je grafická závislosť intenzity luminiscenčného žiarenia na vlnovej dĺžke luminiscenčného žiarenia.

Excitačné spektrá

Excitačné spektrum predstavuje závislosť intenzity luminiscencie (pevne zvolenej emisnej frekvencie) na energii (vlnovej dĺžke) fotónu excitačného žiarenia. V prípade slabo absorbujúcich vzoriek, čo je náš prípad, excitačné spektrum kopíruje priebeh absorpčného spektra.

6.3 Intenzita luminiscencie

Hodnoty intenzít luminiscenčných spektier, ktoré sme získali pri meraní študovaných vzoriek boli relatívne, a preto sme sa pri ich analýze zameriavali viac na tvar študovaných spektier. Luminiscenčné žiarenie vystupuje zo vzorky do všetkých smerov, a tak sa k zberu emitovaného žiarenia využívajú rôzne experimentálne geometrie. Intenzita emitovaného luminiscenčného žiarenia závisí aj na polohe vzorky upevnenej v držiaku a uhle, pod ktorým na vzorku dopadá svetelný lúč budiaci luminiscenciu, (obr. 6.5).



Obr. 6.5: Schémy umiestnenia celej a polovičnej vzorky v držiaku aparátúry a ich natočenie vzhľadom k dopadajúcemu lúču pod uhlom $\alpha_1 = 20^\circ$, $\alpha_2 = 25^\circ$.

Pri meraní sme používali okrem celých vzoriek aj ich časti, polovičky, štvrtky, prípadne iné. Vzhľadom k tvaru vzorky bolo potrebné ich polohu v držiaku upraviť a samotný držiak natočiť tak, aby intenzita luminiscencie bola čo najväčšia. V prípade celých vzoriek sme najväčšiu intenzitu luminiscencie získali vtedy, ak svetelný lúč dopadal na stred vzorky pod úhlom 20° . Najväčšiu intenzitu pri polovičkách a štvrtkách sme obdržali pri natočení vzorky pod úhlom 25° vzhľadom k dopadajúcemu lúču. Pri ich umiestnení v držiaku sme využívali vlnovodný efekt z hrany, kde sme získali silnejšiu emisiu. Natočením vzoriek sa pri získavaní luminiscenčných spektier zamedzovalo aj priamemu odrazu excitovaného svetelného lúča do detektora. Intenzita emisie luminiscencie bola regulovaná aj vhodným nastavením štrbín.

Kapitola 7

Výsledky merania a diskusia

Experimentálne výsledky uvedené v tejto kapitole obsahujú podrobný popis a charakteristiku skúmaných tenkých epitaxných vrstiev vypestovaných metódou LPE, ako aj ich fotoluminiscenčné (PL) a rádioluminiscenčné (RL) spektrá. Jednotlivé experimentálne vzorky sú rozdelené do dvoch skupín podľa typu dopantov a rozdielného zloženia taveniny. Systematickým pestovaním vzoriek líšiacich sa navzájom i množstvom prímiesí v tavenine, teplotou rastu a eventuálne kvalitou povrchu, sme hľadali optimálne podmienky pestovania. Tým sme sa snažili získať čo najlepšie optické a scintilačné vlastnosti skúmaných materiálov.

7.1 Optické vlastnosti tenkých epitaxných vrstiev ScPr:LuAG

Podľa spôsobu dotácie prímiesí v tavenine sú vzorky tejto skupiny rozdelené do dvoch sérií nazvaných 1LBS a 2LBS. Naším záujmom bolo preskúmať vzájomný vplyv dopantov Sc a Pr v epitaxných vrstvách. V prvej sérii bola relatívna koncentrácia Sc v tavenine postupne zvyšovaná, zatiaľ čo koncentrácia prazeodýmu ostávala konštantná. V druhej sérii vzoriek je to naopak. Všetky vzorky boli pestované z taveniny BaO, ktorej vlastnosti sú uvedené v podkapitole 5.3. Jeden z hlavných dôvodov výberu tohto typu taveniny bola požiadavka čistých epitaxných vrstiev bez nežiadúcich prímiesí vnikajúcich do vrstvy pri pestovaní. Ďalším dôvodom je i fakt, že Pb absorbuje v oblasti 260 nm [1], a tak by výber taveniny PbO mohol absorpciu Pr v oblasti priplížne pri 240 a 280 nm značne ovplyvniť. Prítomnosť iónov olova by mohla spôsobiť aj výrazný pokles svetelného výťažku a intenzity luminiscencie, [13].

7.1.1 Charakteristika vypestovaných vzoriek

V nasledujúcich tabuľkách 7.1 a 7.2 sú uvedené základné charakteristiky vzoriek série 1LBS a 2LBS. Hrúbky epitaxných vrstiev sú spočítané podľa vzťahu 5.2, kde sme pri výpočte neuvažovali príspevky k hustote pochádzajúce od dopantov a nečistôt vzhľadom k ich zanedbateľnej koncentrácii a použili sme jednotnú hodnotu hustoty pre všetky vrstvy z tabuľky 4.1. Okrem typu substrátu a ich hrúbok sú v tabuľkách uvedené aj teploty rastu a koncentrácie Sc a Pr vyjadrené v jednotkách at % vzhľadom k 20 atómom molekuly $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Prvá vzorka série 1LBS je referenčná, neobsahuje žiadne prímiesi. Ďalšia v poradí vypestovaná epitaxná vrstva $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ už obsahuje prímies skandia, ale prazeodým nie je prítomný. Od vzorky 1LBS3 je už udržaná konštantná hodnota koncentrácie Pr a hod-

nota koncentrácie Sc sa postupne zvyšuje. Pri vzorkách 1LBS7 a 1LBS8 bol zvolený iný typ podložky vzhľadom k zvýšenej koncentrácii Sc a požiadavke zhody mriežkových konštánt medzi epitaxnou vrstvou a podložkou, ktorá značne ovplyvňuje kvalitu povrchu. Pri vrstvách vypestovaných v ďalšej sérii je idea opačná, všetky vzorky obsahujú približne rovnakú hodnotu koncentrácie Sc v tavenine, zatiaľ čo koncentrácia Pr je rapídne zvyšovaná. Ako typ substrátu bol zvolený monokryštál YAG z rovnakého dôvodu ako pri vzorkách 1LBS7 a 8 z predchádzajúcej série. Každá séria bola pestovaná pri približne rovnakej teplote rastu. Výnimku tvorí vzorka 1LBS6, ktorej množstvo koncentrácie dopantov bolo zhodné so vzorkou 1LBS5. Kryštalografická orientácia všetkých podložiek je [111], okrem podložky z monokryštálu $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG) prisluchajúcej vzorke 1LBS10.

Názov vzorky	Hrúbka 1 vrstvy	Typ podložky	Hrúbka podložky	Teplota rastu	Sc v tavenine	Pr v tavenine
	[μm]		[μm]	[$^{\circ}\text{C}$]	[at %]	[at %]
1LB1	18.1	LuAG 5	492	1029.4	-	-
1LBS 1	14.0	LuAG 6	492	1028.6	0.025	-
1LBS 2	12.1	LuAG 7	490	1028.5	0.025	0.085
1LBS 3	11.6	LuAG 8	477	1028.7	0.025	0.165
1LBS 4	12.1	LuAG 9	489	1028.5	0.150	0.165
1LBS 5	8.2	LuAG 10	479	1028.8	0.600	0.165
1LBS 6	5.4	LuAG 11	496	999.5	0.600	0.165
1LBS 7	5.5	YAG 7	854	1029.1	1.800	0.165
1LBS 8	6.9	YAG 8	841	1029.0	3.950	0.165
1LBS10	~ 5	CGGG	495	1029.1	10.000	0.165

Tabuľka 7.1: Charakteristika vzoriek série 1LBS. Monokryštalické podložky patria sériam LuAGcry1.4.09 a YAG20x1.04.

Názov vzorky	Hrúbka 1 vrstvy	Typ podložky	Hrúbka podložky	Teplota rastu	Sc v tavenine	Pr v tavenine
	[μm]		[μm]	[$^{\circ}\text{C}$]	[at %]	[at %]
2LBS1	10.3	YAG 11	850	1030.2	2.50	-
2LBS2	10.5	YAG 10	854	1030.2	2.75	0.045
2LBS3	11.9	YAG 13	853	1030.3	2.85	0.150
2LBS4	10.4	YAG 14	844	1030.4	2.80	0.375

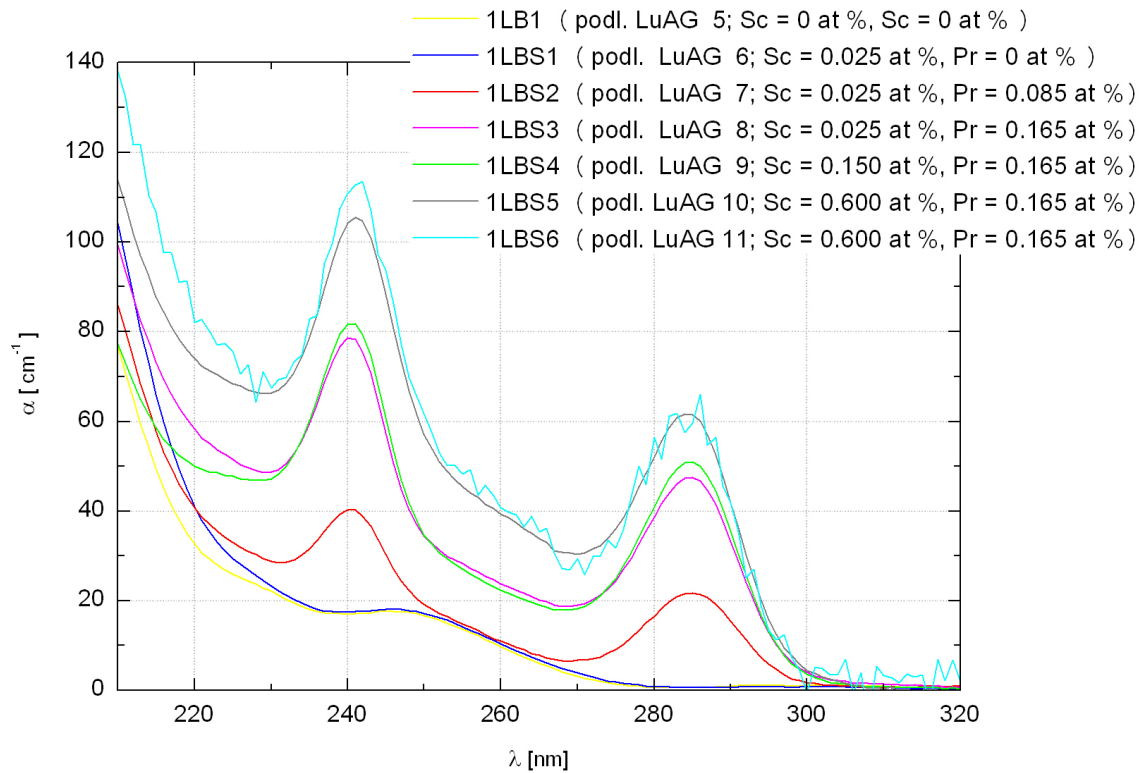
Tabuľka 7.2: Charakteristika vzoriek série 2LBS. Monokryštalické podložky patria sérii YAG20x1.04.

7.1.2 Absorpčné spektrá vzoriek série 1LBS a 2LBS

Priebehy absorpčných spektier série vzoriek 1LBS sú podľa typu podložky rozdelené do dvoch grafov zobrazených na obr. 7.1 a 7.2. Všetky získané závislosti absorpčného koeficientu epitaxnej vrstvy α na vlnovej dĺžke λ dopadajúceho žiarenia boli skorigované na podložku a rozptyl. Popis prevádzania korekcií je uvedený v podkapitole 6.1.

Absorpčné spektrá boli odmerané v spektrálnej oblasti od 190 do 1100 nm. Epitaxné vrstvy obsahujúce ióny Pr^{3+} vykazujú v blízkej UV oblasti dva široké absorpčné pásy, ktoré odpovedajú dovoleným 4f - 5d prechodom iónov Pr^{3+} a prislúchajú píkcom s maximami pri 241 a 284 nm. Zakázané f - f prechody iónov Pr^{3+} , ktoré nastávajú v dôsledku

pôsobenia kryštálového poľa hostiteľskej kryštalickej mriežky nebolo možné v absorpčnom spektre pozorovať. Dôvodom je nízka koncentrácia prímеси Pr^{3+} a veľmi malá hrúbka epitaxných vrstiev (5 - 20 μm). V meranej spektrálnej oblasti absorpcia vplyvom iónov Sc^{3+} nenastáva. Vzorka 1LBS1 obsahujúca iba jeden z dopantov v oblasti okolo 250 nm istú absorpciu vykazuje, jej existencia však nie je spôsobená prítomnosťou skandia. Vzhľadom k tomu, že podložka žiadne farebné centrá spôsobujúce absorpciu v tejto spektrálnej oblasti neobsahuje (obr. 7.4). Predpokladáme, že absorpcia je spôsobená prítomnosťou neznámej prímеси z taveniny.



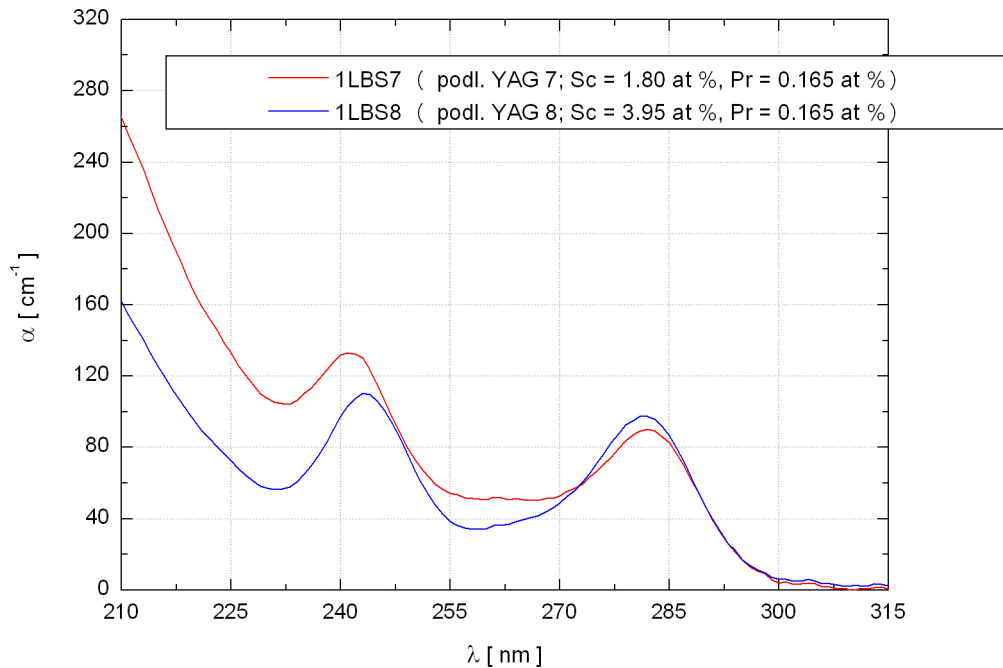
Obr. 7.1: Závislosť absorpčného koeficientu epitaxnej vrstvy α na vlnovej dĺžke λ dopadajúceho žiarenia série vzoriek 1LBS, ktoré boli dopované iónmi Pr^{3+} a Sc^{3+} . Epitaxné vrstvy boli vypestované pri konštantnej teplote rastu T_g približne 1029 °C, okrem vzorky 1LBS6 ($T_g = 999.5$ °C).

Absorpčné spektrum prislúchajúce vzorke 1LBS2 sa kvôli nižšej koncentrácii Pr^{3+} v tavenine líši od ostatných vzoriek obsahujúcich prímеси prazeodýmu menšou veľkosťou svojho píku. Všetky ďalšie vzorky s konštantným množstvom Pr^{3+} majú samotnú veľkosť absorpčných pík porovnateľne veľkú, ale veľkosť absorpčného koeficientu smerom ku kratším vlnovým dĺžkam narastá. Nárast absorpčného koeficientu je pri zvyšujúcej sa koncentrácii Sc^{3+} v tavenine stále výraznejší. Tento jav je spôsobený pravdepodobne vznikom energetických hladín skandia na dne vodivostného pásu, následkom čoho dochádza k zúženiu pásu zakázaných energií. Okrem prítomnosti iónov Sc^{3+} sú za posun absorpčnej hrany zodpovedné aj prímеси pochádzajúce z taveniny, ktoré do vrstvy vnikajú pri pestovaní (napr. ióny B^{3+}).

Priebeh absorpčného spektra vzorky 1LBS6 v porovnaní s ostatnými vzorkami vykazuje výrazný šum spôsobený značným roztylom, ktorý nastal hlavne v dôsledku neprispôsobenia sa mriežkovej konštanty podložky a epitaxnej vrstvy pri pestovaní. Pri ďalšom

zvyšovaní Sc^{3+} v tavenine sme preto zmenili typ podložky z monokryštálu LuAG na YAG, ktorého mriežková konštanta je približne o 0.1 \AA väčšia.

