

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Tomas Jurgutis
Nepusiausvirųjų krūvininkų dinamika ceriu aktyvuotuose granato tipo
scintiliaciniuose kristaluose
Magistrantūros studijų baigiamasis darbas
Optoelektronikos medžiagos ir technologijos

Studentas

Tomas Jurgutis

Leista ginti

Darbo vadovas

dr. Saulius Nargelas

Instituto atstovas

dr. Saulius Nargelas

Vilnius 2021

Turinys

1. Įvadas.....	3
2.1 Scintiliatoriai	4
2.2 Pagrindiniai scintiliatorių parametrai	4
2.3 GAGG:Ce scintiliatoriai	6
2.4 Czochralski'o auginimo metodas	9
2.5 Scintiliacijos mechanizmai	10
2.5.1 Nepusiausvirųjų krūvininkų generacija	12
3.1 Skirtuminės sugerties metodas	13
3.2 Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodas	14
3.2 Liuminescencijos matavimai	16
4.1 Rezultatai ir jų aptarimas	18
5.1 Pagrindiniai rezultatai ir išvados	28
6. Literatūra	29
7. Santrauka (anglų kalba).....	32

1. Įvadas

Detektoriai naudojantys scintiliacinius kristalus yra nepakeičiami aukštos energijos fizikos, bei medicininės diagnostikos srityse [1]. Anksčiau naudotų scintiliacinių kristalų, tokių kaip NaI:Tl ar ZnS, scintiliacinės savybės darosi nebepakankamos šiuolaikiniams reikalavimams: didelis scintiliacijos našumas, greita krūvininkų relaksacijos trukmė, didelis atsparumas jonizuojančiai spinduliutei, didelis tankis bei žema kaina [2]. Tačiau patobulėjus fotodetektorių ir fotodaugintuvų technologijoms, bei atsiradus galimybei generuoti didesnių tankių bei aukštesnės energijos dalelių srautus, medžiagos, pasižyminčios aukštu scintiliaciniu našumu, buvo pradėtos keisti medžiagomis turinčiomis mažą scintiliacijos gesimo trukmę, kuri leidžia pagerinti detektorių laikinę skyrą.

$R_3Al_5O_{12}$ (čia R= Lu, Y, Gd) tipo granatai yra tiriami daugiau kaip 20 metų [3], siekiant juos pritaikyti kaip scintiliacinius kristalus, tačiau dėl neoptimalių auginimo sąlygų šio medžiagos pasižymėjo daug prastesnėmis savybėmis negu kiti komerciniai scintiliatoriai. Toliau tiriant $R_3Al_5O_{12}$ (čia R= Lu, Y, Gd) tipo granatus buvo pastebėta, kad įterpiant galio į šias medžiagas stipriai pagerėja jų scintiliacinės savybės [4], o tai atvėrė duris tolimesniam šių medžiagų tyrimams ir pritaikymams.

Pastaruoju metu gadolinio aliuminio galio granatas, legiruotas ceriu (GAGG:Ce), susilaukė daug dėmesio dėl galimybės pagerinti aukštos energijos jonizuojančios spinduliuotės detektorius [1,5,6]. GAGG:Ce pasižymi vienu iš didžiausių scintiliacijos našumu ir energijos skiriamąja geba, aukštu tankiu bei geru atsparumu didelės energijos jonizuojančiai spinduliutei [23], tačiau dėl savo vidutinio scintiliacijos gesimo laiko šios medžiagos pritaikymas gana limituotas. Neseniai atliktuose tyrimuose [7,8,9,10] buvo pastebėta, kad kolegiravimas GAGG:Ce divalenčiais šarminių žemių metalų jonais (Mg^{2+} , Ca^{2+}) pagerina šios medžiagos laikines scintiliacijos savybes. Tačiau šio pagerėjimo priežastis nėra visiškai aiški, o tai limituoja tolimesnę GAGG:Ce scintiliacinių kristalų optimizaciją. Šio darbo tikslas – ištirti nepusiausvirųjų krūvininkų rekombinacijos procesus GAGG:Ce scintiliaciniuose kristaluose kolegiruotais magniu.

Darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

- paruošti tyrimų TCSPC (laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo, *ang. time-correlated single photon counting*) metodikos stendą;
- atlikti krūvininkų gyvavimo trukmės ir liuminescencijos gesimo kinetikos dinamikos tyrimus plačiame bandinio temperatūrų intervale;
- išanalizuoti ir susisteminti tyrimų rezultatus, bei pateikti apibendrinančias išvadas.

2.1 Scintiliatoriai

Scintiliatoriais yra vadinamos medžiagos, kurios sugeria didelės energijos jonizuojančiąją spinduliuotę ir pradeda liuminesuoti regimosios šviesos fotonus [2]. Scintiliatorius taip pat galima apibrėžti kaip bangos ilgio keitiklius - jie sugeria didelės energijos fotonus ir liuminesuoja daugybę mažesnės energijos (dažniausiai regimosios) fotonų. Scintiliacija vyksta liuminescencijos centruose, kurie gali būti savieji, pavyzdžiui, medžiagos defektai, arba įterptiniai, kurie sukuriama legiruojant medžiagas didelės atominės masės elementais, tokiais kaip ceris. Nors teoriniai scintiliatorių tyrimai prasidėjo prieš daugiau kaip 50 metų, juos tiriant yra susiduriama su sunkumais, nes scintiliacijos procesas susideda iš įvairių elementariųjų procesų (energijos praradimai, sklindant jonizuojančiai spinduliuotei pro medžiagą, elektronų sklaida, termalizacija, sužadinimų ir gaudyklių sąveika, mažos energijos sužadinimų sukūrimas ir fotonų emisija [2]), kurie tarpusavyje sąveikauja.

2.2 Pagrindiniai scintiliatorių parametrai

Šiame skyrelyje bus trumpai aptarti svarbūs scintiliatorių parametrai, į kuriuos reikia atsižvelgti kuriant naujus ar renkantis jau esamus scintiliatorius, bei paaiškinta tų parametų svarba.

- 1) Didelis tankis. Padidina Compton'o sklaidos tikimybę, sąveikos su dalele tikimybę, bei erdvinę skyrą. Didelio tankio medžiagos dažniausiai turi sunkesnius jonus gardelėje, todėl pasižymi didesne energijos sklaidos įvykio metu generuotos šviesos fotono tikimybe. Didelio tankio medžiagos leidžia pagaminti mažesnius ir pigesnius detektorius, nes jonizuojanti spinduliuotė tokioje medžiagoje turi daug mažesnę slopimo ilgį. Tačiau yra svarbu paminėti tai, kad mažas Z ir didelis gardelės kompaktiškumas yra svarbiau (negu medžiagos su dideliu Z ir mažu kompaktiškumu) norint turėti mažą Moliere radiusą (cilindras, kuriame bus sugeriama 90% energijos, emituotos iš aukštos energijos dalelės, kuri pakliuvusi į scintiliatorių pradeda emituoti bremsstrahlung spinduliuotę ir kurti elektronų bei pozitronų poras [2]).
- 2) Scintiliacijos našumas. Apibrėžiamas kaip išspinduliuotų šviesos kvantų skaičius per sugertą energijos vienetą (dažniausiai fotonai per sugertą MeV) [2]. Didelis scintiliacijos našumas padidina energijos skyrą, t.y. leidžia tiksliau nustatyti žadinančiosios dalelės energiją. Ilgą laiką tai buvo vienas iš svarbiausių parametų (ypač didelės energijos eksperimentuose), nes detektoriams reikėjo skaityti signalus kylančius ir daug mažesnės energijos dalelių negu

dabar, todėl labai plačiai buvo naudojamas NaI(Tl) dėl savo didelio našumo [2]. Tačiau atliekant vis didesnių energijų eksperimentus bei tobulėjant fotodetektoriams scintiliacijos našumas tapo mažiau svarbus parametras negu sparti sužadavimo relaksacija.