Absorpčné spektrá epitaxných vrstiev vypestovaných na podložke z YAGu (vzorky 1LBS7 a 8) sú zobrazené na obr. 7.2. Obe epitaxné vrstvy vykazujú podobne ako v predošlých vzorkách absorpciu v blízkej UV oblasti, ktorá je spôsobená prítomnosťou iónov Pr^{3+} . Konkrétne hodnoty maximálnych pík odpovedajúcich $4f - 5d$ prechodom uvádza tabuľka 7.3.



Obr. 7.2: Závislosť absorpčného koef. epitaxnej vrstvy α na vlnovej dĺžke λ dopadajúceho žiarenia vzoriek 1LBS7 a 1LBS8. Ďalšie charakteristiky sú zhodné s popisom k obr. 7.1.

Napriek tomu, že vzorka 1LBS7 oproti vzorke 1LBS8 obsahuje nižšiu koncentráciu iónov Sc^{3+} , dosahuje vyššie hodnoty absorpčného koeficientu v spektrálnej oblasti menšej než 270 nm. Pri porovnaní kvality povrchov oboch vzoriek predpokladáme, že tento jav je spôsobený pravdepodobne silným rozptylom v blízkej UV oblasti.

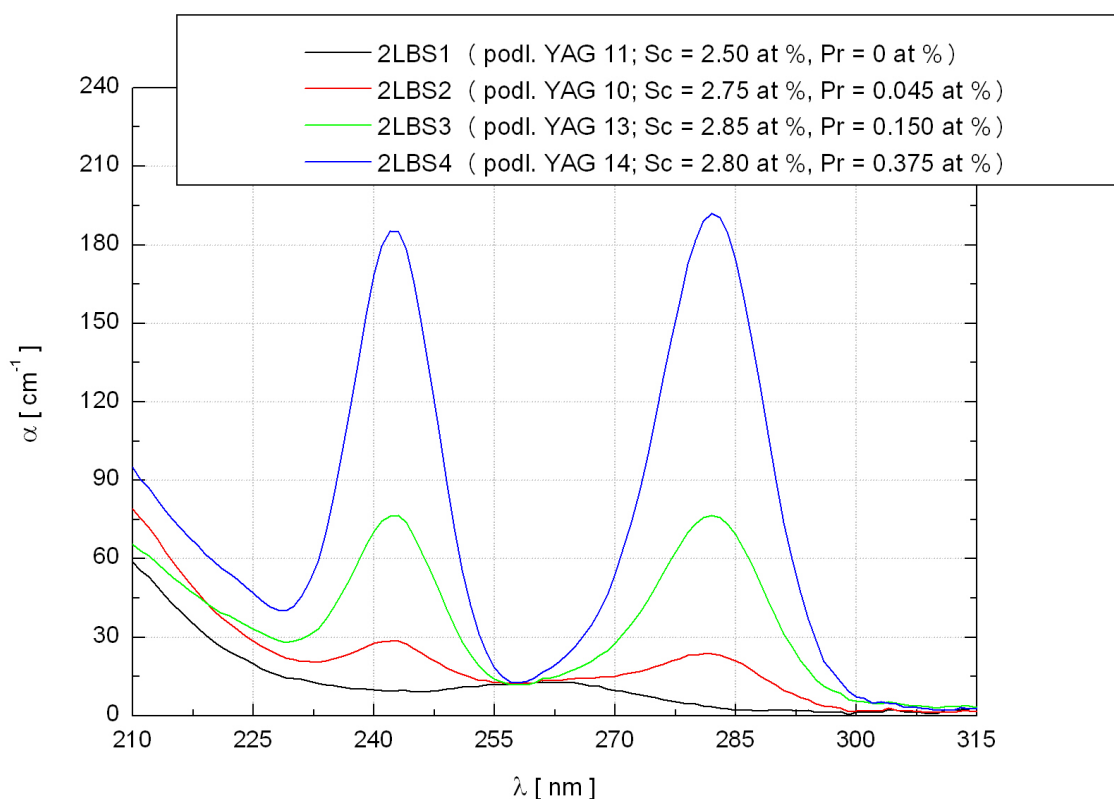
Názov vzorky	${}^3H_4 - 5d_2$	${}^3H_4 - 5d_1$
1LBS2 - 1LBS6	241	284
1LBS7	241	280
1LBS8	243	281
2LBS2 - 2LBS4	242	282

Tabuľka 7.3: Maximá absorpčných pík vzoriek s epitaxnými vrstvami dopovanými Pr^{3+} , ktoré odpovedajú dovoleným $4f - 5d$ prechodom.

Použitý typ taveniny BaO v porovnaní s taveninou PbO umožňuje rast epitaxnej vrstvy s nižšou koncentráciou nežiadúcich prímiesí, ktoré by vnikli do vrstvy pri pestovaní. Kvôli vysokej viskozite sú však tieto vrstvy menej kvalitné a často dochádza k ich popraskaniu. Povrchy obsahujúce množstvo povrchových defektov vykazujú zvyšujúcu sa závislosť rozptylu na vlnovej dĺžke, čo sa prejavilo hlavne pri vzorkách

1LBS7, 8 a vzorky 1LBS10, ktorá obsahovala najvyššiu koncentráciu Sc v tavenine (10 at %). Pri príprave vzorky 1LBS10 dochádzalo aj k vzniku iných fáz, čo spôsobilo, že jej povrch bol matný, silno rozptyľujúci, a následkom veľkého rozdielu mriežkových konštánt došlo až k odlúpnutiu časti vrstvy. Absorpčné spektrum prislúchajúce tejto vzorke nie je kvôli vysokému šumu uvedené. Každá vzorka z prvej série v porovnaní s nasledujúcou sériou 2LBS vykazovala silný rozptyl v spektrálnej oblasti 300 až 1100 nm.

Absorpčné spektrá série vzoriek 2LBS sú zobrazené v na obr. 7.3. Rovnako ako v prvej sérii prítomnosť iónov Pr^{3+} spôsobuje vznik dvoch širokých absorpčných pásov v blízkej UV oblasti. Vplyvom zvyšujúcej sa koncentrácie Pr^{3+} narastá veľkosť absorpčných pík, teda dochádza k zvýšenej absorpcii.



Obr. 7.3: Závislosť absorpčného koeficientu epitaxnej vrstvy α na vlnovej dĺžke λ dopadajúceho žiarenia série vzoriek 2LBS, ktoré boli dopované iónmi Pr^{3+} a Sc^{3+} . Epitaxné vrstvy boli vypestované pri konštantnej teplote rastu T_g približne 1030 °C.

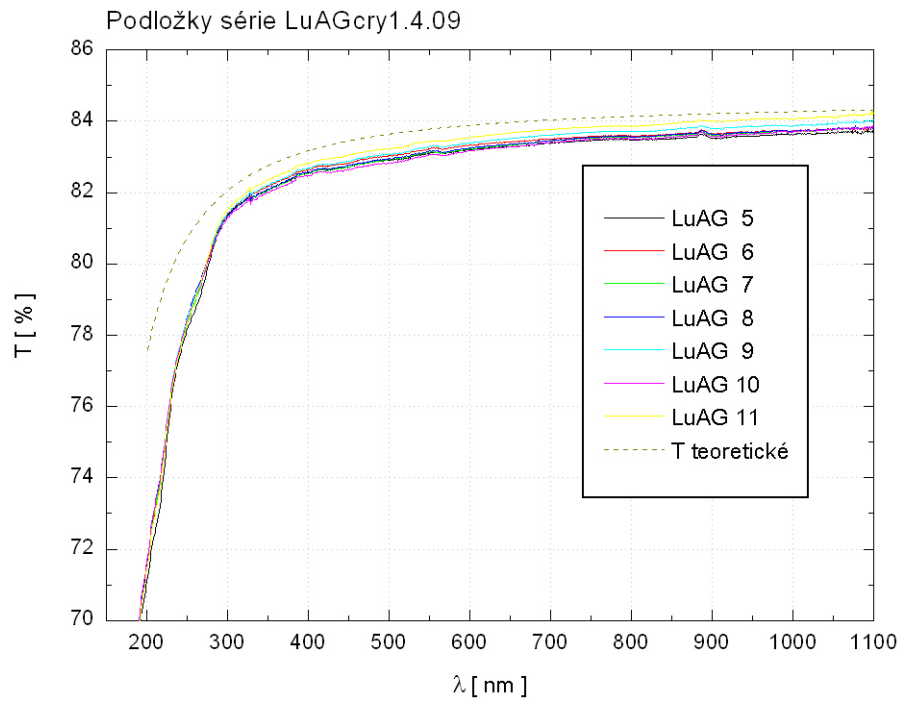
Z nameraných absorpčných spektier skorigovaných na pozadie sme odčítali hodnoty veľkosti absorpčných pík, ktoré odpovedali $4f - 5d_1$ prechodom. Keďže absorpčný koeficient je koncentrácii priamo úmerný, získané hodnoty sme následne využili pri výpočte koncentrácie Pr^{3+} v epitaxných vrstvách. Zvolili sme si referenčnú vzorku 1LBS4, ktorá bola metódou GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry technology) podrobená analýze zloženia epitaxnej vrstvy.

Množstvo Pr v epitaxnej vrstve bolo určené ako 300 wt ppm, čo odpovedá hodnote $x_{\text{Pr-vrstva}} = 0.0018$ (0.009 at %). Obsah Pr v tavenine danej vzorky bol $x_{\text{Pr-tavenina}} = 0.033$ (0.165 at %), kde x udáva počet atómov Pr v molekule $\text{Pr}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Sc}_y\text{Al}_{5-y}\text{O}_{12}$. Porovnaním obsahu Pr vo vrstve a v tavenine sme získali hodnotu segregačného koeficientu ~ 0.055 .

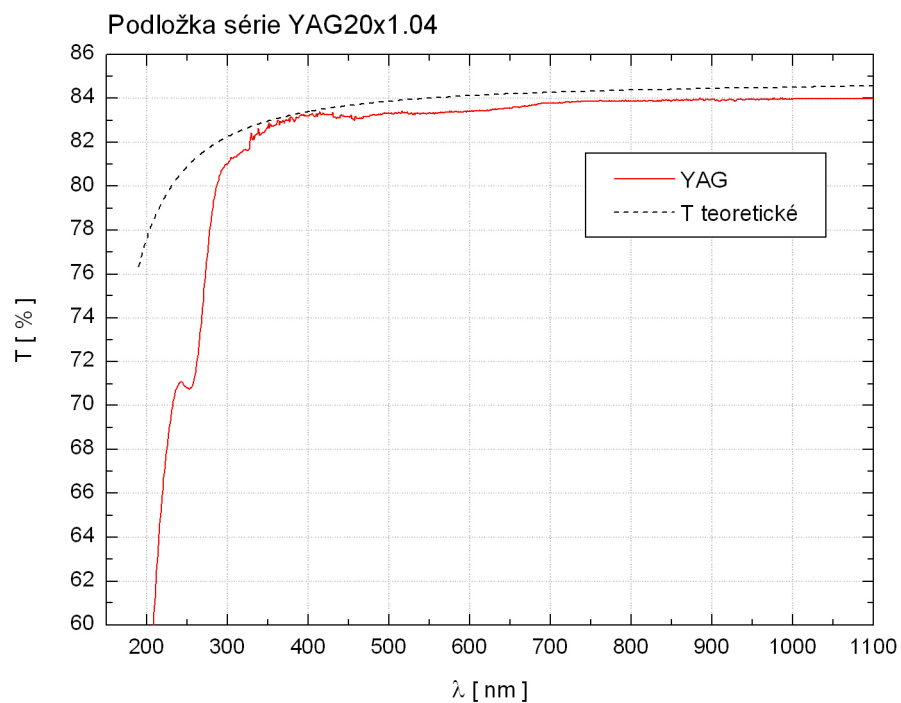
Názov vzorky	Maximum absorpčného píku [nm]	Veľkosť absorpčného píku [cm ⁻¹]	Pr vo vrstve at %
1LBS2	284	18	0.004
1LBS3	284	37	0.008
1LBS4	284	42	0.009
1LBS5	284	45	0.010
1LBS6	284	~45	0.010
1LBS7	280	66	0.014
1LBS8	281	79	0.017
2LBS2	282	18	0.004
2LBS3	282	69	0.015
2LBS4	282	183	0.040

Tabuľka 7.4: Hodnoty koncentrácií Pr³⁺ v epitaxných vrstvách vypočítané pomocou veľkostí absorpčných píkov prislúchajúcich 4f - 5d₁ prechodom.

Všetky použité podložky z monokryštálu LuAG vykazovali prítomnosť farebných centier absorbujúcich v oblasti okolo 230 nm, (obr. 7.4). Táto absorpcia bola pomerne slabá a tvar absorpčných píkov prislúchajúcich iónom Pr³⁺ výrazne neovplyvnila. Naopak, podložky z monokryštálu YAG obsahovali výrazný absorpčný pík spôsobený prítomnosťou farebných centier absorbujúcich v oblasti 250 nm, ktorý spektrálne priebehy absorpcie vrstiev značne ovplyvňoval, (obr. 7.5). V grafoch znázorňujúcich závislosť transmisie T na vlnovej dĺžke je uvedený aj spočítaný teoretický priebeh transmisie T podľa vzťahu $T = (1-R)/(1+R)*100$, kde R je reflexný koeficient získaný z rovnice 6.4 .



Obr. 7.4: Závislosť transmie T na vlnovej dĺžke λ podložiek z monokryštálu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ série LuAGcry1.4.09.



Obr. 7.5: Závislosť transmie T na vlnovej dĺžke λ podložky z monokryštálu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ série YAG20x1.04.

7.1.3 Fotoluminiscencia vzoriek série 1LBS

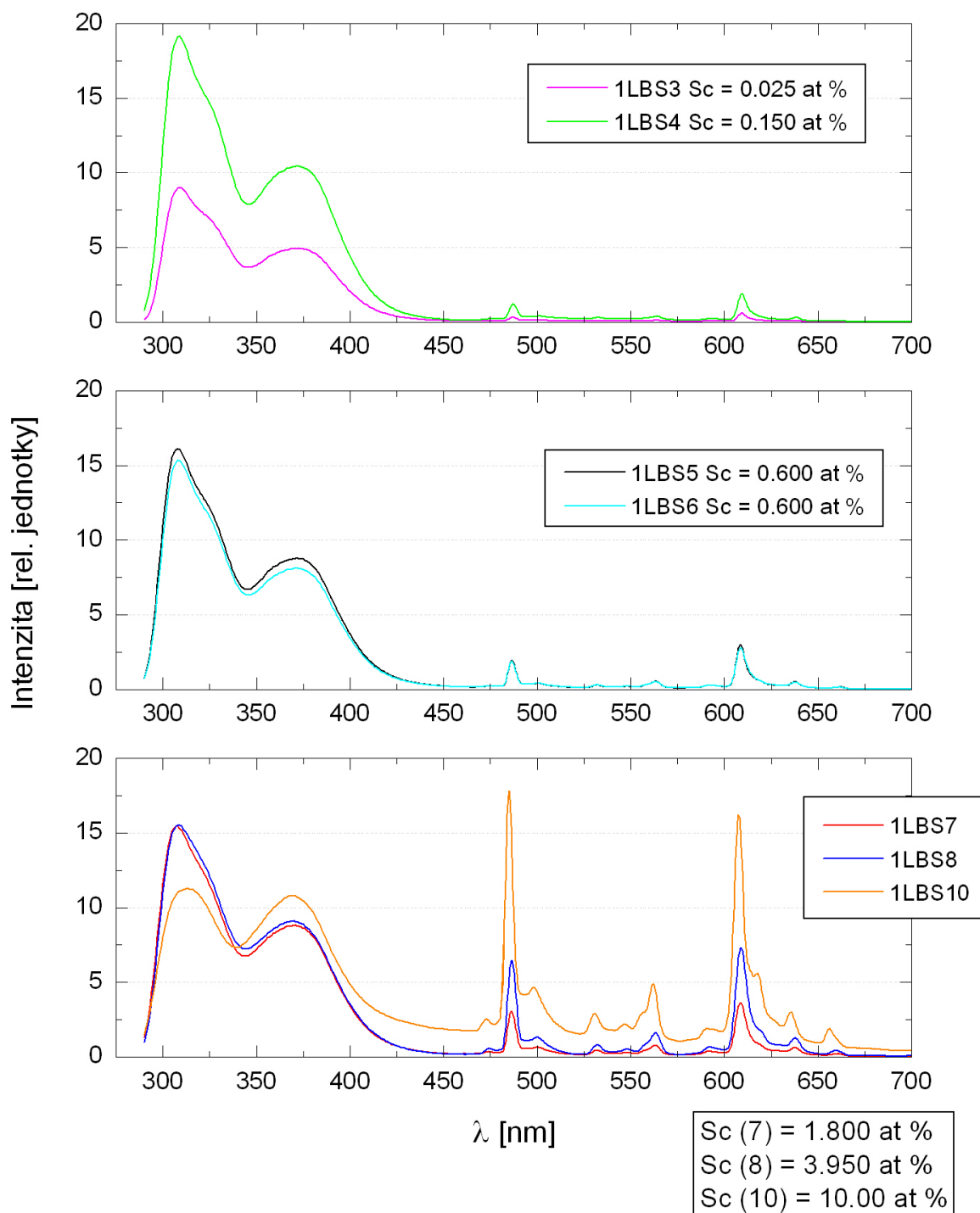
Emisné spektrá

Emisné spektrá skúmaných vzoriek boli odmerané v spektrálnom obore 290 - 700 nm na fluorescenčnom spektrometri, (podkapitola 6.2). Vzhľadom k tomu, že intenzita luminiscencie sa mení v závislosti na natočení vzorky, jej polohe a nastavení veľkosti štrbín, snažili sme sa všetky merania uskutočniť pri rovnakých podmienkach, aby bolo možné získané spektrá čo najlepšie porovnať. Pri každom meraní sme pred vstup do emisného monochromátora vkladali príslušné hranové filtre, ktoré zamedzovali prítomnosť artefaktov vznikajúcich konštrukciou prístroja ako je napr. prítomnosť druhého difrakčného rádu difrakčných mriežok.