- 3) Sparti sužadavimo relaksacija. Gali būti nuo 10^2 ps iki 10^6 ps ar net lėtesnė. Sparti sužadavimo relaksacija leidžia matuoti didelius dalelių srautus, ypač ten, kur yra reikalinga didesnė laikinė skyra. Kai sužadavimo relaksacija per lėta, skirtingi įvykiai pradeda persikloti. Per pastaruosius metus sparti sužadavimo relaksacija tapo vienu iš svarbiausių parametru dėl didesnių reikalavimų iš didelės energijos fizikos eksperimentų ir TOF-PET (time-of-flight positron emission tomography).
- 4) Scintiliacijos atsako proporcingumas. Scintiliatoriaus atsakas į jonizuojančią spinduliuotę yra proporcingas dalelės energijai gana plačiame intervale, tačiau svarbu nepamiršti, kad skirtingos dalelės turi nevienodus proporcingumo koeficientus. Visa tai leidžia aptikti įvairias daleles ir skirtingas sąveikas tarp jų.
- 5) Tūris. Norint aptikti retus įvykius, pvz. iš kosmoso atskriejančias didelės energijos daleles, reikia didelių detektorių. Lyginant su kito tipo detektoriais (Cherenkov'o ar skystų dujų) neorganiniai scintiliatoriai pasižymi daug didesniu kvantiniu našumu per tūrio vienetą. Medžiagos, iš kurių užauga didelio tūrio kristalai, yra labiau konkurencingos.
- 6) Radiacinis atsparumas. Neorganinių scintiliatorių parametrai išlieka gana pastovūs net esant intensyviai jonizuojančiai spinduliuotei.
- 7) Patvarumas. Scintiliatorių savybės yra stipriai susijusios su jų kristaline gardele, todėl svarbu, kad jie išlaikytų savo fizikines savybes ilgą laiką, net kai yra pastoviai naudojami.
- 8) Kaina. Galutinei scintiliatoriaus kainai didelę įtaką daro daug faktorių, kurie gali nulemti komercinį scintiliatoriaus naudojimą. Kartais grynos medžiagos trūkumas gali sudaryti didelę scintiliatoriaus gamybos kainą. Dėl šios priežasties liutecio kristalai neturi labai plataus naudojimo, nors ir pasižymi geromis savybėmis [2]. Auginimo technologijos taip pat daro įtaką kainai. Kai kurios medžiagos turi daug didesnes lydymosi temperatūras (pavyzdžiui LSO >1900 °C [10], BGO- 1050 °C[10], GAGG $\sim 1500-1900$ °C, labai priklauso nuo medžiagos sudėties) ir gali daug lėčiau augti, todėl jų kaina greitai išauga.

2.1 lentelė. Populiarių, komercinių scintiliatorių parametrai.

Medžiagos pavadinimas	Tankis (g cm ⁻³)	Scintiliacijos našumas (fotonų skaičius per MeV)	Liuminescencijos gesimo trukmė (ns)
LuAG:Ce	6.7 [2]	14000 [2] 18000-26000 [10]	100 [2]
CdWO ₄	7.9 [2]	19700 [2]- 27000 [10]	2000 [2]-5000 [10]
LSO:Ce	7,4 [2]	26000 [10]-27000 [2]	35 [7] - 40 [2]
GSO:Ce	6.71 [2]	12500 [2],[10]	60 (lėtoji) [2] [10], 600(greitoji) [2]
YSO:Ce	4,45 [2]	24000 [10] – 9200 [1]	50 [10], 42 [1]
LYSO:Ce	~7,1 [10]	32000 [10]	39 [10]
YAP:Ce	5.35 [2]	21600 [10] 16200 [2]	20-30 [10] 30 [2]
NaI:Tl	3.67 [2]	43,000 [2]	230 [2]
BGO	7,13 [2]	8200 [2]	300 [2]

2.2 lentelė. Tipinių GAGG:Ce scintiliatorių parametrai.

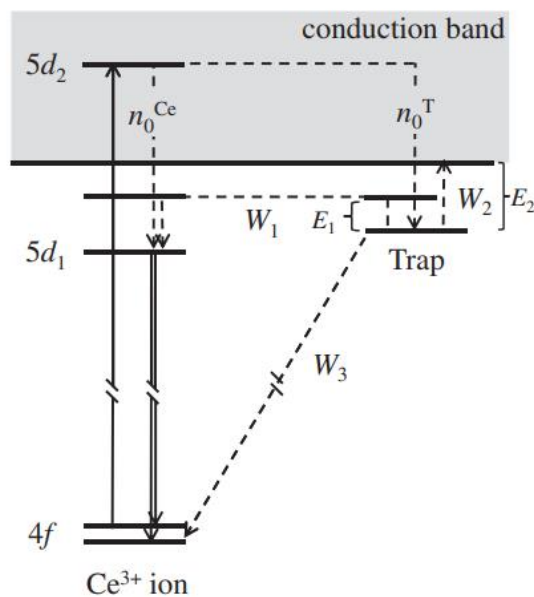
Parametras	GAGG:Ce
Tankis (g cm ⁻³)	6,63g/cm ³ [5] (gali kisti dėl skirtingų medžiagų kiekio)
Scintiliacijos našumas (fotonų skaičius per MeV)	42000-58000[5], 70000 [11]
Liuminescencijos gesimo laikas (ns)	53 [5]- 88 [7],
Emisijos smailė (nm)	~520 [12]
Draustinės juostos tarpas (eV)	6-7 [7]

2.3 GAGG:Ce scintiliatoriai

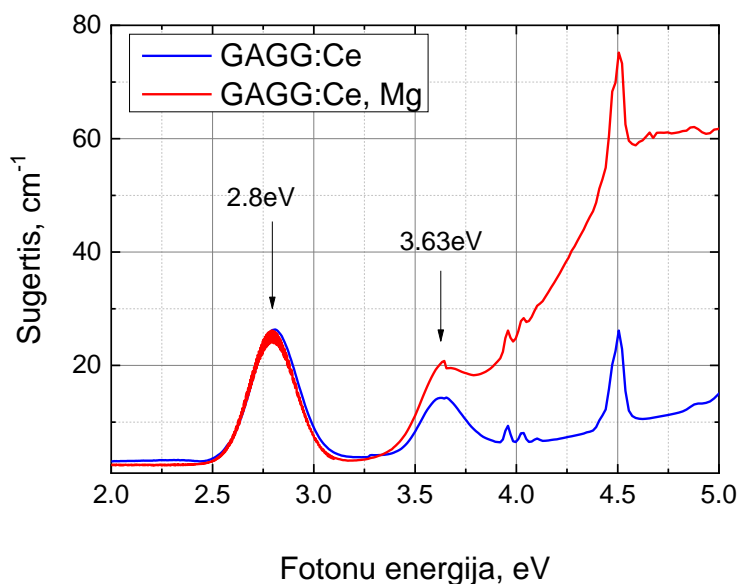
Ce³⁺ legiruoti granatai ir jų fosforai jau yra pritaikyti įvairiose srityse: LED (baltos šviesos kūrimui), pošvyčio medžiagos, lazeriniai kristalai [13]. Dėl savo gerų mechaninių savybių ir didelio draustinės juostos tarpo (pralaidumo regimajai šviesai) ir lyginant su kitais komerciniais scintiliatoriais nedidelės kainos, granatai puikiai tinka ir kaip scintiliaciniai kristalai.