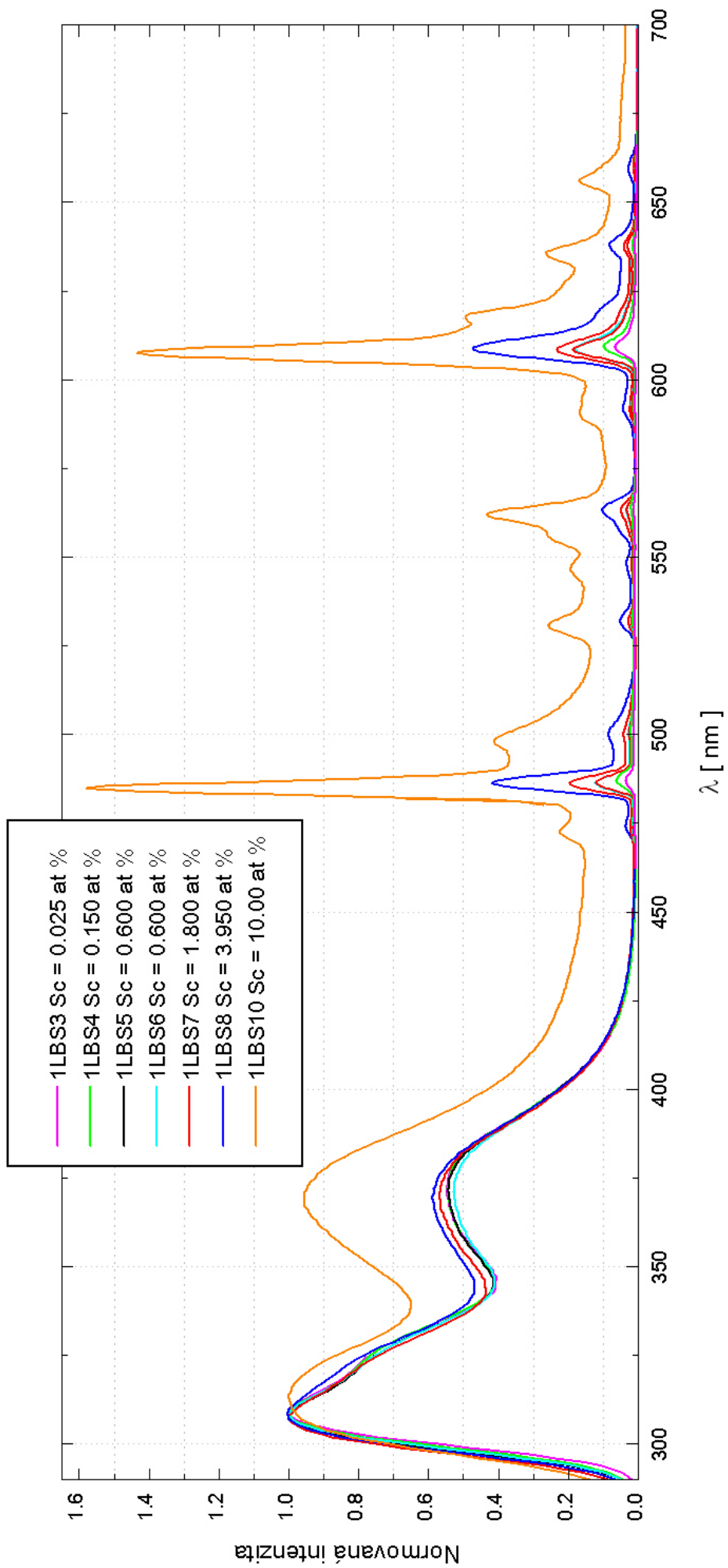
Na obr. 7.6 sú znázornené emisné spektrá série vzoriek 1LBS získané pri excitácii iónov Pr^{3+} vlnovou dĺžkou $\lambda_{ex} = 280$ nm v oblasti dovoleného prechodu. Najprv bola odmeraná časť spektra v intervale od 290 do 550 nm, potom v intervale od 420 do 700 nm, obe spektra boli následne spojené. Aby sme mohli tvar jednotlivých spektier vzájomne lepšie porovnať, nanormovali sme ich, (obr. 7.7). Získané emisné spektrá sa zhodujú v tvare spektrálneho priebehu. V oblasti 290 až 450 nm vykazujú 2 široké emisné pásy odpovedajúce prechodom z 5d stavov do 4f (${}^3\text{H}_J$) multipletu s maximami pri 308 a 370 nm. Vo zvyšnej spektrálnej oblasti 450 až 700 nm môžeme pozorovať úzke píky odpovedajúce zakázaným f - f prechodom iónov Pr^{3+} , z ktorých dva výrazné s maximami pri 485 a 608 nm odpovedajú prechodom z hladín ${}^3\text{P}_0$ a ${}^1\text{D}_2$ do základného stavu.

Keďže v epitaxných vrstvách všetkých vzoriek je prítomné približne rovnaké množstvo prazeodýmu, predpokladáme, že je za vzájomné intenzitné rozdiely jednotlivých spektier zodpovedná prítomnosť rozdielného množstva skandia. Môžeme si všimnúť, že pri zvyšujúcej sa koncentrácii Sc^{3+} v tavenine dochádza k prerozdeleniu intenzít medzi dovolenými a zakázanými prechodmi. Pri nižších koncentráciách (napr. $\text{Sc} = 0.6$ at % pri vzorkách 1LBS5, 6) je intenzita dovolených prechodov pomerne vysoká, zatiaľ čo zakázané prechody sú intenzitne veľmi slabé. Pri postupne sa zvyšujúcej koncentrácii Sc môžeme pozorovať lineárne narastajúcu intenzitu zakázaných f - f prechodov a znižujúcu sa intenzitu dovolených 5d - 4f prechodov. Pri maximálnej použitej koncentrácii $\text{Sc} = 10$ at % (1LBS10) zakázané prechody dosahujú výrazne vysoké hodnoty intenzít v porovnaní s ostatnými vzorkami. V emisnom spektre vzorky 1LBS10 sú maxima píkov odpovedajúce dovoleným prechodom mierne posunuté, čo má za následok práve vysoká koncentrácia skandia. Kvôli vysokému šumu je emisné spektrum tejto vzorky voči ostatným spektrám výrazne posunuté vo vertikálnom smere. Vplyv zmeny koncentrácie Sc^{3+} na polohu maxim píkov odpovedajúcich dovoleným prechodom sa u ostatných vzoriek neprejavil. Stokesov posun medzi emisným a absorpčným spektrom 5d₁ - 4f prechodu je 0.37 eV.

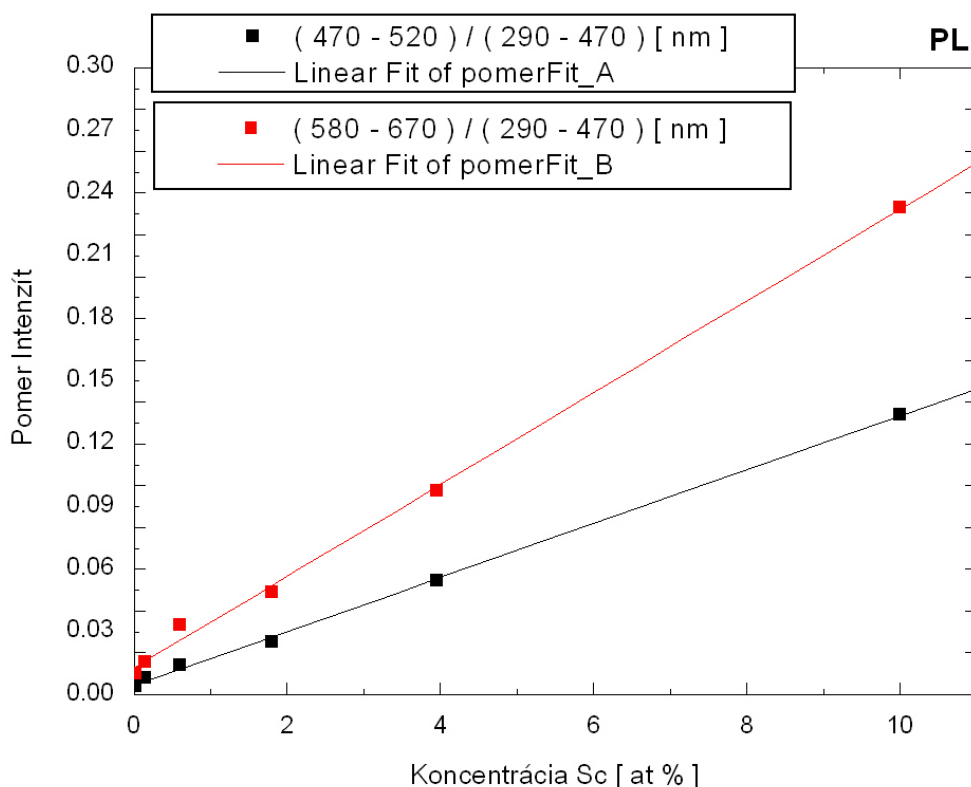
Z emisných spektier sme získali hodnoty integrálnych intenzít v spektrálnych oblastiach 290 - 470 nm, 470 - 520 nm a 580 - 670 nm, ktoré obsahovali dominantné píky pri 308, 485 a 608 nm. Keďže sme sa zaujímali o vzájomné prerozdelenie intenzít medzi zakázanými a dovolenými prechodmi, získané hodnoty sme vzájomne podelili. Na obr. 7.8 je znázornená závislosť pomeru integrálnych intenzít zakázaných a dovolených prechodov na koncentrácii Sc^{3+} v tavenine. Zistili sme, že táto závislosť je lineárna a jednotlivé body sme preložili priamkou.



Obr. 7.6: Emisné spektrá získané pri excitácii vlnovou dĺžkou $\lambda_{ex} = 280$ nm série vzoriek 1LBS, ktoré obsahovali konštantné množstvo koncentrácie Pr = 0.165 at % v tavenine a postupne sa zvyšujúce množstvo koncentrácie Sc³⁺.



Obr. 7.7: Normované emisné spektrá získané pri excitácii vlnovou dĺžkou $\lambda_{ex} = 280$ nm série vzoriek 1LBS, ktoré obsahovali konštantné množstvo koncentrácie Pr = 0.165 at % v tavenine a postupne sa zvyšujúce množstvo koncentrácie Sc³⁺.

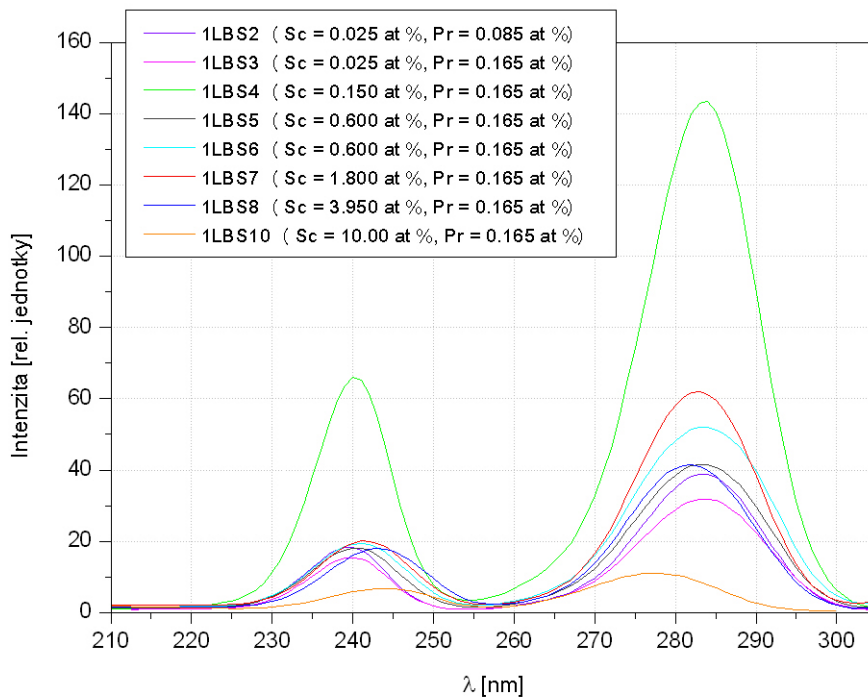


Obr. 7.8: Závislosť pomeru integrálnych intenzít zakázaných a dovolených prechodov fotoluminiscencie na relatívnej koncentrácii Sc v tavenine. Bodmi je preložená lineárna závislosť.

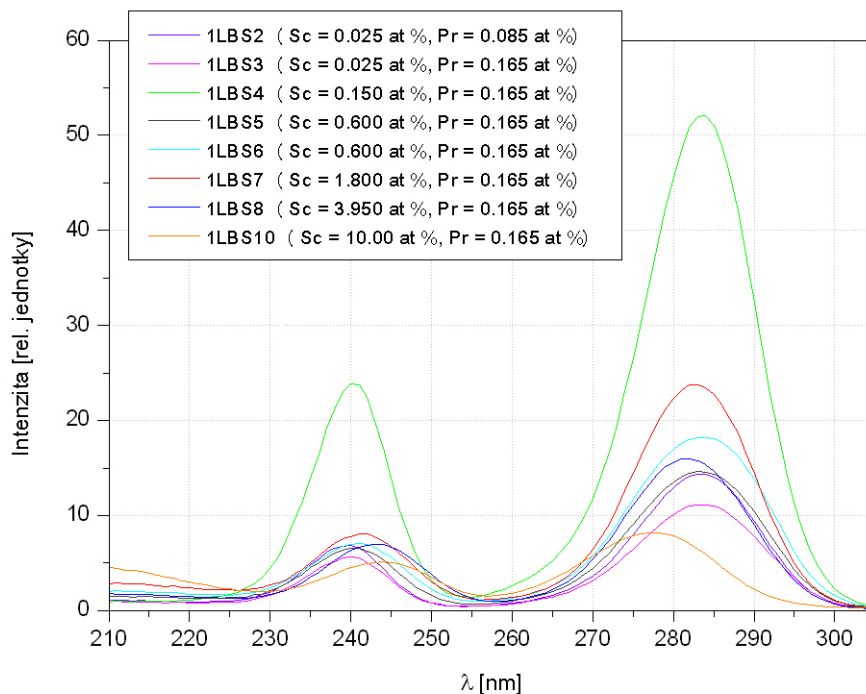
Excitačné spektrá

Boli odmerané excitačné spektrá série vzoriek 1LBS pri emisných vlnových dĺžkach $\lambda_{em} = 310, 370, 485$ a 608 nm vid. obr. 7.9, 7.10, 7.11 a 7.12. Všetky priebehy excitačných spektier korešpondujú s priebehmi absorpčných spektier, tj. vykazujú píky s maximami približne v oblastiach 241 a 284 nm.

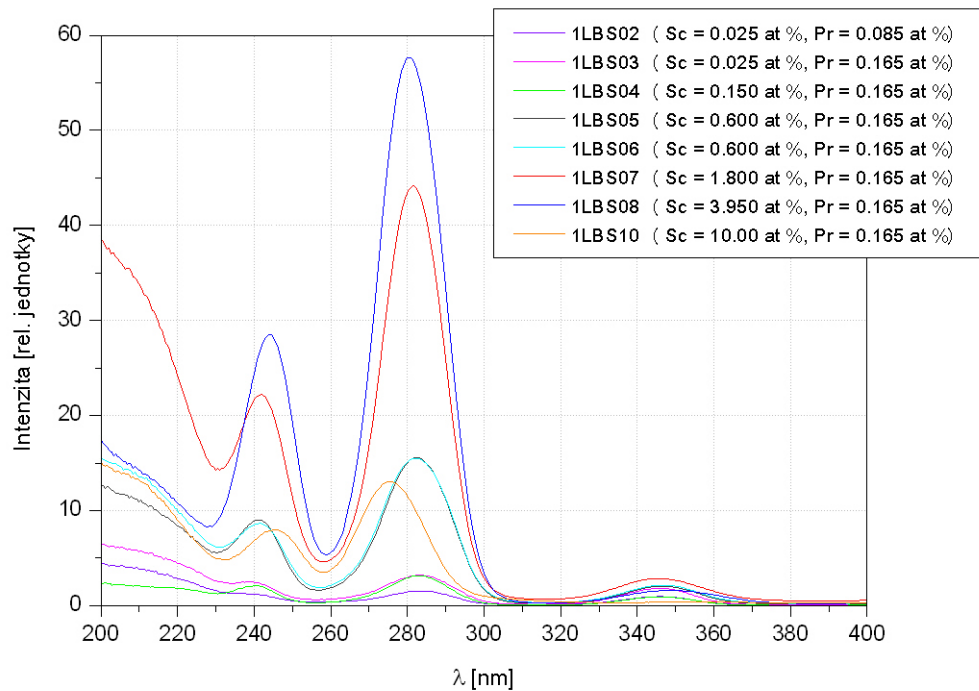
V excitačných spektrách s emisnými vlnovými dĺžkami $\lambda_{em} = 310$ a 370 nm, ktoré odpovedajú dovoleným $5d - 4f$ prechodom pozorujeme, že vzorky sú podľa dosiahnutých intenzít zoradené v rovnakom poradí, ako v emisnom spektre v spektrálnej oblasti 290 - 450 nm. Rovnaká zhoda v poradí dosiahnutých intenzít medzi excitačným a emisným spektrom sa očakáva aj v prípade excitačných spektier pri emisných vlnových dĺžkach $\lambda_{em} = 485$ a 608 nm. Zistili sme zhodu až na vzorku 1LBS10, ktorá očakávaný priebeh nespĺňa v žiadnom excitačnom spektre. Táto skutočnosť je spôsobená pravdepodobne tým, že vzorka bola matná v dôsledku vzniku iných fáz pri jej príprave.



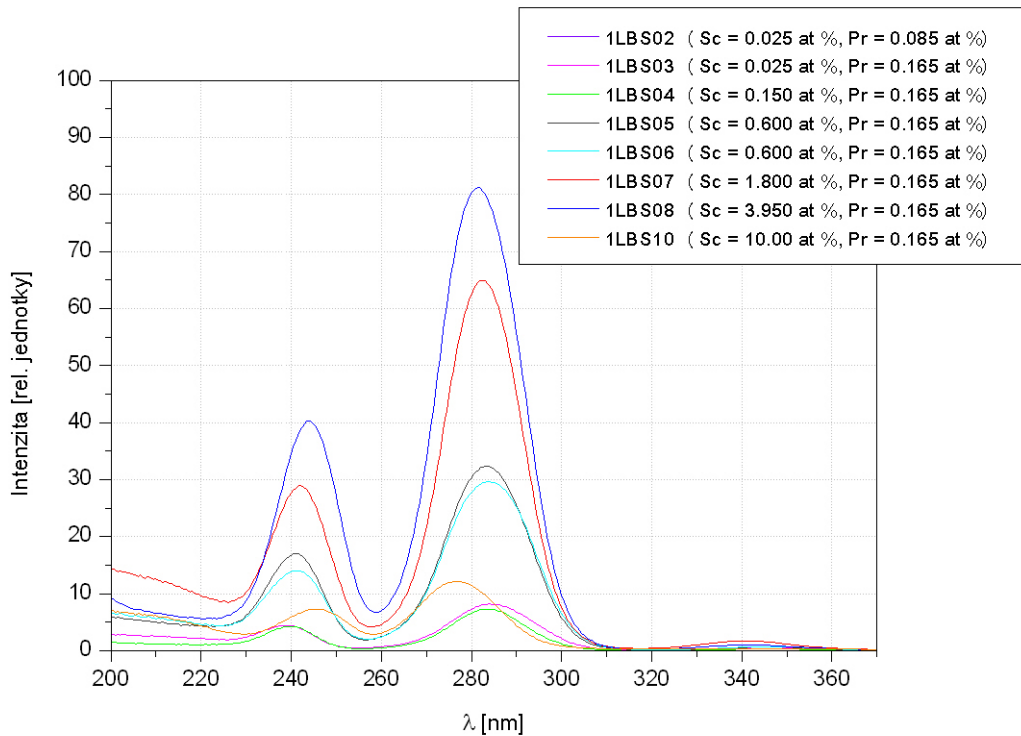
Obr. 7.9: Excitačné spektrum pri emisii $\lambda_{em} = 310$ nm série vzoriek 1LBS. Relatívne koncentrácie prímiesí Sc^{3+} a Pr^{3+} v tavenine sú uvedené pri jednotlivých vzorkách.



Obr. 7.10: Excitačné spektrum pri emisii $\lambda_{em} = 370$ nm série vzoriek 1LBS. Relatívne koncentrácie prímiesí Sc^{3+} a Pr^{3+} v tavenine sú uvedené pri jednotlivých vzorkách.



Obr. 7.11: Excitačné spektrum pri emisii $\lambda_{em} = 485$ nm série vzoriek 1LBS. Relatívne koncentrácie prímiesi Sc^{3+} a Pr^{3+} v tavenine sú uvedené pri jednotlivých vzorkách.



Obr. 7.12: Excitačné spektrum pri emisii $\lambda_{em} = 608$ nm série vzoriek 1LBS. Relatívne koncentrácie prímiesi Sc^{3+} a Pr^{3+} v tavenine sú uvedené pri jednotlivých vzorkách.

7.1.4 Rádioluminiscencia vzoriek série 1LBS

Rádioluminiscencia série vzoriek 1LBS (obr. 7.13) bola odmeraná pri excitácii rentgénovým žiarením, (10kV, 50 mA) v spektrálnej oblasti 200 - 670 nm vo Fyzikálnom ústave AV ČR. Normované rádioluminiscenčné spektrum je zobrazené na obr. 7.14. Pre porovnanie je v oboch grafoch uvedené aj spektrum monokryštálu BGO ($\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$).

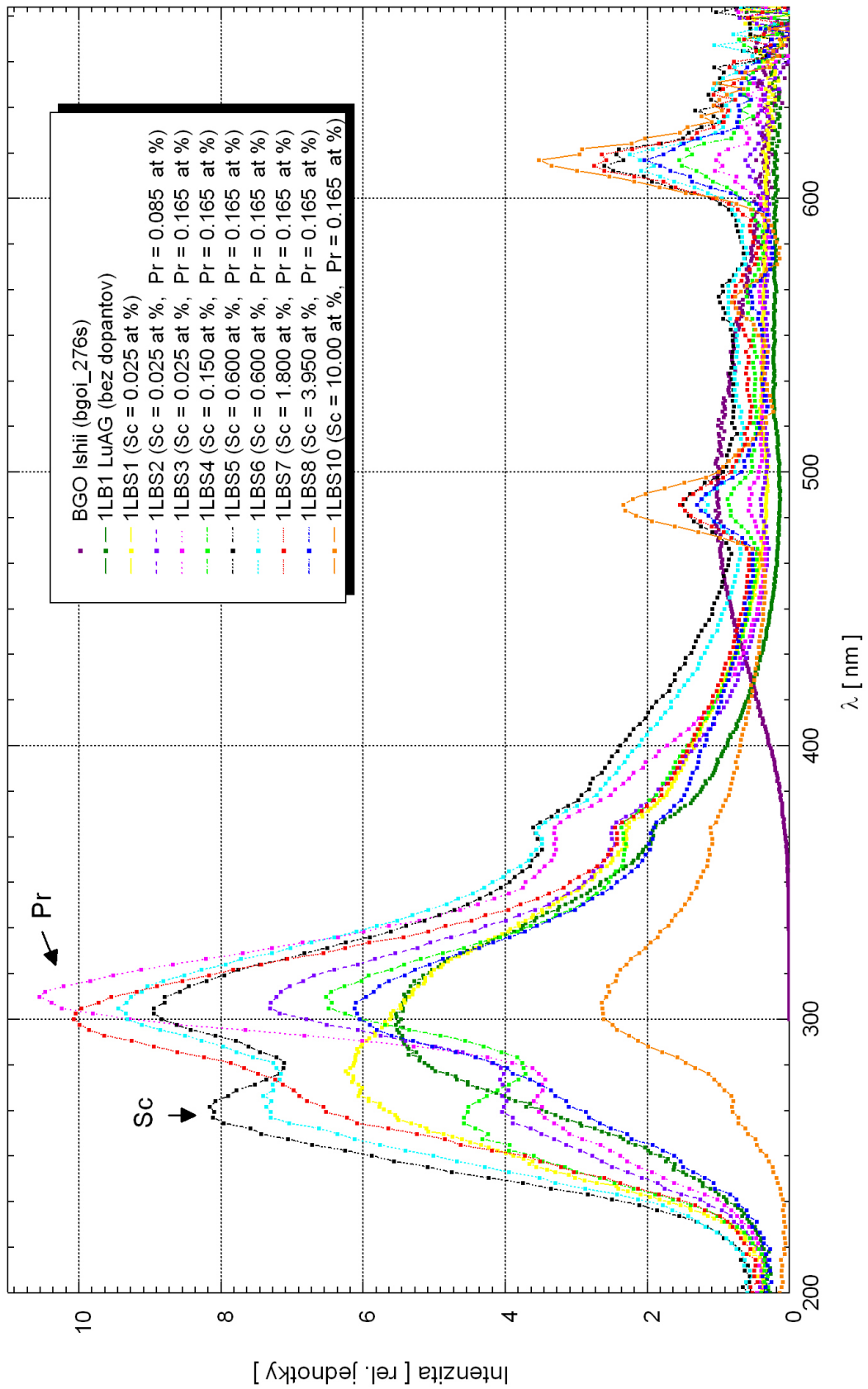
V danom RL spektre môžeme narozdiel od PL pozorovať emisný pík pochádzajúci od Sc^{3+} približne pri 265 nm, ktorého poloha sa pri zvyšujúcej sa koncentrácii Sc posúva smerom k väčším vlnovým dĺžkam. Prítomnosť Pr zodpovedá za píky s maximami približne pri 308 a 370 nm, ktoré odpovedajú dovoleným 5d - 4f prechodom. Ďalšie pozorované emisné píky vo zvyšnej časti spektra prislúchajú zakázaným f - f prechodom iónov Pr^{3+} .

V spektrálnej oblasti dovolených prechodov (290 - 470 nm) sa RL líši od PL tvarom spektrálnych kriviek. Emisný pík s maximom pri 370 nm je v PL výrazný, pričom v RL je pomerne nepatrný, ale pozorovateľný. Obe spektrá vykazujú dominantný pík pri 308 nm, ktorý je v RL deformovaný emisným píkom pochádzajúcim od skandia. Pri zmene koncentrácie Sc tento pík rastie, prípadne zaniká, a tak mení tvar emisného píku pochádzajúceho od Pr. Polohy maxim emisných píkov pochádzajúcich od Pr sa v oboch spektrách zhodujú.

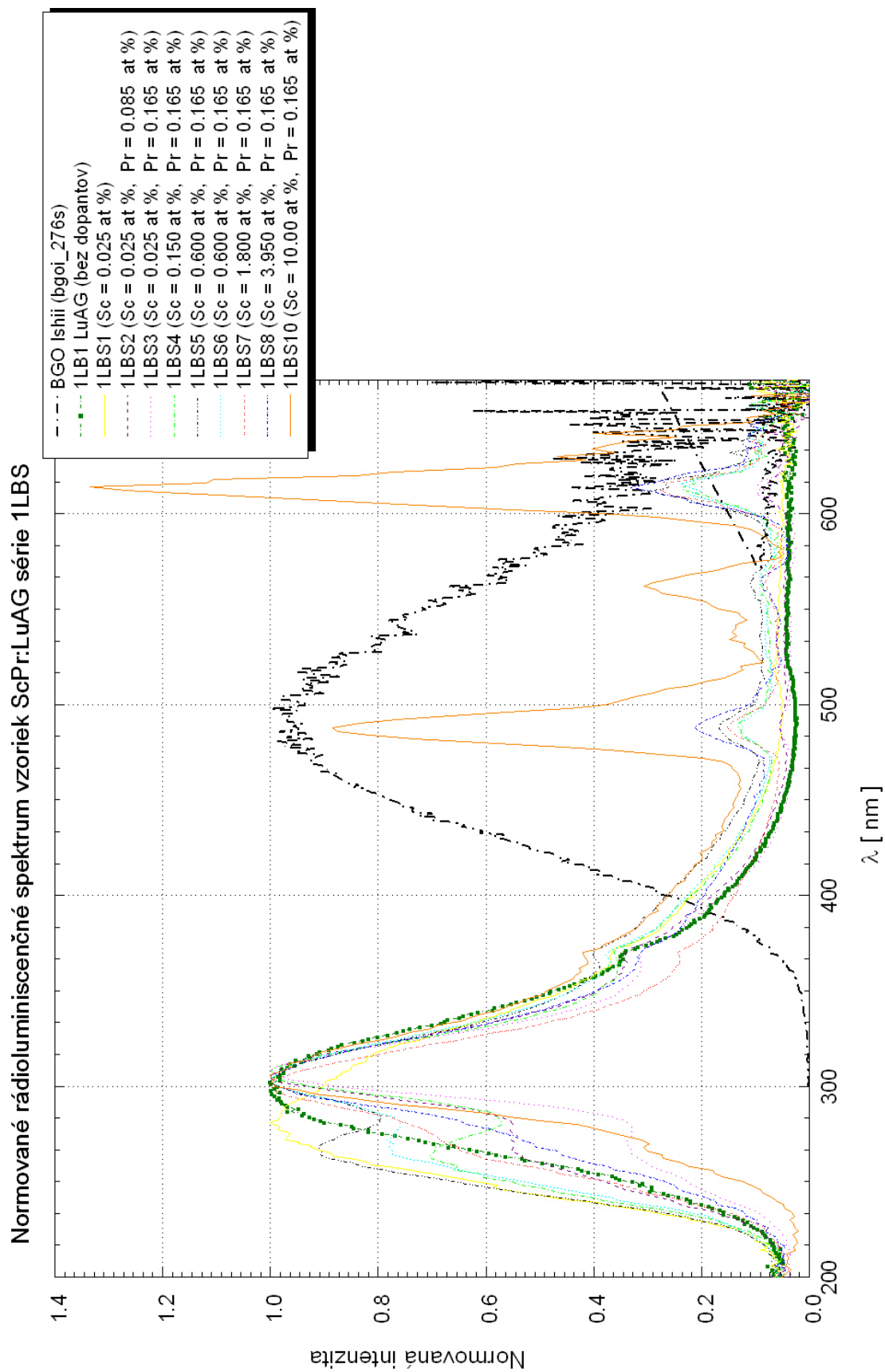
Pozorovali sme, že zmena koncentrácie Sc ovplyvňuje intenzitu aj spektrálny priebeh jednotlivých kriviek. Napríklad pri vzorkách 1LBS5, 6 a 7 je vidieť ako sa intenzita píku pri 308 nm (Pr^{3+}) postupne zvyšuje pri zvyšujúcej sa koncentrácii Sc a zároveň intenzita píku pri 265 nm (Sc^{3+}) postupne klesá. Vďaka tomuto javu sa môžeme domnievať, že skutočne dochádza k prenosu energie od iónov Sc^{3+} k iónom Pr^{3+} . Po prekročení koncentrácie Sc^{3+} v tavenine nad 3.95 at % pri vzorke 1LBS8 sa intenzita oboch píkov pochádzajúcich od prazeodýmu aj skandia rapídne zmenšila, pravdepodobne v dôsledku koncentračného zhasínania rádioluminiscencie. Príprava epitaxnej vzorky s vysokým obsahom Sc v tavenine je pomerne náročná, a preto zníženie intenzity emisie vzorky 1LBS10 pripisujeme viac štruktúrnym nedokonalostiam, ktoré vznikli v dôsledku vzniku iných fáz pri pestovaní, než prípadnému koncentračnému zhasínaniu.

Pri vzorkách 1LBS5 - 7 môžeme okrem zvyšujúcej sa intenzity pozorovať aj zvyšovanie integrálnej intenzity dovolených prechodov Pr^{3+} . Naopak, pri jej znižovaní dochádza k zvýšeniu intenzity zakázaných f - f prechodov, podobne ako aj v prípade fotoluminiscencie. Obdobne ako pri PL emisných spektrách sme spočítali pomer integrálnych intenzít medzi zakázanými a dovolenými prechodmi. Závislosť získaného pomeru na koncentrácii skandia prítomného v tavenine je zobrazená na obr. 7.8, bodmi je pre názornosť preložený polynóm tretieho stupňa. V prípade PL získané hodnoty integrálnych intenzít pochádzali iba od Pr, zatiaľ čo v RL v oblasti dovolených prechodov je v integrálnej intenzite zahrnutý aj príspevok pochádzajúci od Sc, ktorý spočiatku rastie s postupne sa zvyšujúcou koncentraciou Sc, ale neskôr sa znižuje v dôsledku prelievania energie medzi Sc a Pr. Práve kvôli tejto skutočnosti nie je získaná závislosť lineárna ako v prípade fotoluminiscencie.