Gadolinio aliuminio galio granatas legiruotas ceriu ($Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce$, toliau GAGG:Ce) buvo išvystytas kaip LuAG:Ce scintiliatoriaus patobulinimas, remiantis draustinės juostos inžinerija [7]. GAGG:Ce scintiliaciniai kristalai pasižymi dideliu tankiu, maža scintiliacijos gesimo trukme, aukšta energijos skiriamąja geba bei stipriu atsparumu didelės energijos jonizuojančiai spinduliutei. Tipinių GAGG:Ce parametrai pateikti 2.2 lentelėje. GAGG:Ce scintiliatoriai dažniausiai auginami Czochralski'o auginimo metodu.

Kaip ir kiti scintiliatoriai legiruoti ceriu, gadolinio aliuminio galio granatas cerį naudoja kaip nepusiausvirųjų krūvininkų spindulinės rekombinacijos centrus. Paprastai ceris kristale keičia Gd^{3+} jonus [14]. Ce^{3+} energijos lygmenys stipriai priklauso nuo jo gretimų atomų kristalo gardelėje. Tipinio GAGG:Ce energijos diagrama pateikta 2.1 paveiksle. Iš seniau atliktų GAGG:Ce tyrimų [7,15] yra tiksliai nustatyti tik du cerio energijos lygmenys: $4f-5d_1$ šuolio energija ($\sim 2,8eV$) ir $4f-5d_2$ šuolio energija ($\sim 3,63eV$), kurie pastebimi ir GAGG:Ce sugerties spektruose (žr. 2.2 pav.). $4f-5d_2$ šuolio atveju elektronas patenka į laidumo juostą, o $4f-5d_1$ šuolio atveju ne.

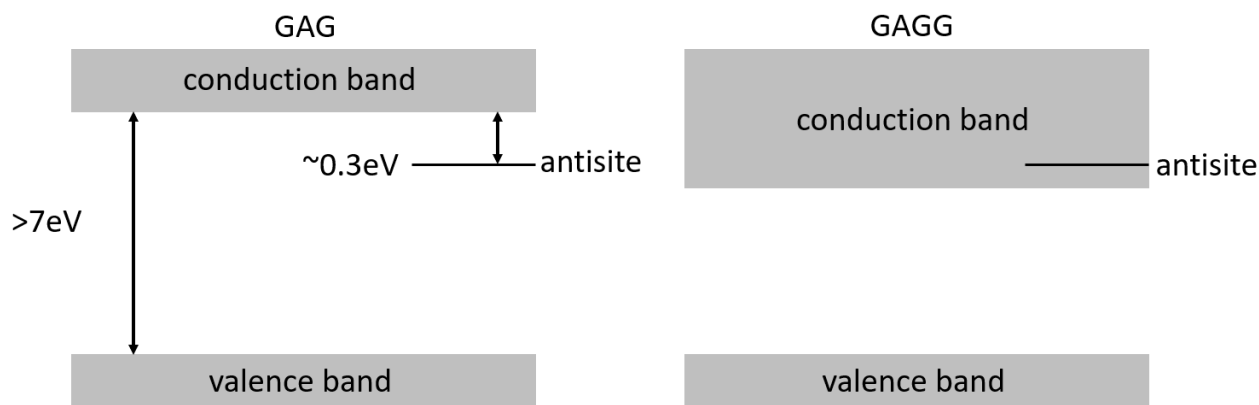


2.1 pav. GAGG:Ce energijos diagramos. $4f-5d_1$ šuolio energija yra apie $2,8eV$, o $4f-5d_2$ šuolio energija yra apie $3,63eV$. Paveikslo šaltinis [15].



2.2 pav. Tipinių nekolegiruoto GAGG:Ce (mėlyna linija) ir kolegiruoto magniu (raudona linija) sugerties spektra. Rodyklėmis pažymėti sugerties pykai atitinkantys pirmą ir antrą sužadintus Ce^{3+} lygmenis.

Kadangi cerio savybės stipriai priklauso nuo jį supančių atomų, kolegiravimas bei skirtinga GAGG sudėtis stipriai paveikia GAGG:Ce scintiliacines savybes [16-18]. Įterpiant didesnius katijonus į gadolinio vietą ima kisti kristalinis laukas, dėl kurio $Ce^{3+} 5d_1$ lygmuo ima tolėti nuo laidumo juostos. Keičiant Al^{3+} didesniais katijonais (pvz. galiu) $5d_1$ lygmuo artėja prie laidumo juostos, tai tuo pačiu pastumia sugerties juostas į didesnės energijos pusę [14]. Šis sugerties pokytis leidžia įvertinti Ce^{3+} energijų bei draustinės juostos tarpų pokyčius. Aliuminio jonų keitimo galio jonais (GAG tampa GAGG) sumažėja gaudyklių įtaką scintiliacijai, nes gaudyklių lygmuo pasislenka į laidumo juostą (žr 2.3 pav.).



2.3 pav. Aliuminio keitimo galiu poveikis. Laidumo juosta pradeda uždengti defektų lygmenis [14].