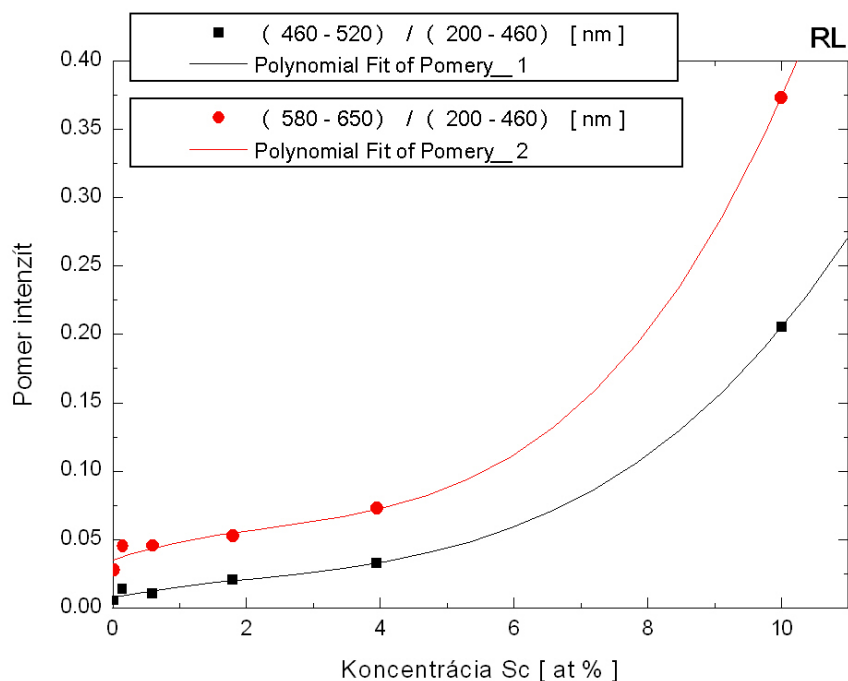
Rádioluminiscenčné spektrum vzoriek ScPr:LuAG série 1LBS



Obr. 7.13: Graf rádioluminiscencie série vzoriek 1LBS.



Obr. 7.14: Normované rádioluminiscenčné spektrum série vzoriek 1LBS.



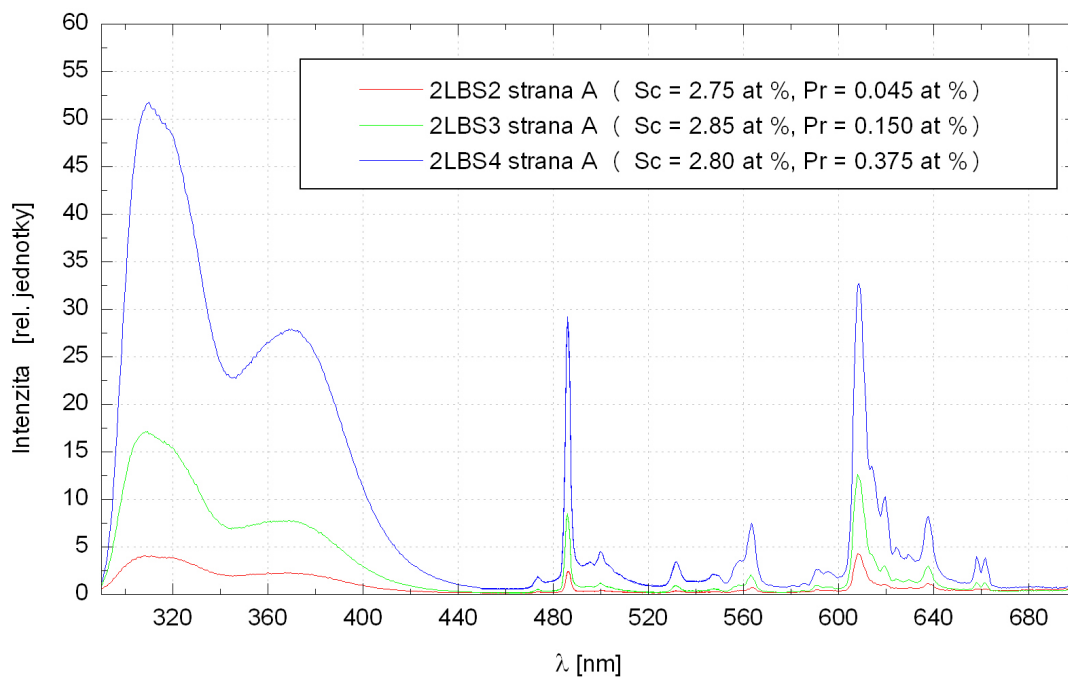
Obr. 7.15: Závislosť pomeru integrálnych intenzít zakázaných a dovolených prechodov rádioluminiscenčného spektra na relatívnej koncentrácii Sc v tavenine. Bodmi je preložený polynóm tretieho stupňa.

7.1.5 Fotoluminiscencia vzoriek série 2LBS

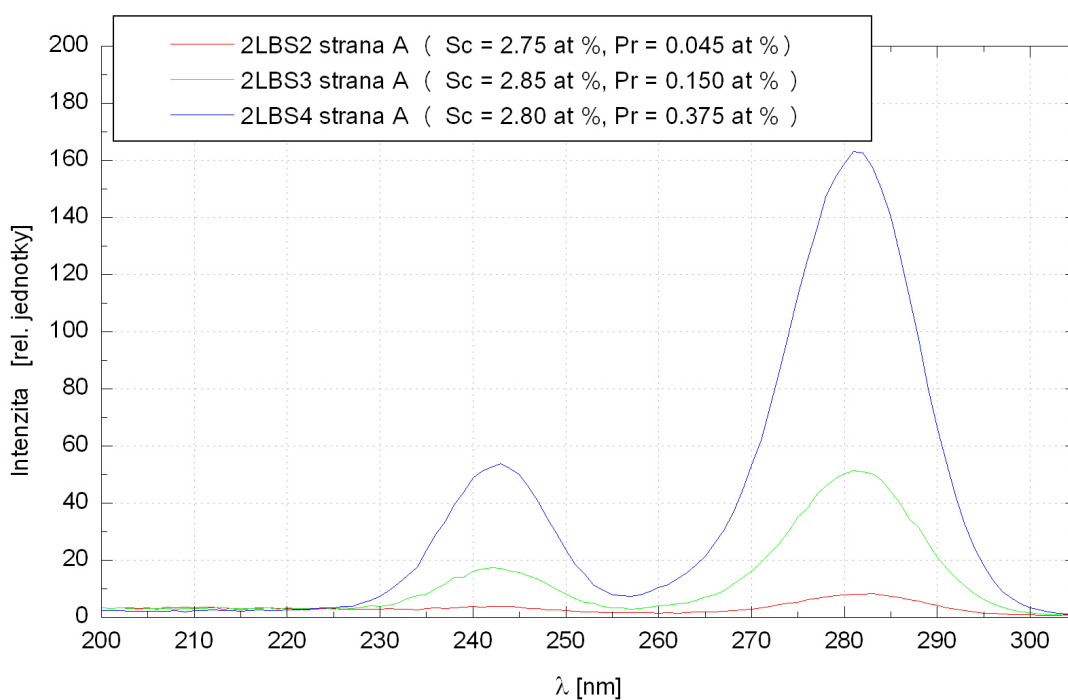
Emisné a excitačné spektrá

Emisné spektum série vzoriek 2LBS získané pri excitácii iónov Pr^{3+} vlnovou dĺžkou $\lambda_{ex} = 282 \text{ nm}$ je zobrazené na obr. 7.16. Tieto vzorky sa od predošlej série líšia spôsobom dotácie dopantov. Koncentrácia Sc^{3+} bola v tavenine udržiavaná na približne rovnakej hodnote (2.80 at %), zatiaľ čo koncentrácia Pr^{3+} bola postupne zvyšovaná od 0.045 - 0.375 at %. Rovnako ako v predošlej sérii aj tieto spektrá vykazujú široké emisné pásy odpovedajúce dovoleným 5d - 4f prechodom v oblasti 300 - 450 nm a úzke emisné píky odpovedajúce zakázaným f - f prechodom vo zvyšnej časti spektra (450 - 700 nm). V emisnom spektre pozorujeme, že pri postupne sa zvyšujúcej koncentrácii Pr^{3+} narastá aj intenzita spektier prislúchajúca jednotlivým vzorkám. Keďže množstvo skandia v epitaxných vrstvách je približne rovnaké, dané spektrá nevykazujú žiadne zmeny pri porovnaní intenzít zakázaných a dovolených prechodov ako sme to pozorovali v emisnom spektre vzoriek prvej série.

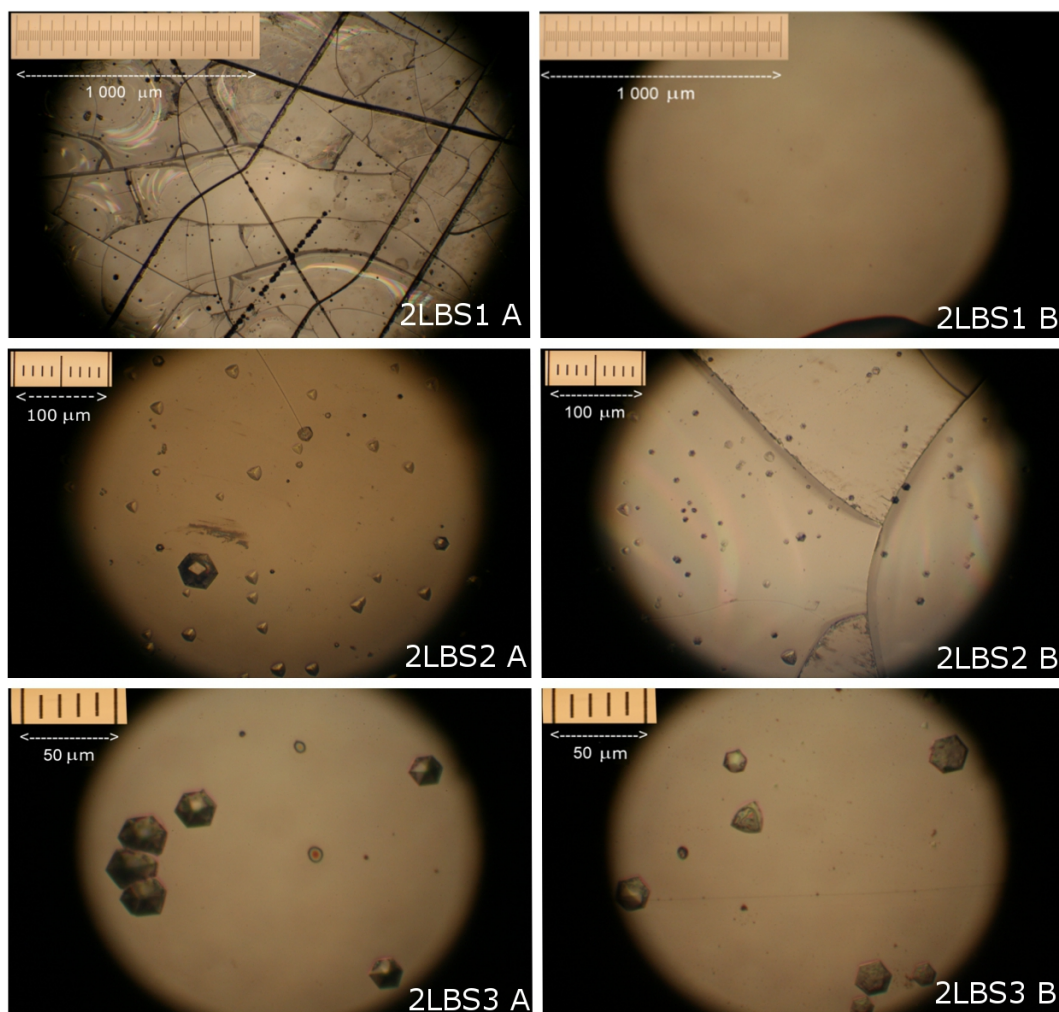
Excitačné spektrá pri emisnej vlnovej dĺžke $\lambda_{em} = 310 \text{ nm}$ sú zobrazené na obr. 7.17. Ich priebehy korešpondujú s priebehmi absorpčných spektier vzoriek druhej série. Pri porovnaní emisných a excitačných spektier pozorujeme zhodu v poradí dosiahnutých intenzít jednotlivých vzoriek.



Obr. 7.16: Emisné spektrá pri exitačnej vlnovej dĺžke $\lambda_{ex} = 282$ nm série vzoriek 2LBS, ktorých epitaxné vrstvy boli vypestované pri približne rovnakej koncentrácii Sc^{3+} v tavnine, pričom koncentrácií Pr^{3+} bola u jednotlivých vzoriek postupne zvyšovaná.



Obr. 7.17: Excitačné spektrá pri emisnej vlnovej dĺžke $\lambda_{em} = 310$ nm série vzoriek 2LBS.



Obr. 7.18: Snímky epitaxných vrstiev vzoriek 2LBS1, 2 a 3 zo strán A a B získané pod optickým mikroskopom.

Každá vzorka vykazovala podstatne rozdielnu kvalitu povrchu vrchnej a spodnej časti, a preto boli jednotlivé strany označené ako strana A a strana B. Keďže kvalita povrchu tvar emisných spektier nijako neovplyvňuje, bolo vynesené iba spektrum odpovedajúce stranám A. Na obr. 7.18 sú znázornené snímky povrchov vzoriek 2LBS1, 2 a 3, ktoré boli získané pod optickým mikroskopom. Pre predstavu o zväčšení je na každej snímke zobrazená aj príslušná mierka.

Na snímkach vzoriek 2LBS1 (strana A) a 2LBS2 (strana B) sú viditeľné praskliny, ktoré vznikli v dôsledku veľkého rozdielu mriežkových konštánt epitaxnej vrstvy a podložky. Vzorka 2LBS1 obsahovala epitaxnú vrstvu iba z jednej strany, z druhej strany bola vrstva zbrúsená, a tak snímka 2LBS1 (strana B) predstavuje substrát. Na snímkach vzoriek 2LBS2 (A), 2LBS3 (A) a 2LBS3 (B) môžeme pozorovať tzv. pity, teda štruktúrne poruchy granátovej kryštalickej mriežky, ktoré vznikli pri pestovaní.

7.1.6 Rádioluminiscencia vzoriek série 2LBS

Rádioluminiscencia vzoriek série 2LBS zobrazená na obr. 7.19 bola odmeraná pri rovnakých podmienkach ako pri predošlej sérii vzoriek 1LBS. Normované rádioluminiscenčné spektrum je zobrazené na obr. 7.20.

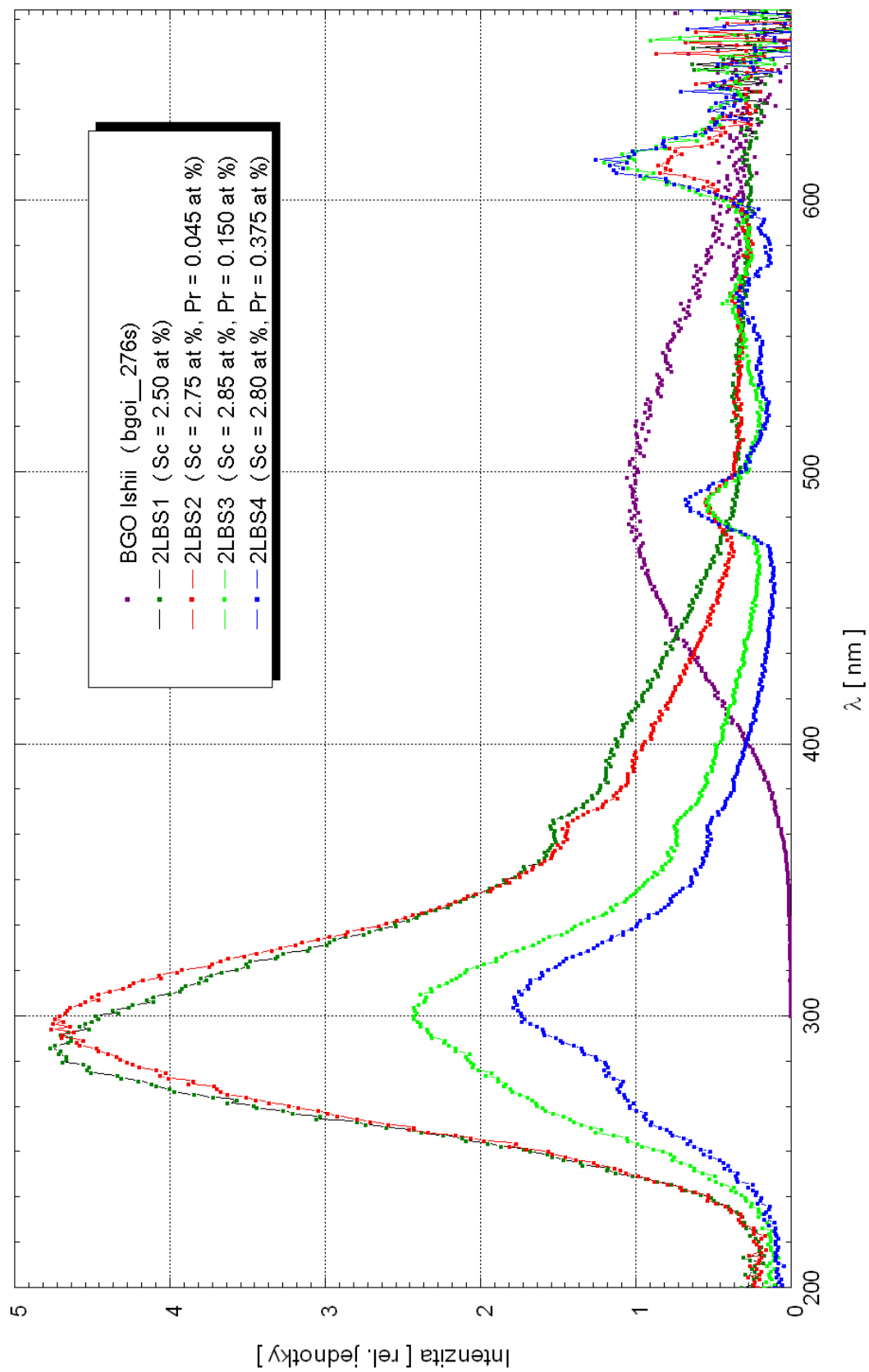
Pri skúmaní RL spektier vzoriek série 1LBS sme pri niektorých vzorkách pozorovali, že pri postupnom zvyšovaní koncentrácie Sc narastá aj intenzita píku odpovedajúca 5d - 4f dovoleným prechodom Pr^{3+} s maximom pri 308 nm. Zlom nastal medzi vzorkou 1LBS7 a 8, kedy intenzita rapidne poklesla. Keďže vzorka 1LBS7 obsahovala približne 2 at % Sc a vzorka 1LBS8 obsahovala približne 4 at %, množstvo koncentrácie skandia pre vzorky 2LBS sme zvolili v strede zmieňovaného intervalu tj. približne 2.8 at %.