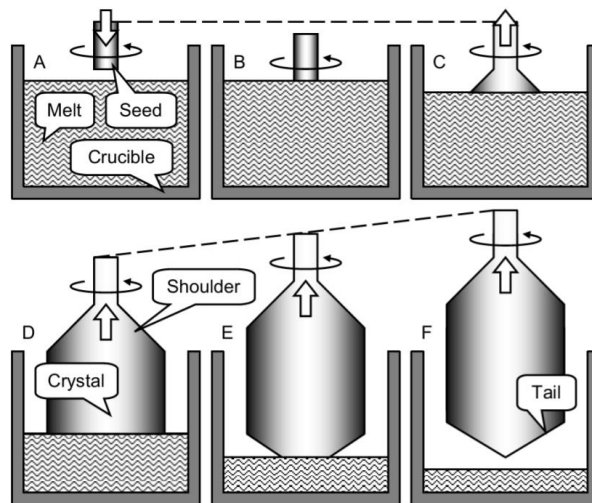
Kolegiravimas divalenčiais šarminių žemių metalų jonais (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) stipriai pakeičia GAGG:Ce scintiliacijos savybes. Ca^{2+} kolegiruotuose kristaluose pakinta sugertis (žr. 2.2 pav.): sugerties ties 2,8eV dažniausiai silpnai sumažėja, tačiau sugertis ties 3,6eV ir didesnėse energijose stipriai išauga. Šie sugerties pokyčiai yra aiškinami Ca^{2+} energijos lygmenimis, gaudyklų formavimusi arti valentinės juostos [14], arba Ce^{4+} formavimusi [7,14]. Šios gaudyklės veikia kaip efektyvūs nespindulinės rekombinacijos centrai, todėl mažina scintiliacijos našumą bei krūvininkų relaksacijos laiką. Tyagi *et. al.* darbe iškeliamą teoriją, kad legiravimas Ca^{2+} sumažina **antisite** defektų bei deguonies vakancijų įtaką arba kiekį, tačiau šių defektų formuojamos krūvininkų gaudyklės nebėra laidumo juostoje. Tyagi *et. al.* tai pat iškeliamą teoriją, kad dėl kalcio gali formuotis ir kiti nespindulinės rekombinacijos keliai. Wu *et. al.* aprašė teoriją, kad Ca^{2+} jonai skatina Ce^{3+} virsti į Ce^{4+} . Ce^{4+} ir Ce^{3+} pasižymi panašia 4f-5d₁, tačiau Ce^{4+} savo 4f lygmenyje neturi elektrono, todėl pradeda dalyvauti liuminescencijos procese tik esant didesnėms negu draustinės juostos tarpas žadinimo energijoms. Tai gali paaiškinti sugerties spektro bei scintiliacijos savybių skirtumus matomus kalciumu kolegiruotuose bandiniuose [5, 7]. Dėl skirtingų atomų radiusų kolegiravimas kalciumu ir magniumu paveikia GAGG:Ce bandinius skirtingai, tačiau tu pokyčių mechanizmai nėra visiškai supracasti. Abu kolegirantai skatina Ce^{4+} formavimą bei mažina liuminescencijos gesimo laiką, tačiau Ca^{2+} daug stipriau silpnina liuminescencijos efektyvumą.

2.4 Czochralski'o auginimo metodas

Šiame skyrelyje trumpai bus aptartas Czochralski'o metodas, kurį naudojant buvo užauginti bandiniai.

Czochralski'o metodas yra vienas iš seniausių industrijoje naudojamų kristalų auginimo metodų [10] dėl mažos auginimo proceso kainos bei didelio lankstumo - leidžia pasiekti aukštą kokybę, parinkti įvairias kristalo dimensijas bei auginti labai skirtingas medžiagas. Tai yra pats populiariausias kristalų auginimo metodas.

Supaprastinta auginimo schema pateikta 2.4 paveiksle. Pirmame etape į tigli sudedamas metalas, kuris yra išlydomas. Tada naudojamas mažas kristalas, vadinamas „sėkla“, kuris yra įmerkiamas lydalo paviršiuje. Toliau sėkla iš lėto traukiama ir lydalas ant jos pradeda kristalizuotis. Tolesnis auginamo kristalo diametras kontroliuojamas sukant sėklą, keičiant traukimo greitį ir kaitinimą. Auginimas baigiamas mažinant diametrą ir vėsinant metalo lydalą. Kiekviename etape yra galimybė keisti ir būtina kontroliuoti bei teisingai parinkti įvairius parametrus, kurie pateikti 2.3 lentelėje.



2.4 pav. Supaprastinta Czochralski'o auginimo metodo schema. Paveikslėlio šaltinis [10].

2.3 lentelė. Czochralski'o metodo auginimo parametrai.

Kontroliuojamas elementas	Faktoriai į kuriuos reikia atsižvelgti
Tiglis	Corozija, lydimosi temperatūra, forma ir dydis, užteršimas, sukimas, t.t.
Atmosfera	Sudėtis, slėgis, srautas, t.t.
Sėkla	Struktūra, sudėtis, orientacija, dydis, forma, t.t.
Traukimas	Traukimo greitis, sukimas (greitis, pagreitis, kryptis) t.t.
Šiluminiai parametrai	Kaitinimo šaltinio galia, kaitinimo zonos dizainas, temperatūros gradientai, t.t.
Lydalas	Sudėtis, sudedamųjų dalių garavimas, korozija, grynumas, t.t.
Kaina	Tiglio ir lydalo medžiagų kaina, laikas kristalo auginimui bei medžiagų paruošimui, prietaisų kaina.

2.5 Scintiliacijos mechanizmai

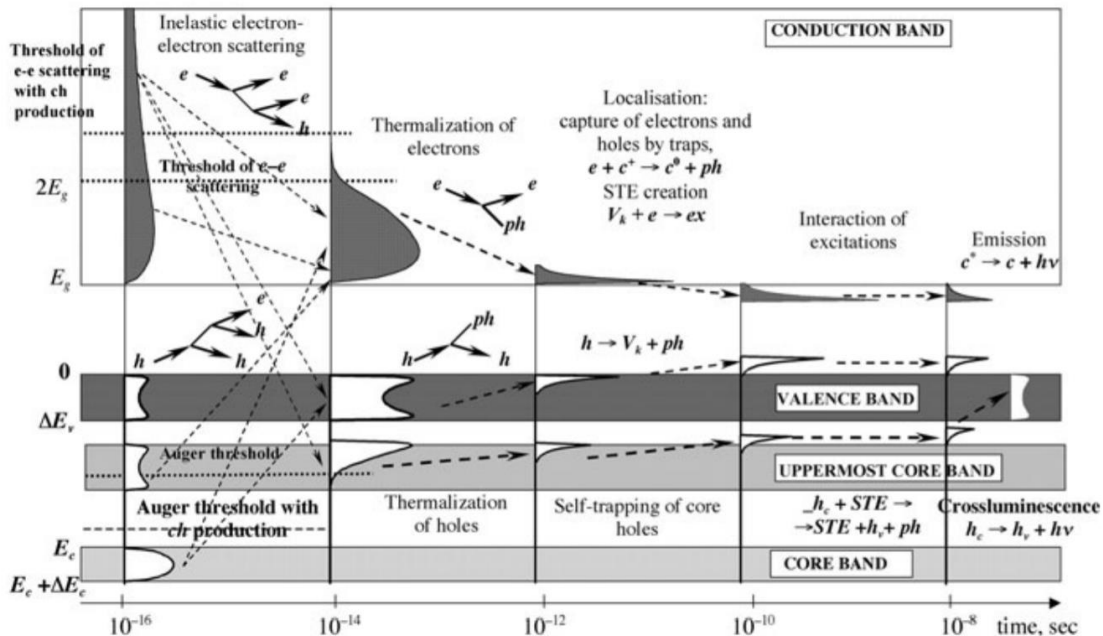
Scintiliacija dažniausiai yra apibrėžiama kaip liuminescencija dielektrinėje, skaidrioje medžiagoje, kurią sukelia jonizuojanti spinduliuotė [19]. Jonizuojanti spinduliuotė, sklisdama scintiliaciniu kristalu, sukuria daugybę sužadinių, kuriuos galima suskirstyti į šiuos pagrindinius etapus:

1. Pirmame etape vyksta didelės energijos fotonų emisija ir sugertis, kurią atlieka karštieji elektronai ir skylės. Šis procesas trunka 10^{-15} - 10^{-16} s ir yra vienintelis, kurio metu daugėja sužadintų krūvininkų. Krūvininkų energija yra lygi jonizuojančios

spinduliuotės prarastai energijai ir nemažėja šio proceso metu. Paprastose sistemose, tokiose kaip šarminių metalų halogeniduose (pvz. NaI), egzistuoja 3 pagrindiniai sužadinių tipai: skylės valentinėje juostoje, elektronai laidumo juostoje ir eksitonai [19].

2. Antras etapas yra krūvininkų termolizacija. Krūvininkai praranda savo energiją kurdami fononus. Šis etapas trunka $\sim 10^{-12}$ s. Šio proceso metu krūvininkų skaičius nepakinta.
3. Trečiame etape sužadiniai yra sugaunami gaudyklėse, spinduliniuose ir nespinduliniuose centruose. Šio etapo laikas gali stipriai kisti ir priklauso nuo centrų ir gaudyklių savybių. Krūvininkų kiekis nepakinta, tačiau truputi sumažėja visa krūvininkų energija. Šį etapą galima laikyti nepusiausvirųjų krūvininkų sąveika su gaudyklėmis ir defektais.
4. Šiame etape pradama atsižvelgti į sąveiką tarp krūvininkų (trečiame atsižvelgiama tik į sąveiką su defektais ir gaudyklėmis). Šis procesas laike persikloja su trečiu, tačiau dažnai yra lėtesnis.
5. Paskutinis etapas susideda iš rekombinacinės emisijos ir nespinduliuotinės rekombinacijos. Pagrindinis procesas yra lokalizuotas ir vyksta liuminescencijos centruose.

Šių procesų apibendrinimas pateiktas 2.5 paveiksle.



2.5 pav. Sužadinių relaksacijos apibendrinimas. Paveikslo šaltinis [19]

2.5.1 Nepusiausvirujų krūvininkų generacija

Toliau aptariamos krūvininkų rekombinacijos ir judrio teorijos yra naudojamos aprašyti puslaidininkiams, tačiau jas galima taikyti ir scintiliatoriams, nes jie turi juostinę energijos lygmenų struktūrą bei gali turėti diskrečius lygmenis tarp jų.

Krūvininkų generacija scintiliatoriuose jonizuojančiąja spinduliuote gali vykti įvairiai, priklausomai nuo spinduliuotės prigimties [19]. Šviesos kvantai gali būti tiesiogiai sugeriami, jeigu jų energija yra pakankamai didelė, kad perkeltų elektroną į laidumo juostą arba sužadintų priemaišas, pavyzdžiui Ce^{3+} ar defektus (čia neatsižvelgiama į dvifotoninę sugertį). Jeigu fotono energija yra artima laidumo juostos ar priemaišos energijai, sužadinimas bus lokalizuotas mažame tūryje aplink priemaišą ar defektą [19]. Didinant šviesos kvanto energiją pradeda pasireikšti antrinių krūvininkų generacija, kuri vyksta tik jeigu sužadintas krūvininkas turi pakankamai energijos sužadinti dar vieną krūvininką. Toliau didinant fotono energiją pradeda vykti Compton'o sklaida bei elektronų ir pozitronų porų kūrimas. Compton'o sklaidos atveju fotonai yra neelastiškai sklaidomi scintiliatoriaus elektronų. Porų kūrimas vyksta tik jeigu fotonas turi bent 511 keV energijos, tuo atveju pradeda atsirasti elektronų ir pozitronų poros, kurios gali sąveikauti su medžiaga.

Krūvį turinčios dalelės (elektronai, pozitronai, branduoliai) gali patekti į scintiliatorių iš išorės arba būti sukurti scintiliuojančio kristalo viduje. Dėl kuloninės sąveikos elektronai turi didelį sąveikos skerspjūvį su medžiaga ir kuria antrinius elektronus. Pozitronai anihiliuoja sukurdami $511 \text{ keV} + E_k$ energijos šviesos kvantą. Alfa dalelės gali susikurti pačiame scintiliatoriuje ir kurti triukšmą. Tai vyksta medžiagose, kurios natūraliai turi radioaktyvių izotopų (pvz. LSO naudojamas lutecis). Alfa dalelės taip pat sukuria mikroskopinius defektus, kurie gadina scintiliatoriaus parametrus [19]. Didelės energijos krūvį turinčios dalelės taip pradeda emituoti bremsstrahlung spindulius (jų emisija vyksta lėtėjant krūvį turinčioms dalelėms), kurie sklinda į visas puses ir sukuria labai išplitusį signalą.

3.1 Skirtuminės sugerties metodas

Skirtuminės sugerties metodas yra vienas iš paprasčiausių ir dažniausiai naudojamų ultra sparčių spektroskopijos metodų, pasižymintis didele laikine skyra, dideliu signalo-triukšmo santykiu ir jautriu [21]. Šis metodas naudojamas tirti nepusiausvirųjų krūvininkų dinamiką. Skirtuminės sugerties metodas arba bendriau žadinimo-zondavimo metodas (*ang. Pump-probe*) naudoja bent du labai trumpus (nuo to priklauso laikinė skyra) lazerio impulsus. Pirmasis spindulys bandinyje sukuria pokyčius (atspindžio koeficiento, sugerties koeficiento ir t.t.), kurie atsiranda dėl nepusiausvirųjų krūvininkų. Antrasis spindulys, vadinamas zonu, yra paveikiamas šių pokyčių ir ši sąveikia registruojama detektoriumi:

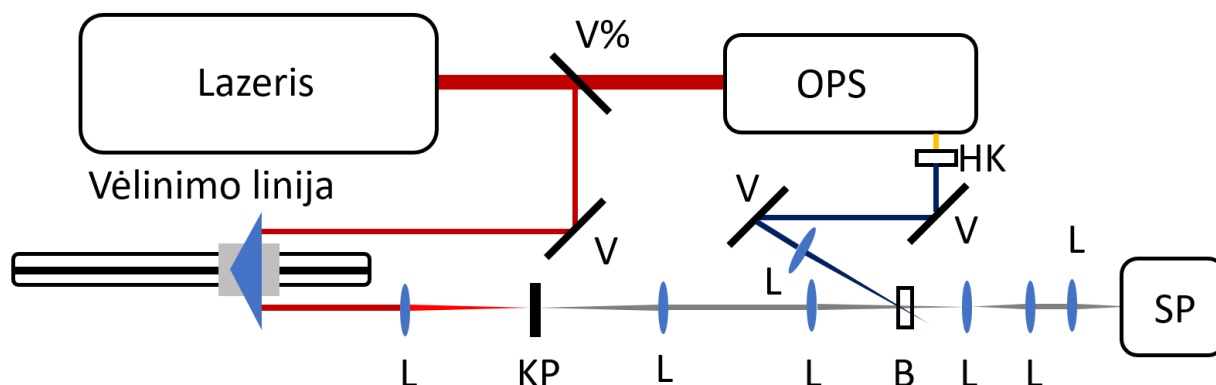
$$DA(\lambda) = \text{Log}\left(\frac{I(\lambda)_{\text{nesužadintas}}}{I(\lambda)_{\text{sužadintas}}}\right), \quad 3,1$$

čia $I(\lambda)$, zondo intensyvumai, kurie yra matuojami prieš ir po bandinio sužadavimo.