V diskutovanom rádioluminiscenčnom spektre je vidieť, že vzorka 2LBS2 dosahuje vysokú hodnotu intenzity v oblasti dovoleného prechodu Pr^{3+} , zatiaľ čo emisný pík príslúchajúci Sc v spektre nie je samostatne pozorovateľný. V oblasti dovolených prechodov je RL spektrum pretiahnuté až k 240 nm, zatiaľ čo PL spektrum končí pri 290 nm. Z toho usudzujeme, že v emisnom píku RL spektra v oblasti dovolených prechodov je zahrnutý príspevok ako Pr, tak aj Sc. Pri tak vysokej koncentrácii Sc (2.8 at %) je maximum emisného píku posunuté smerom k väčším vlnovým dĺžkam a dosahuje maximum približne pri 280 nm. Pravdepodobne je koncentrácia oboch dopantov tak vysoká, že už nie je možné emisné píky pochádzajúce od Sc a Pr samostane pozorovať.

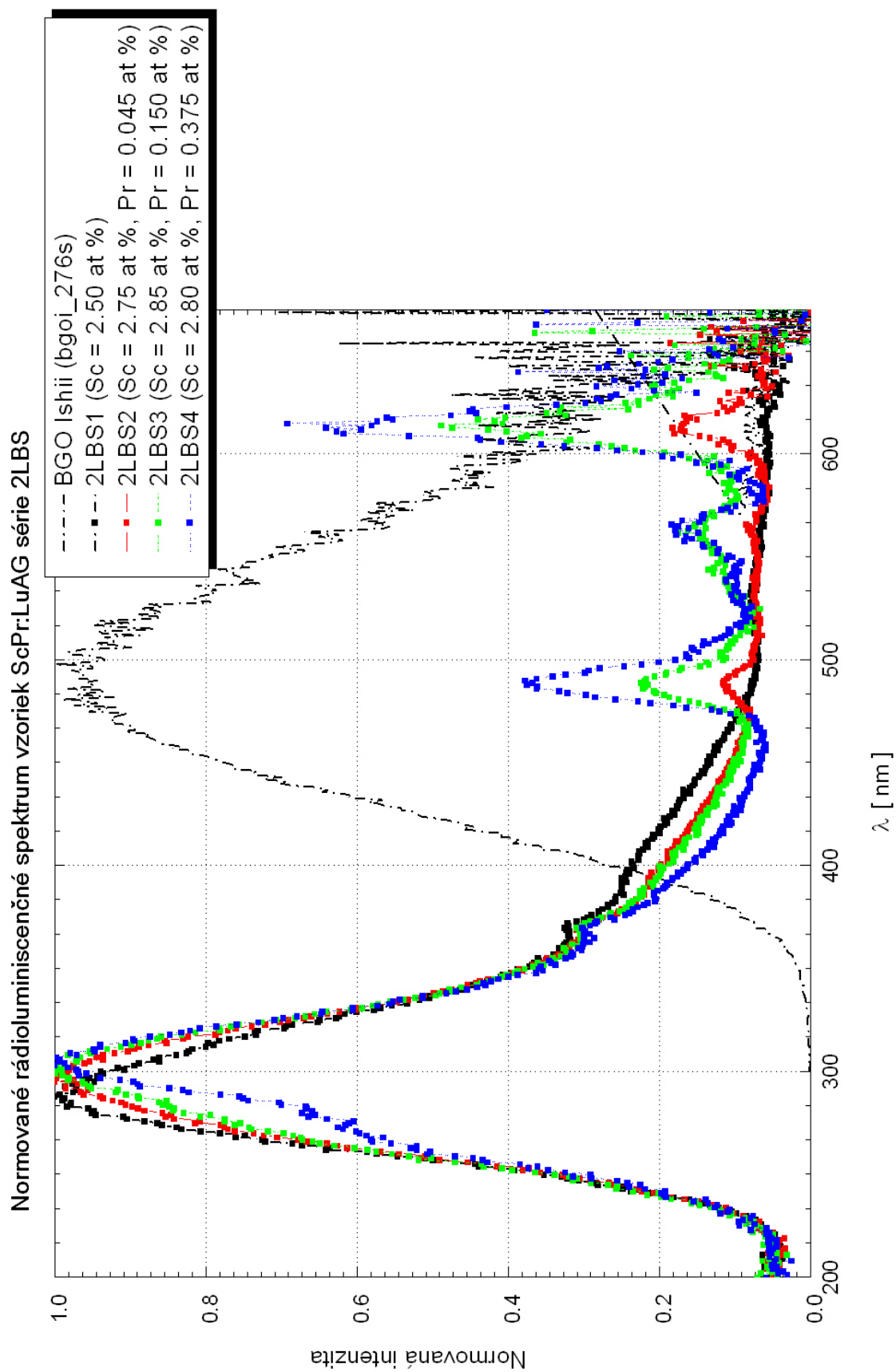
V oblasti dovolených prechodov je RL spektrum pretiahnuté až k 240 nm, zatiaľ čo PL spektrum končí pri 290 nm. Z toho usudzujeme, že v emisnom píku RL spektra v oblasti dovolených prechodov je zahrnutý príspevok ako Pr, tak aj Sc.

Ďalšie vzorky obsahujúce vyššie hodnoty koncentrácií Pr^{3+} v tavenine už vykazujú rapidne zníženie rádioluminiscencie dovolených prechodov, pričom emisný pík pochádzajúci od Sc sa mierne prejavil. Vo fotoluminiscenčnom spektre zníženie intenzity nepozorujeme, práve naopak, pri zvýšenej koncentrácii Pr intenzita emisných píkov narastá. Toto zníženie intenzity v RL spektre nastáva pravdepodobne v dôsledku vysokej koncentrácie dopantov, čo spôsobuje koncentračné zhasínanie rádioluminiscencie.

Rádioluminiscenčné spektrum vzoriek ScPr:LuAG série 2LBS



Obr. 7.19: Graf rádioluminiscencie série vzoriek 2LBS.



Obr. 7.20: Normované rádioluminiscenčné spektrum série vzoriek 2LBS..

7.2 Optické vlastnosti tenkých epitaxných vrstiev Eu:LuAG

Ďalším skúmaným materiálom boli epitaxné vrstvy dopované trojmocnými iónmi Eu^{3+} . V tabuľke 7.5 sú uvedené základné charakteristiky všetkých vzoriek ako hrúbka vrstvy a podložky, jej typ, teplota pri pestovaní a koncentrácia dopantu v tavenine. Použité podložky boli zhotovené z monokryštálu LuAG, ktoré podobne ako v prípade série 1LBS vykazovali farebné centrá v oblasti 280 nm, (obr. 7.23). Koncentrácia Eu bola u vzoriek 1LE1 až 1LE4 postupne zvyšovaná. Posledné 3 vzorky obsahujú konštantné hodnoty koncentrácie dopantu v tavenine, ale teploty rastu sa výraznejšie líšia. Tieto rozdielne teploty pri pestovaní ovplyvňovali množstvo dopantu v epitaxnej vrstve. Kvôli požiadavke kvalitných epitaxných vrstiev bola použitá tavenina z PbO, ktorej vlastnosti sú uvedené v podkapitole 5.3. Výber tejto taveniny je vhodný aj z praktického hľadiska, pretože prípadná absorpcia Pb v oblasti 260 nm neovplyvňuje absorpciu, prip. emisiu Eu.

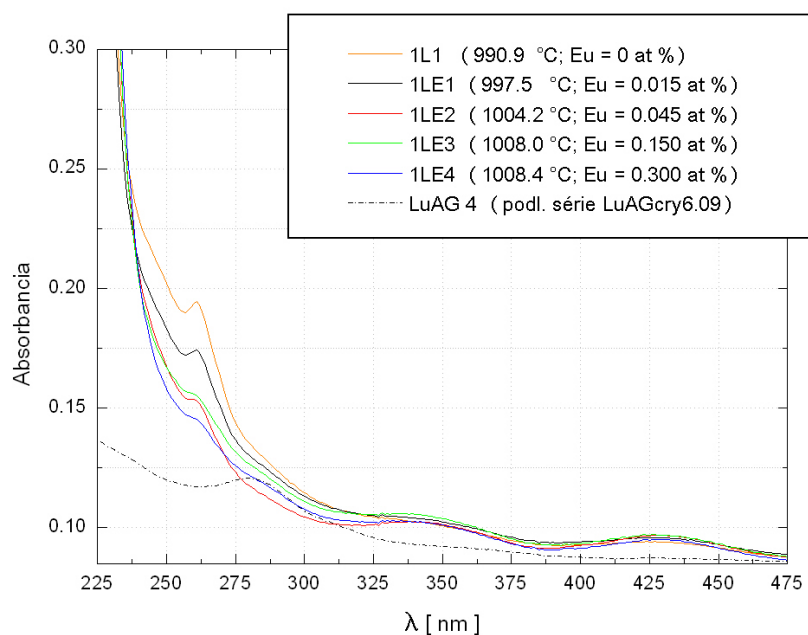
Názov vzorky	Hrúbka 1 vrstvy [μm]	Typ podložky	Hrúbka podložky [μm]	Teplota rastu [$^{\circ}\text{C}$]	Eu v tavenine [at %]
1L1	17.7	LuAG 1	528	990.9	-
1LE 1	17.1	LuAG 2	533	997.5	0.015
1LE 2	16.0	LuAG 3	521	1004.2	0.045
1LE 3	11.7	LuAG 4	526	1008.0	0.150
1LE 4	11.1	LuAG 5	526	1008.4	0.300
1LE52	7.4	LuAG 7	520	994.0	0.570
1LE53	11.4	LuAG 8	531	982.4	0.570
1LE54	7.0	LuAG 9	527	1004.0	0.570

Tabuľka 7.5: Charakteristika vzoriek s epitaxnými vrstvami pripravenými metódou LPE z taveniny PbO, ktoré sú dopované trojmocnými iónmi Eu^{3+} . Monokryštalické podložky patria sérii LuAGcrys6.09.

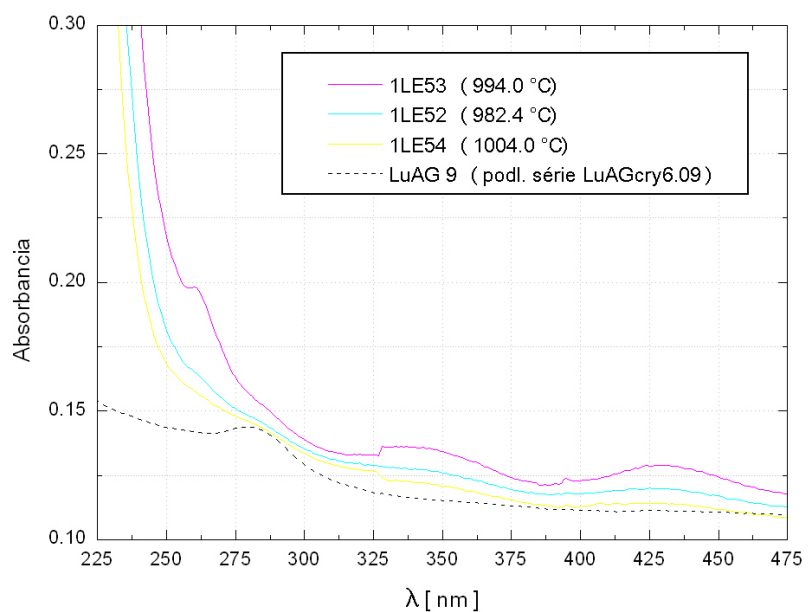
7.2.1 Absorpčné spektrá

Na obr. 7.21 je znázorná závislosť absorpcie A na vlnovej dĺžke λ dopadajúceho žiarenia vzoriek 1L1, 1LE1 až 1LE4 ako aj podložky LuAG 4. V danom absorpčnom spektre sme nepozorovali absorpciu zákázaných $f-f$ prechodov v oblasti 600 - 710 nm, kvôli nízkej koncentrácii Eu^{3+} a malej hrúbke epitaxných vrstiev (7 - 18 μm). Absorpcia dovolených $4f-5d$ prechodov taktiež nie je pozorovaná, pretože dovolené prechody nástávajú hlboko pod 250 nm. Absorpčný pík v oblasti 260 nm pochádza od olova a absorpcia v oblastiach 340 a 430 nm pochádza pravdepodobne od podložky. Podložky, na ktorých boli vypestované skúmané epitaxné vrstvy, vykazujú výraznú absorpciu pri 280 nm a menej výrazné ťažšie pozorovateľné absorpčné píky pri 340 a 430 nm, (obr. 7.23).

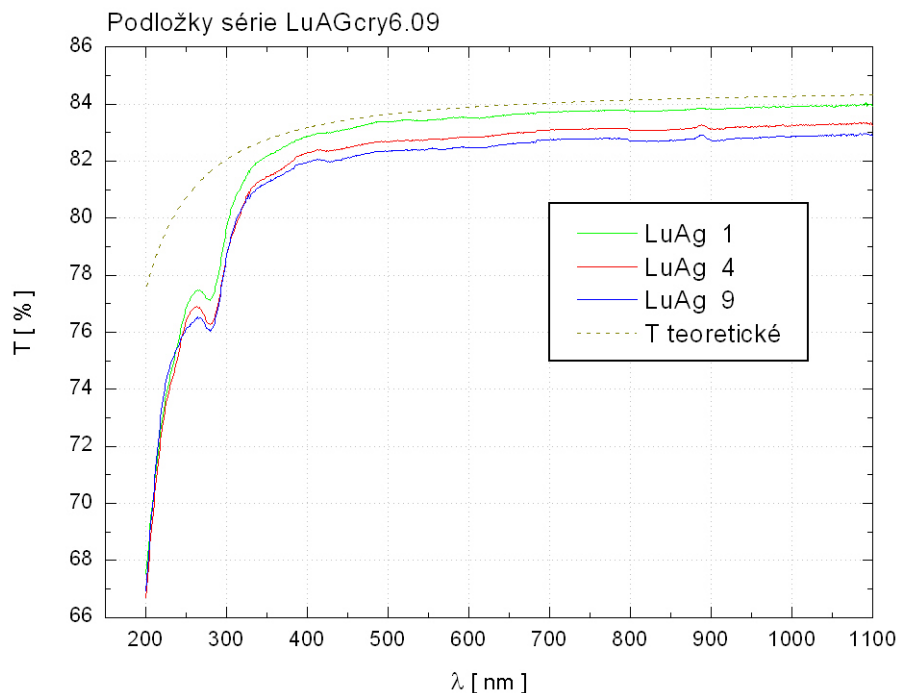
Obr. 7.22 znázorňuje závislosť absorpcie na vlnovej dĺžke ďalších troch vzoriek, ktoré boli pripravené pri rovnakej koncentrácii Eu (0.57 at %) v tavenine, ale teploty pestovania sa výrazne líšia. Priebeh absorpčných spektier je obdobný ako pri predchádzajúcich vzorkách. Skok spektier v oblasti 326 nm vzoriek 1LE53 a 4 pochádza od aparatúry. Vzorky sú v oboch grafoch zobrazené vzostupne podľa zvyšujúcej sa teploty pri pestovaní.



Obr. 7.21: Závislosť absorbanie na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia epitaxných vrstiev dopovaných Eu^{3+} vzoriek 1L1, 1LE1 až 1LE4 a podložky LuAG 4. Epitaxné vrstvy boli pripravené metódou LPE z taveniny PbO pri postupne sa zvyšujúcej koncentrácii Eu.