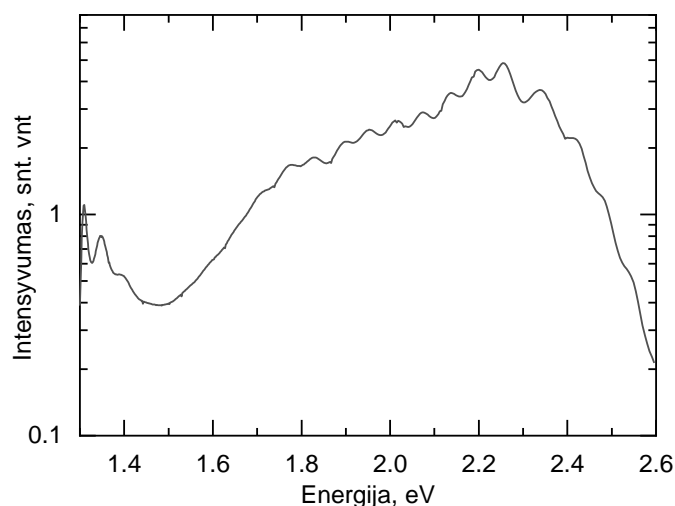
Supaprastinta naudoto eksperimento schema pateikta 3.1 paveiskle. Atliktiems matavimams šiame darbe naudotas 200 fs impulso trukmės 30 kHz dažniu veikiantis lazeris „Pharos“. Jo generuojami 1030nm bangos ilgio impulsai padalijami į dvi dalis panaudojant pusiau pralaidų veidrodį pažymėtą „V%“ (žr. 3.1 pav.). Pirmoji ir didžiausia impulso energijos dalis panaudojama kaupinti optiniam parametriniam stiprintuvui (OPS) kuriame, panaudojant harmonikų generacijos kristalus, keičiamas spinduliuotės bangos ilgis. Žadinimui buvo naudoti du bangos ilgiai 344nm ir 443nm atitinkantys cerio pirmąją ir antrąją sužadintas būsenas (žr. 2,2 pav.). Toliau žadinimo impulsas yra fokusuojamas ant bandinio.

Antroji daug mažesnės energijos 1030nm impulso dalis patenka į vėlinimo liniją, kurioje zondas yra vėlinamas laike bandinį sužadinančio impulso atžvilgiu, stumdant retroreflektorių į priekį ir atgal ateinančio impulso atžvilgiu. Dėl vėlinimo linijos skirtuminės sugerties spektrą galima stebėti skirtingais laiko momentais. Maksimalus vėlinimo laikas priklauso nuo vėlinimo linijos ilgio. Toliau zondas yra fokusuojamas į kvarcinę plokštelę, kurioje generuojamas ištinis baltos šviesos impulsas (žr. 3.2 paveikslą). Tai leidžia zonuoti bandinį plačiame bangos ilgių intervale (paprastai zondavimui naudojamas vieno bangos ilgio impulsas) Toliau zondas yra fokusuojamas į tą pačią bandinio vietą kaip ir žadinimo impulsas. Siekiant užtikrinti gerą spindulių persiklojimą zondo impulso dydis dažniausiai yra 2-3 kartus mažesnis negu žadinančio impulso dydis. Galiausiai zondas krenta į bandinio paviršių, kuriame jis yra paveikiamas visų nepusiausvirųjų krūvininkų (ir laisvųjų, ir sugautų krūvininkų gaudyklėse ir kt.). Poveikio stipris priklauso nuo nepusiausvirųjų krūvininkų tankio. Galiausiai paveiktas zondas yra registruojamas detektoriuje, kur vėliau jis yra lyginamas su nepaveiktu zondo impulsu (praėjęs pro nesužadintą bandinį). Kadangi bandinys yra zonuojamas

gaunami skirtuminės sugerties spektrai, o ne viena kinetika. Atliekant šį ir kitus matavimus bandinys yra laikomas kriostate.



3.1 pav. Supaprastinta naudoto skirtuminės sugerties eksperimento schema: V%- dalinai pralaidus veidrodis, V- veidrodžiai, OPS- optinis parametrinis stiprintuvas, KP- kvarcinė plokštelė, B- bandinys (laikomas kriostate), SP-spektrometras, L-lęšiai.

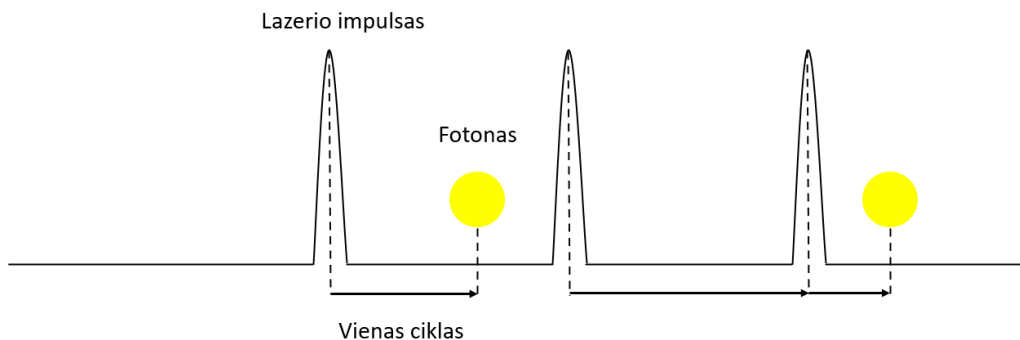


3.2 pav. Zonduojančio pluoštelio spektras, kuris generuojamas apšviečiant kvarcinę plokštelę.

3.2 Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodas

Vienas iš laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodo (toliau TCSPC- *ang. time-correlated single photon counting*) pritaikymų yra fotoluminescencijos matavimai, iš kurių galima gauti informacijos apie: energijos pernašą, krūvininkų pernašą, gaudykles ir jų lygmenis, terminį liuminescencijos slopinimą. Vienas fotonas sukuria nedidelį įtampos pokytį, todėl reikia šį signalą sustiprinti. Keli klasikiniai metodai fotono signalui stiprinti yra fotodaugintuvas, MCP (*ang. Micro channel plate*), griūtinis fotodiodas.

Pats fotonų detektavimais vyksta ciklais. Vienas ciklas trunka nuo žadinančio lazerio impulso pradžios iki tol, kol yra detektuojamas fotonas arba iššaukiamas naujas lazerio impulsas (žr. 3.3 pav.). Detektuojami fotonai yra registruojami histogramos pavidalu: išsaugojama informacija apie tai, kiek ir kokių metu atėjo fotonų.