Obr. 7.22: Závislosť absorbanie na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia epitaxných vrstiev dopovaných Eu^{3+} vzoriek 1LE52, 1LE53, 1LE54 a podložky LuAG 9. Epitaxné vrstvy boli pripravené metódou LPE z taveniny PbO pri postupne sa zvyšujúcich teplotách a konštantných hodnotách koncentrácie $\text{Eu} = 0.57$ at % v tavenine.



Obr. 7.23: Závislosť transmisie T na vlnovej dĺžke λ podložiek z monokryštálu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ série LuAGcry6.09.

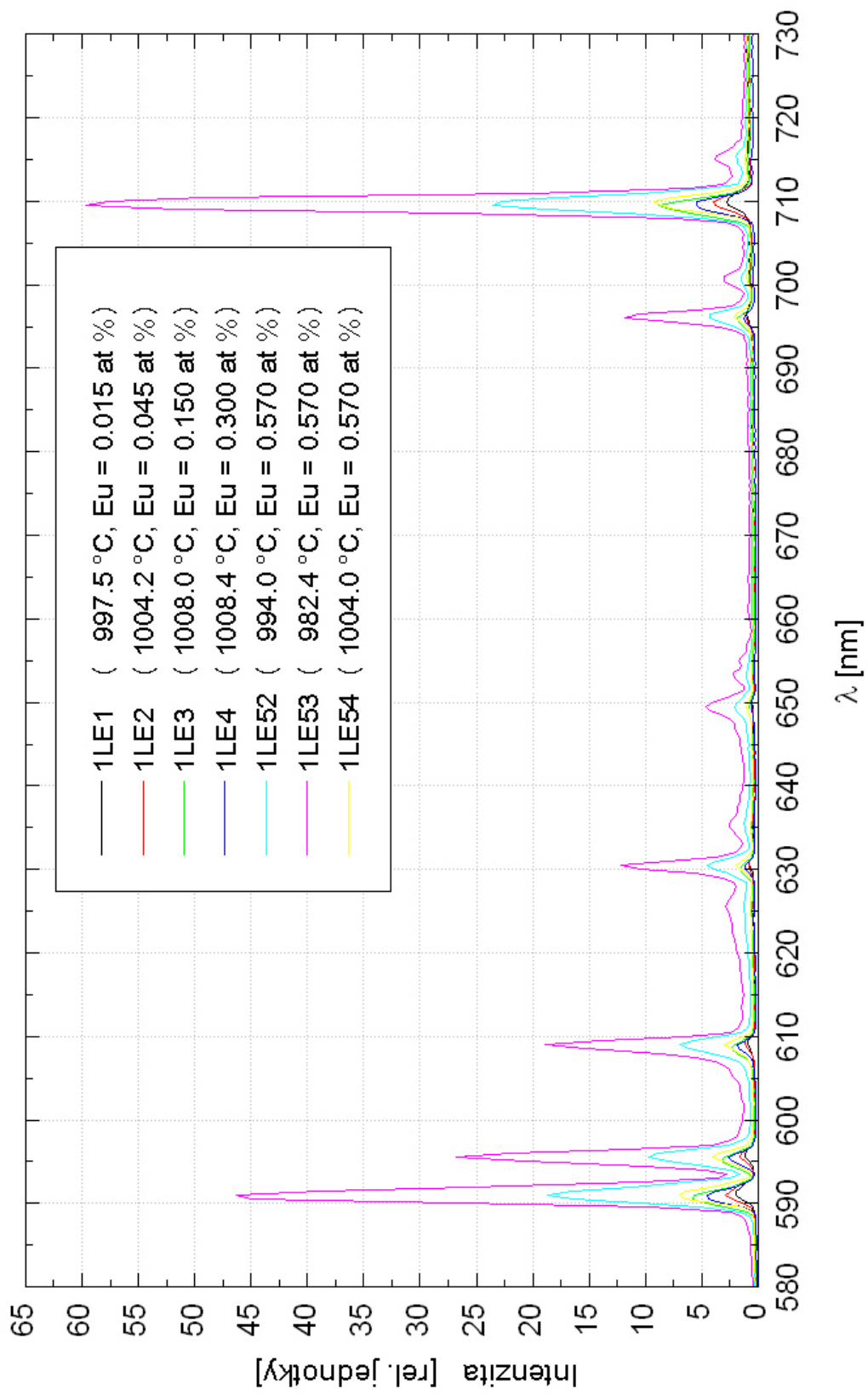
7.2.2 Luminiscenčné spektrá

Emisné spektrá skúmaných epitaxných vrstiev dopovaných Eu zobrazených na obr. 7.24 sme získali pri excitácii iónov Eu^{3+} vlnovou dĺžkou $\lambda_{ex} = 230$ nm. Táto vlnová dĺžka odpovedá prechodom, ktoré sú spojené s prenosom náboja z kyslíkových p - stavov na kationové stavy Eu^{3+} . Ďalšie emisné spektrá zobrazené na obr. 7.25 sme získali pri excitácii vlnovou dĺžkou $\lambda_{ex} = 393$ nm, ktorá odpovedá zakázaným f - f prechodom z ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

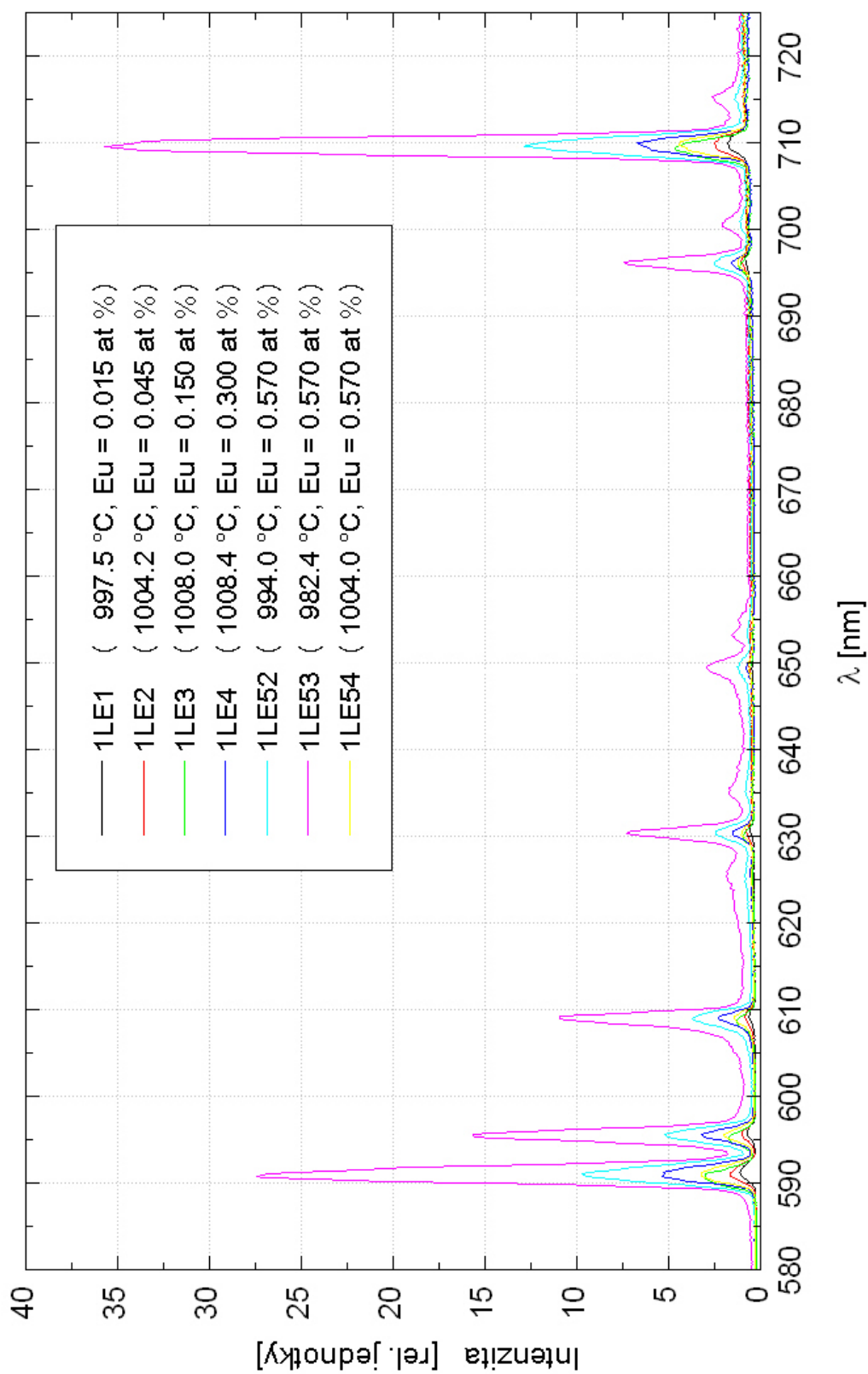
V oboch emisných spektrách sme v červenej spektrálnej oblasti tj. od 590 - 710 nm zaznamenali úzke emisné píky odpovedajúce zakázaným f - f prechodom z ${}^5\text{H}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, kde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, (obr. 4.5).

Môžeme pozorovať, že najvyššiu intenzitu emisie dosahujú vzorky 1LE52 až 4, ktoré obsahujú rovnaké množstvo Eu^{3+} v tavenine. To, že sa vzájomne intenzitne odlišujú, je spôsobené rozdielnymi teplotami pri pestovaní, ktoré ovplyvnili množstvo Eu v epitaxnej vrstve. Vzorka 1LE53 bola vypestovaná pri najnižšej teplote a pri porovnaní s intenzitami vzoriek 1LE52 a 4 dosahuje najvyššiu intenzitu emisie, teda obsahuje pravdepodobne najvyššiu koncentráciu Eu. Pri porovnaní oboch získaných emisných spektier sme získali vyššiu intenzitu pri excitačnej vlnovej dĺžke $\lambda_{ex} = 230$ nm.

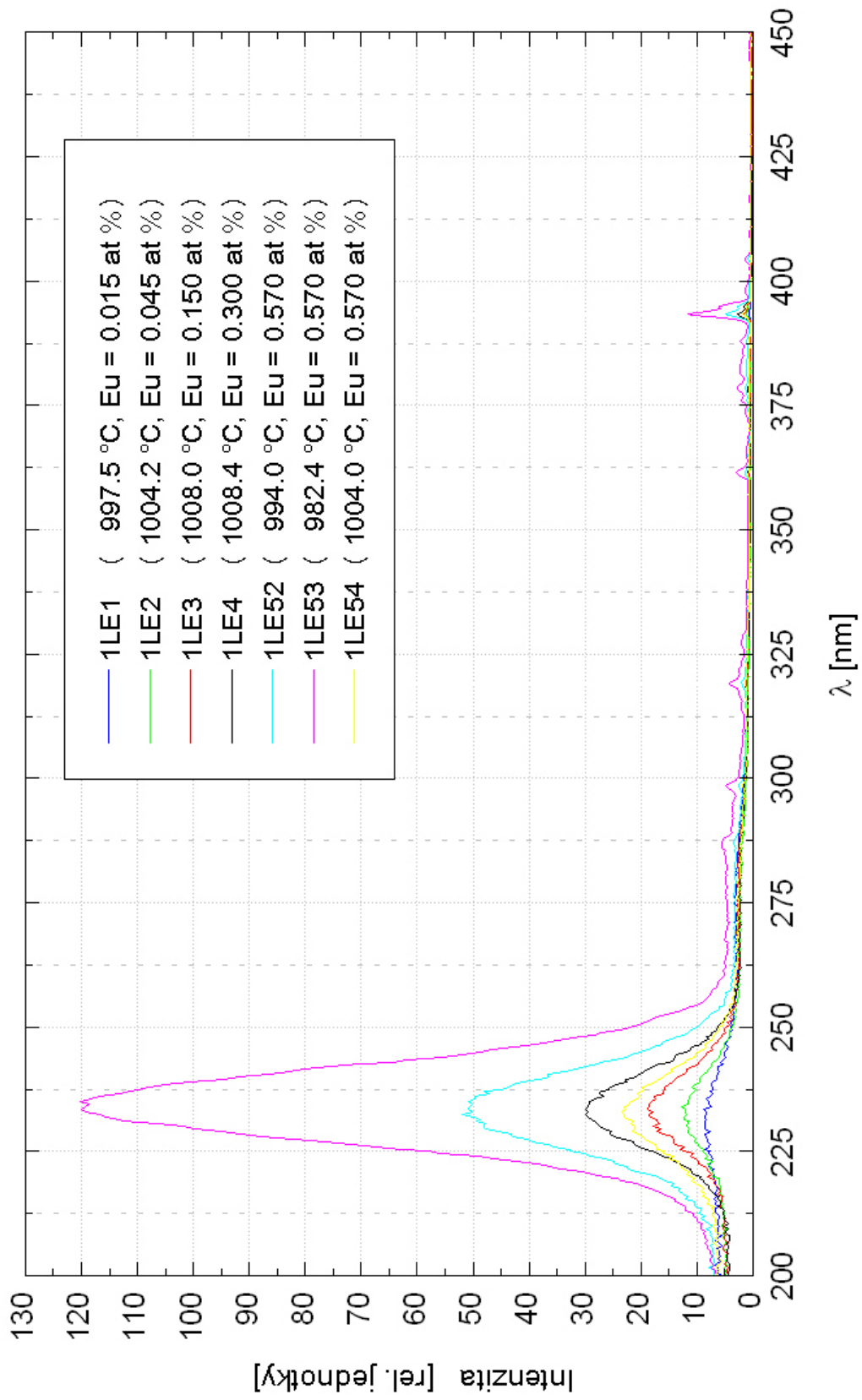
Excitačné spektrá vzoriek zobrazené na obr. 7.26 sme získali pri emisnej vlnovej dĺžke $\lambda_{em} = 591$, ktorá odpovedá prechodu ${}^5\text{H}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Vzorky s rovnakým obsahom Eu vykazujú pri porovnaní poradie veľkosti dosiahnutých intenzít v absorpčnom a excitačnom spektre zhodu. Priebehy spektier vzoriek 1LE2 až 4 sa v absorpčnom spektre mierne prekrývajú, a preto zhoda pri porovnaní s poradím dosiahnutých intenzít v excitačnom spektre nie je zrejma.



Obr. 7.24: Emisné spektrá pri excitačnej vlnovej dĺžke $\lambda_{ex} = 230$ nm vzoriek s epitaxnými vstvami dopovanými iónmi Eu³⁺.



Obr. 7.25: Emisné spektrá pri excitačnej vlnovej dĺžke $\lambda_{ex} = 393$ nm vzoriek s epitaxnými vstvami dopovanými iónmi Eu^{3+} .



Obr. 7.26: Excitačné spektrá pri emisnej vlnovej dĺžke $\lambda_{em} = 591$ nm vzoriek s epitaxnými vstvmi dopovanými iónmi Eu^{3+} .

Kapitola 8

Záver

Náplňou predloženej diplomovej práce bolo štúdium optických vlastností scintilačných materiálov vo forme tenkých epitaxných vrstiev granátovej štruktúry $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ktoré boli dopované trojmocnými iónmi Sc^{3+} a iónmi vzácnych zemín Pr^{3+} a Eu^{3+} na podložkách z monokryštálov $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Metódou epitaxie z kvapalnej fázy bolo celkovo pripravených 22 vzoriek, ktorých absorpčné, emisné a excitačné spektrá boli odmerané a analyzované. V prípade ScPr:LuAG sme sa zaoberali aj analýzou rádioluminiscenčných spektier.

Tenké epitaxné vrstvy ScPr:LuAG

Tenké epitaxné vrstvy dopované skandiom a prazeodýmom, boli pripravené približne pri konštantnej teplote rastu $1030\text{ }^\circ\text{C}$ z taveniny BaO - B_2O_3 - BaF₂. Hrúbky týchto vrstiev sa pohybovali v intervale od 5 do 18 μm . Ďalšie podrobné charakteristiky vzoriek uvádzajú tabuľky 7.1 a 7.2.

- Absorpčné spektrá

Vo všetkých absorpčných spektrách epitaxných vrstiev dopovaných súčasne Sc^{3+} a Pr^{3+} sme pozorovali v blízkej UV oblasti dva výrazné absorpčné píky odpovedajúce dovoleným 4f - 5d prechodom iónov Pr^{3+} , ktoré dosahovali maximum približne pri 240 a 280 nm. Konkrétne hodnoty sú uvedené v tabuľke 7.3. Zakázané prechody f - f, ktoré nastávajú vo vrstvách v dôsledku pôsobenia kryštálového poľa hostiteľskej mriežky, neboli v absorpčnom spektre pozorované, pravdepodobne kvôli malým hrúbkam epitaxných vrstiev a nízkej koncentrácii iónov Pr^{3+} .