3.3 pav. Vieno TCSPC matavimo ciklas. Dažniausiai dėl detektoriaus limitacijų fotonai turi būti detektuojami tik kas kelis ciklus

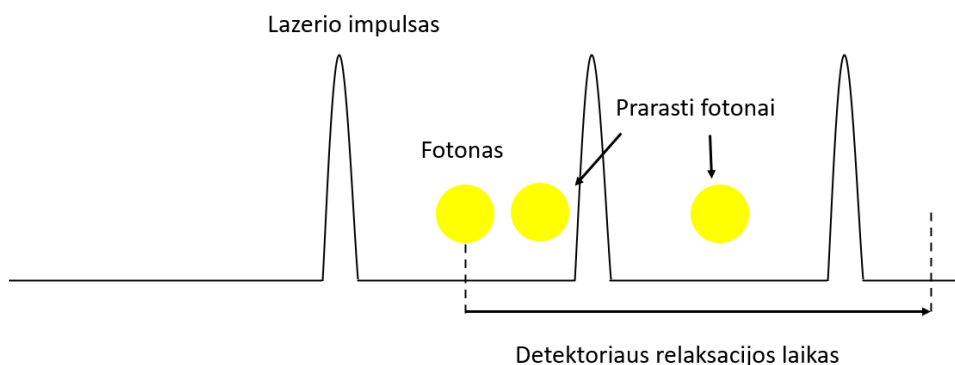
Fotonų detektavimas remiasi Poisson'o pasiskirstymu [22]. Jeigu naudojant TCSPC metodą bandinys emituoja vidutiniškai z fotonų per vieną sužadavimo ciklą, remiantis Poisson'o pasiskirstymu, tikimybė p_n^{ph} , kad buvo emituoti lygiai n fotonų, po kiekvieno sužadavimo ciklo yra:

$$p_n^{ph} = \frac{z^n}{n!} e^{-z} \quad 3.2$$

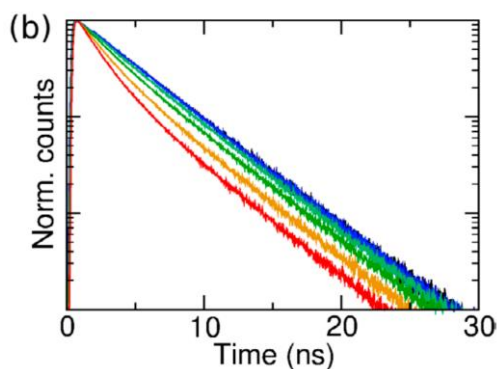
Detektuotų fotonų dalis priklausys nuo detektoriaus kvantinio našumo q . Kadangi visų tikimybių suma yra 1, detektoriaus signalų skaičius N_d priklausys nuo žadinimo impulsų skaičiaus padauginto iš tikimybės detektuoti fotonus, todėl vidutinis detektuotų fotonų skaičius per sužadavimo ciklą a bus lygus:

$$a = \frac{N_{detektuoti}}{N_{sužadimų\ skaičius}} = 1 - e^{-qz} = qz - \frac{(qz)^2}{2!} + \frac{(qz)^3}{3!} - \dots \quad 3.3$$

a didės tiesiškai su qz tik tuo atveju, jeigu tikimybė aptikti daugiau negu vieną įvykį yra labai maža. Svarbu nepamiršti, kad dėl Poisson'o statistikos tikimybė aptikti du ar daugiau fotonus per vieną sužadavimo impulsą niekada negali būti lygi nuliui. Detektuojant du ar daugiau fotonų per vieną sužadavimo ciklą prasideda signalo kaupimasis (žr. 3.4 paveikslas). Dėl signalo kaupimosi kinetika pradeda trumpėti, nes tikimybė detektuoti anksčiau išspinduliuotus fotonus yra didesnė negu vėliau išspinduliuotų fotonų, kurie yra prarandami dėl detektoriaus relaksacijos laiko (žr. 3.5 pav.). Signalo kaupimosi galima išvengti sumažinant žadinimo intensyvumą arba priveriant detektoriaus sklendę.



3.4 pav. Signalų kaupimasis dėl detektoriaus relaksacijos laiko. To galima išvengti sumažinant į detektorius patenkančių fotonų skaičių.



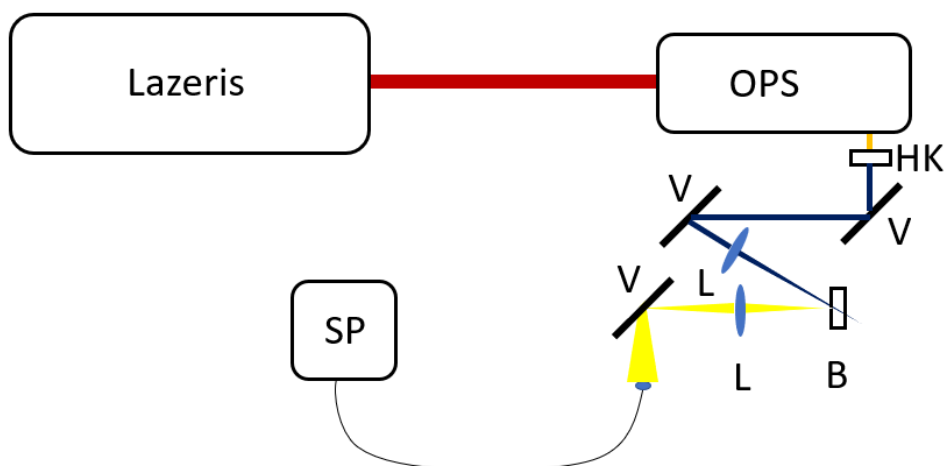
3.5 pav. Signalų kaupimasis. Mėlyna spalva pažymėtas tikrasis signalas, o raudona, geltona ir žalia spalvomis per intensyvūs signalai. Paveikslo šaltinis [22].

3.2 Liuminescencijos matavimai

Liuminescencija yra vadinama medžiagos spinduliuotė nesusijusi su kūno terminiu spinduliavimu. Liuminescencija pagal gesimo laiką ir sužadintos medžiagos relaksacijos kelius skirstoma į fluorescenciją ir fosforescenciją (daug lėtesnė, spinduliavimas gali užtrukti iki sekundės ar net ilgiau). Priklausomai nuo sužadinimo tipo liuminescencija yra skirstoma į fotoluminescenciją (medžiaga yra sužadinama dėl fotonų sugerties), termoluminescenciją (šildomos ar šaldomos medžiagos švytėjimas), katodoluminescenciją (sužadinama katodiniais spinduliais) ir kt. Šviesos sugertis ir liuminescencija vyksta dėl elektronų šuolių tarp energijos lygmenų (kietame kūne tai gali būti draustinė ir laidumo juostos bei priemaišiniai ar defektų lygmenys, o molekulėse tai yra molekulių orbitalės ir rotaciniai lygmenys). Sužadintas elektronas relaksuoja spinduliniu arba

nespinduliniu būdu. Iš spindulinės relaksacijos bangos ilgio bei trukmės yra gaunama informacijos apie medžiagos energijos lygmenų struktūrą.

3.6 paveiksle pateikta supaprastinta atliktų fotoluminescencijos matavimų schema. Lazero generuojamas impulsas patenka į optinį parametrinį stiprintuvą, kur yra pakeičiamas šio impulso bangos ilgis. Toliau lazerio impulsas patenka į harmonikos kristalą, kur lazerio spindulio bangos ilgis dar kartą yra sumažinamas. Tada lazerio impulsas yra fokusuojamas į bandinį. Sužadintas GAGG:Ce bandinys emituoja spektrą, kurio smailė yra ties 520nm. Toliau emisija yra surenkama šviesolaidžiu ir nuvedama į spektrometrą, kuriame yra registruojamas GAGG:Ce bandinio liuminescencijos spektras.