V absorpčných spektrách prislúchajúcich vzorkám s konštantnou hodnotou Pr^{3+} v tavenine a zvyšujúcou sa hodnotou Sc^{3+} sme pozorovali nárast absorpčného koeficientu smerom ku kratším vlnovým dĺžkam. Príčina spočíva pravdepodobne v zúžení pásu zakázaných energií prítomnosťou energetických hladín skandia na dne vodivostného pásu. Samotné veľkosti absorpčných píkov týchto vzoriek sa približne zhodovali, čo odpovedá aj vypočítaným hodnotám koncentrácie Pr^{3+} v epitaxných vrstvách, (tabuľka 7.4). Vzorky s konštantným obsahom Sc^{3+} v tavenine a zvyšujúcim sa obsahom Pr^{3+} vykazovali nárast absorpcie pri vyššom obsahu prazeodýmu čo odpovedá skutočnosti, že veľkosť absorpčného píku príslušného dopantu je priamo úmerná jeho koncentrácii v epitaxnej vrstve. V meranej spektrálnej oblasti nebolo možné absorpciu skandia pozorovať.

V absorpčných spektrách vzoriek s obsahom skandia $> 2\text{ at } \%$ sme pozorovali posun maxim absorpčných píkov. Zvyšovanie koncentrácie Sc^{3+} malo za následok aj zväčšovanie mriežovej konštanty, čo značne ovplyvňovalo kvalitu povrchu, ktorá silne závisí na zhode

mriežkových konštánt medzi podložkou a epitaxnou vrstvou. Tento jav je spôsobený tým, že ióny Sc^{3+} , ktoré sa pri malej koncentrácii zabudovávajú v kryštalickej štruktúre do oktaedrických polôh (Al^{3+}), začnú pri vyšších koncentráciách obsadzovať dodekaedrické polohy (Lu^{3+}). Pri vyššej koncentrácii Sc^{3+} vo vrstve sme pri homoepitaxnom raste získali horšie, značne rozptyľujúce povrchy (vzorky 1LBS5 a 6) v dôsledku veľkého rozdielu mriežkových konštánt medzi epitaxnou vrstvou a podložkou. Pri vyššej koncentrácii skandia a heteroepitaxnom raste na podložke z YAGu (vzorky série 2LBS) sme získali kvalitnejšie, menej rozptyľujúce povrchy.

- Fotoluminiscencia

Emisné spektrá vzoriek ScPr:LuAG, ktoré vznikli pri excitácii iónov Pr^{3+} vlnovou dĺžkou $\lambda_{em} = 280$ nm obsahovali dva široké emisné pásy v blízkej UV oblasti. Tie odpovedali dovoleným 5d - 4f prechodom s maximami pri 308 a 370 nm. Ďalej sme v spektrálnej oblasti od 450 - 700 nm pozorovali úzke emisné píky odpovedajúce zakázaným f - f prechodom iónov Pr^{3+} .

Pri vzájomnom porovnaní emisných spektier prislúchajúcich epitaxným vrstvám s postupne sa zvyšujúcim obsahom Sc^{3+} (vzorky série 1LBS) sme pozorovali zmenu pomeru medzi veľkosťou intenzít dovolených a zakázaných prechodov. Pri postupnom zvyšovaní koncentrácie skandia sa intenzita dovolených prechodov postupne znižovala, zatiaľ čo intenzita zakázaných prechodov narastala. Tento jav nastáva pravdepodobne v dôsledku vzniku nežiarivých prechodov, ktoré prenášajú energiu z 5d stavov na 4f stavy.

Vyhodnotením integrálnych intenzít v spektrálnych oblastiach 290 - 470, 470 - 520, a 580 - 670 sme získali lineárnu závislosť pomeru integrálnych intenzít zakázaných a dovolených prechodov na koncentrácii skandia v tavenine, (obr. 7.8).

V emisných spektrách vzoriek s konštantným množstvom skandia (vzorky série 2LBS) k zmene pomeru intenzít medzi dovolenými a zakázanými prechodmi nedochádzalo. Stokesov posun medzi absorpčným a emisným spektrom 5d₁ - 4f prechodu predstavoval 0.37 eV.

- Rádioluminiscencia

Emisné spektrá fotoluminiscencie naznačujú, že koncentrácia skandia ovplyvňuje emisiu prazeodýmu. Konkrétny dôkaz o prenose energie medzi iónmi Sc^{3+} k iónom Pr^{3+} nám dáva rádioluminiscenčné spektrum skúmaných vzoriek.

Pri analýze rádioluminiscencie sme pozorovali emisný pík pochádzajúci od Sc^{3+} približne pri 265 nm (pri Sc = 0.025 at %), ktorého poloha sa so zvyšujúcou koncentráciou skandia mierne posúvala smerom k väčším vlnovým dĺžkam. Emisný pík pochádzajúci od Pr^{3+} dovolených 5d - 4f prechodov sme pozorovali priližne pri 308 nm. V spektrálnom obore od 450 až 700 nm skúmané spektrá vykazovali prítomnosť zakázaných f - f prechodov iónov Pr^{3+} .

Pozorovali sme, že pri konštantnej hodnote Pr^{3+} v tavenine (0.165 at %) a postupne sa zvyšujúcej koncentrácii Sc^{3+} v intervale od 0.15 - 1.80 at % narastá intenzita emisie pochádzajúca od prazeodýmu. Zároveň emisný pík pochádzajúci od skandia postupne zaniká (vzorky 1LBS5 - 7), čo je spôsobené prenosom energie od iónov Sc^{3+} k iónom Pr^{3+} . Rápidny pokles intenzity emisie dovolených prechodov Pr^{3+} nastal pri koncentrácii 3.95 at %. Následné zvyšovanie koncentrácie znížilo intenzitu emisie dovolených prechodov a zároveň zvýšilo intenzitu pozorovaných zakázaných prechodov. Takáto hodnota koncentrácie je už pravdepodobne príliš vysoká a k tomuto javu dochádza v dôsledku koncentračného zhasínania rádioluminiscencie.

Podobne ako v prípade fotoluminiscencie sme získali závislosť pomeru integrálnych intenzít zakázaných a dovolených prechodov na koncentrácii skandia v tavenine, (obr. 7.15). Táto závislosť v rádioluminiscenčnom spektre nie je lineárna ako v prípade fotoluminiscencie, pretože v integrálnej intenzite dovolených prechodov RL je zahrnutý aj príspevok pochádzajúci od Sc. V dôsledku prelievania energie medzi Sc a Pr sa veľkosť príspevku od Sc k integrálnej intenzite mení. Získanými bodmi v grafe na obr. 7.15 je pre názornosť preložený polynóm tretieho stupňa.

Ďalej bola preskúmaná rádioluminiscencia druhej série vzoriek s približne rovnakou koncentráciou Sc v tavenine (2.8 at %) a zvyšujúcou sa hodnotou koncentrácie Pr v intervale od 0.045 at % až k 0.375 at %. Pozorovali sme, že pri hodnote koncentrácie Pr = 0.045 at % nebol emisný pík pochádzajúci od Sc samostatne viditeľný. Pri tejto hodnote koncentrácie je maximum emisného píku posunuté na hodnotu približne 280 nm, a tak spolu s emisným pásom od dovoleného prechodu Pr pri 308 nm vytvoril široký emisný pás siahajúci až k 240 nm. Pri vzorkách s vyšším obsahom Pr dochádzalo k výraznému zníženiu intenzity a emisný pík od Sc bolo možné samostatne pozorovať. Tento jav nastal pravdepodobne opäť v dôsledku veľmi vysokej koncentrácie Pr, čo spôsobilo koncentračné zhasínanie rádioluminiscencie.

Predpokladaný prenos energie medzi iónmi Sc³⁺ a Pr³⁺ sa v našom experimente potvrdil. Zistili sme, že optimálna hodnota Sc v tavenine sa ukazuje byť približne 3 at %. Získané poznatky však nepostačujú k určeniu optimálnej hodnoty koncentrácie Pr v tavenine. V skutočnosti výskum epitaxných vrstiev dopovaných Pr a Sc ďalej pokračoval a bolo pripravených ešte niekoľko sérii vzoriek.

Tenké epitaxné vrstvy Eu:LuAG

Epitaxné vrstvy dopované Eu³⁺ boli pripravené pri rôznych teplotách v intervale od 982 - 1008 °C z taveniny PbO - B₂O₃. Hrúbky týchto vrstiev sa pohybovali v intervale od 7 až k 18 μm. Ďalšie podrobné charakteristiky vzoriek uvádza tabuľka 7.5.

V získaných absorpčných spektrách epitaxných vrstiev sme dovolené 4f - 5d prechody nepozorovali, pretože nastávajú hlboko pod 250 nm, keď už dochádza k nástupu absorpčnej hrany. Zakázané f - f prechody Eu³⁺ sme kvôli nízkej koncentrácii Eu a malým hrúbkam epitaxných vrstiev taktiež nepozorovali.

Pri emisnom spektre získanom pri excitácii vlnovými dĺžkami 230 a 393 nm sme mohli pozorovať úzke emisné píky odpovedajúce zakázaným prechodom z ⁵H₀ → ⁷F_J, kde J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6. Tieto emisné píky sa nachádzali v spektrálnej oblasti 590 - 710 nm, čím sme pozorovali očakávanú emisiu iónov Eu³⁺ v červenej spektrálnej oblasti.

V spektrách vzoriek 1LE52, 3, 4 sme pozorovali závislosť koncentrácie Eu v epitaxnej vrstve na teplote rastu. Najvyššiu intenzitu dosahovala vzorka 1LE53, ktorá obsahovala pravdepodobne najvyššiu koncentráciu Eu v epitaxnej vrstve a bola vypestovaná pri najnižšej teplote 982.4 °C.

Všetky vzorky mali kvalitné povrchy epitaxných vrstiev vďaka tavenine PbO, avšak prítomnosť prímеси olova v tavenine bola zjavná a prejavila sa absorpciou v oblasti 260 nm.

Príprava a následné preskúmanie optických vlastností tenkých epitaxných vrstiev dopovaných európiom bol motivovaný hľadaním nového alternatívneho systému k Ce:YAG/LuAG. Ďalší výskum scintilačných vlastností týchto materiálov v Cryture však preukázal, že Eu:LuAG nedosahuje tak vysokú účinnosť ako rovnaké systémy dopované cérom.

Zoznam použitých skratiek

CT	Počítačová tomografia (Computed Tomography)
Eu:LuAG	Eu:Lu ₃ Al ₅ O ₁₂
IČ	Infračervená spektrálna oblasť
LPE	Epitaxia z kvapalnej fázy (Liquid Phase Epitaxy)
LuAG	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ - Lutecium Aluminium Garnet
PET	Pozitronová emisná tomografia (Positron Emission Tomography)
PL	Fotoluminiscencia (Photoluminescence)
RE	Vzácne zeminy (Rare Earth)
RL	Rádioluminiscencia (Radioluminescence)
ScPr:LuAG	ScPr:Lu ₃ Al ₅ O ₁₂
YAG	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ - Yttrium Aluminium Garnet
UV	Ultrafialová spektrálna oblasť
YAG	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ - Yttrium Aluminium Garnet

Literatúra

- [1] Babin V., Gorbenko V., Makhov A., Mares J.A., Nikl M., Zazubovich S., Zorenko Yu., (2007): Luminescence characteristics of Pb^{2+} centres in undoped and Ce^{3+} - doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single - crystalline films and $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ energy transfer processes, *Journal of Luminescence*, **127**, 384 - 390.
- [2] Blasse G., Grabmaier B.C. (1994): Optical properties of solids, Springer-Verlag, Berlin.
- [3] Blažek K., Krasnikov A., Nejezchleb K., Nikl M., Savikhina T., Zazubovich S., (2004): Luminescence and defects creation in Ce^{3+} - doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals, *phys. stat. sol. (b)*, **241**, 1134 - 1140.
- [4] Dean P. J., (1973): *J. Lumin.*, **7**, 51.
- [5] Dorenbos P., (2000): The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds, *Journal of Luminescence*, **91**, 155-176.
- [6] Drozdowski W., Lukasiewicz T., Wojtowicz A., Visniewski D., Kisielewski J., (2005): *J. Cryst. Growth*, **275**, 709.
- [7] Gerhardt R., (2001): Channel Waveguide Lasers in Epitaxial Garnet Films, Ph.D. thesis, Univerzita Osnabruck.
- [8] Grobenko V., Krasnikov A., Nikl M., Zazubovich S., Zorenko Yu., (2009): Luminescence characteristics of LuAG:Pr and YAG:Pr single crystalline films, *Optical Materials*, **31**, 1805–1807.
- [9] Horodysky P., Tous J., Blazek K., Nikl M., Zorenko Yu., Kučera M., (2009): Thin Imaging Screens Based on Ce-Doped Lutetium-Aluminum Garnets, *Radiation Measurements*.
- [10] van Eijk C. w. E., (2002): Inorganic scintillators in medical, *Phys. Med. Biol.*, **47**, R85–106.
- [11] Fox M. (2001): Luminescent materials, Oxford University Press, NewYork.
- [12] Gayen S.K., Bin Qing Xie and Cheung Y.M. (1992): Two-photon excitation of the lowest $4f^2 - 4f5d$ near - ultraviolet transitions in $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Physical review B*, **45**.
- [13] Grobenko V., Krasnikov A., Nikl M., Zazubovich S., Zorenko Yu., (2009): Luminescence characteristics of LuAG:Pr and YAG:Pr single crystalline films, *Optics materials*, **31**, 1805 - 1807.
- [14] Krupička S., (1969): Fyzika feritu a příbuzných magnetických kysličníku, Academia, Praha, 95-99.

- [15] Kummer F., Zwaschka F., Ellens A., Debray A., Wailt G., (2001): International Patent Application No. WO 01/08452.
- [16] Kuwano Y., Suda K., Ishizawa N., Yamada T. (2004): Crystal growth and properties of $(\text{Lu,Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Journal of Crystal Growth*, **260**, 159-165.
- [17] Mareš J. A., Beitlerova A., Nikl M., Solovieva N., D'Ambrosio C., Blažek K., Maly P., Nejezchleb K., de Notaristefani F., (2004): *Radiat. Meas.*, **38**, 353.
- [18] Nikl M., Mihóková E., Mareš J. A., Vedda A., Martini M., Nejezchleb K., Blažek K., (2000): *phys. stat. sol (b)*, **181**, R10.
- [19] Nikl M., (2004): Výsledky a trendy ve výskumu scintilačních materiálů, *Československý časopis pro fyziku* **54**, 66-76.
- [20] Nikl M., Pejchal J., Yoshikawa J., Fukuda T., Krasnikov A., Vedda A., Nejezchleb K., September (2005): Pr^{3+} -doped novel single crystal scintillators, presented at SCINT2005 conference, Alushta, Ukraine.
- [21] Nikl M., (2006): Scintillation detectors for x-rays, *Meas. Sci. Technol.*, **17**, R37–R54.
- [22] Nikl M., Mihokova E., Pejchal J., Vedda A., Zorenko Yu., Nejezchleb K. (2005): The antisite LuAl defect-related trap in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ single crystal, *Physica Status Solidi B*, **242**, R119-R121.
- [23] Nazarov M., Do Young Noh, Sohn J., Yoon Ch., (2007): Quantum efficiency of double activated $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 2493 - 2499.
- [24] Pelant I., Valenta J. (2006): Luminiscenční spektroskopie I. Objemové krystalické polovodiče, Academia, Praha.
- [25] Pejchal J., Nikl M., Mihokova E., Mares J. A., Yoshikawa A., Ogino H., Schillemat K. M., Krasnikov A., VeddaA., Nejezchleb K. and Mucka V., (2009): Pr^{3+} - doped complex oxide single crystal scintillators, *Journal of physics D*, **42**, 055117 (10pp).
- [26] Piramidowicz R., Lawniczuk K., Nakielska M., Sarnecki J., Malinowski M., (2008): UV emission properties of highly P^{3+} - doped YAG epitaxial waveguides, *Journal of Luminescence*, **128**, 708-711.
- [27] Rachko Z. A. and Yansons Ya. L., (1987): *Opt. Specrosc. (USSR)*, **63**, I10.
- [28] Robertson J.M., van Tol M. W., Heynen J. P.H., Smits W.H., De Boer T. (1980): Thin single crystalline phosphor layers grown by liquid phase epitaxy, *Philips Journal of Research*, **35**, 354-371.
- [29] Ryskin N. N., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., Batygov S. KH., (1994): Scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$, **6**, 10423-10434.
- [30] Solé J.G., Bausá L. E. and Jaque D., (2005): An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 190, 220.
- [31] Trofimov A. N., Petrova M. A., and Zamoryanskaya M. V., (2007): Cathodoluminescence Properties of Yttrium Aluminium Garnet Doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} Ions, *Semiconductors*, **41**, No. 5, 512 - 515.

- [32] Zorenko Yu., Gorbenko V., Mihokova E., Nikl M., Nejezchleb K., Vedda A., Kolobanov V., Spassky D., (2007): Single crystalline film scintillators based on Ce- and Pr-doped aluminium garnets, *Radiation Measurements*, **42**, 521 – 527.
- [33] Zorenko Y., Gorbenko V., Voznyak T., Batentschuk M., Osvet A., Winnecker A., (2008): Luminescence and Tb^{3+} - Ce^{3+} - Eu^{3+} ion energy transfer in single - crystalline films of $Tb_3Al_5O_{12}:Ce, Eu$ garnet, *Journal of Luminescence*, **128**, 652 - 660.