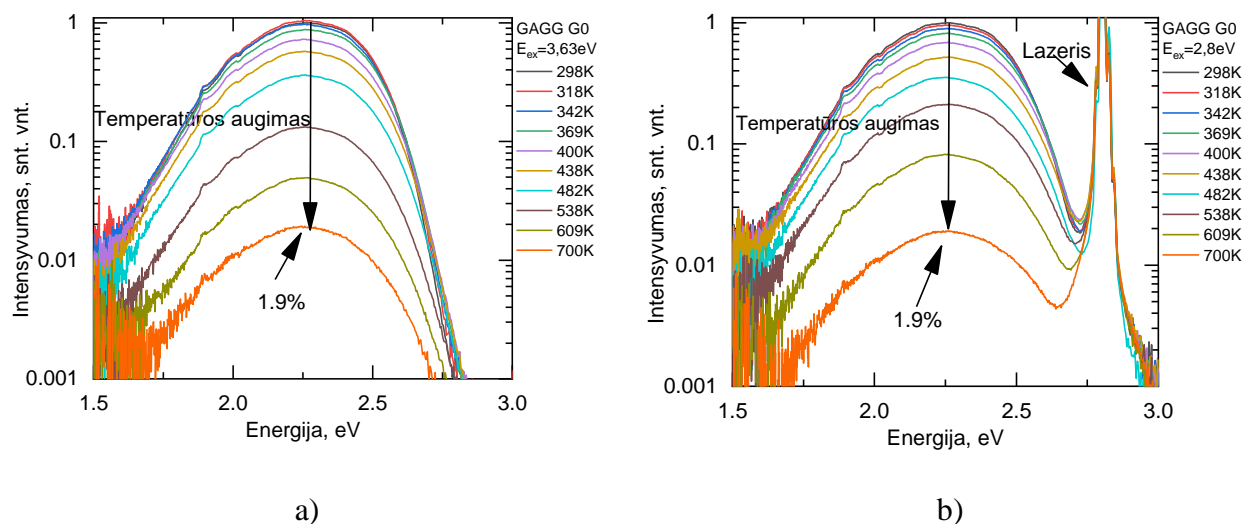


3.6 pav. Naudotų liuminescencijos matavimų schema. OPS- optinis parametrinis stiprintuvas, HK- harmonikos kristalas. V- veidrodžiai, L- lęšiai, B- bandinys laikomas kriostate, SP- spektrometras ir šviesolaidis.

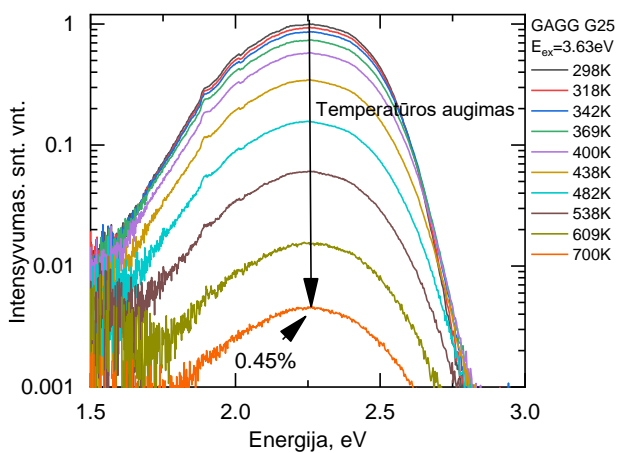
4.1 Rezultatai ir jų aptarimas

GAGG:Ce bandiniai gauti iš partnerių: Scintiliacinių medžiagų instituto, Charkovas, Ukraina; Furukawa Scintitech Corporation, Japonija; Fomos Materials, Maskva, Rusija. Visi tirti GAGG:Ce bandiniai buvo užauginti Czochralski'o metodu. G0 bandinys yra nominaliai nekolegiruotas, o kiti bandiniai yra papildomai kolegiruoti 7, 10 ir 25 ppm magniu (atitinkamai G7, G10 ir G25 bandiniai).

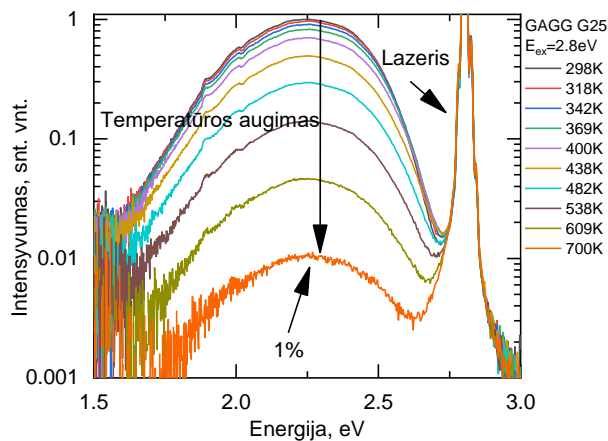
Siekiant įvertinti magnio poveikį scintiliacijos našumui bei Ce^{3+} energijos lygmenims, buvo atlikti fotoluminescencijos matavimai. Analogiškai kitiems atliktiems matavimams bandinių sužadimui buvo naudoti 2,8eV ir 3,63eV energijų fotonai bei matavimai buvo atlikti 298-700K temperatūrų intervale. 4.1 pav. a, b ir 4.2 pav. a, b grafikuose pateikti G0 ir G25 bandinių fotoluminescencijos spektrai. Lyginant tarpusavyje G0 ir G25 bandinius buvo pastebėta, kad kolegiravimas magniu daug stipriau slopina liuminescenciją didinant bandinio temperatūrą: apie du kartus esant 2,8eV fotonų žadinimo energijai ir apie 4 kartus esant 3,63eV žadinimui. Taip pat buvo pastebėta, kad sužadinus didesnės energijos fotonais magniu nekolegiruoto bandinio liuminescencijos slopimas nepakinta, o kolegiruoto padidėja apie 2 kartus. Palyginus tarpusavyje visų bandinių spektrus (žr. 4.3 pav) galima padaryti išvadą, kad kolegiravimas magniu nekeičia $Ce^{3+} 5d_1 \rightarrow 4f$ šuolio energijos. Kadangi Ce^{4+} emisijos energija yra labai artima Ce^{3+} emisijos energijai [7], iš 4.3 pav pateiktų spektrų Ce^{4+} kiekio negalima įvertinti. Skirtingos žadinimo fotonų energijos neturėjo įtakos nekolegiruoto bandinio liuminescencijos terminiam gesimui.



4.1 pav. GAGG:Ce G0 bandinio liuminescencijos spektrai įvairiose temperatūrose. A) paveiksle liuminescencija yra sužadinama 3.63eV energijos fotonais, B) paveiksle 2.8eV energijos fotonais. Žadinimo fotonų energija neturi įtakos terminiam liuminescencijos gesimui.

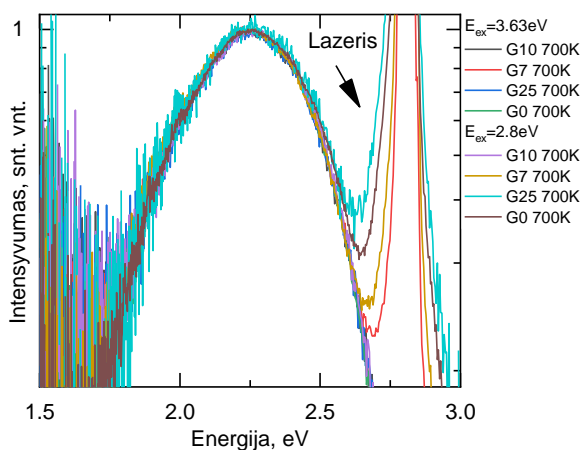


a)

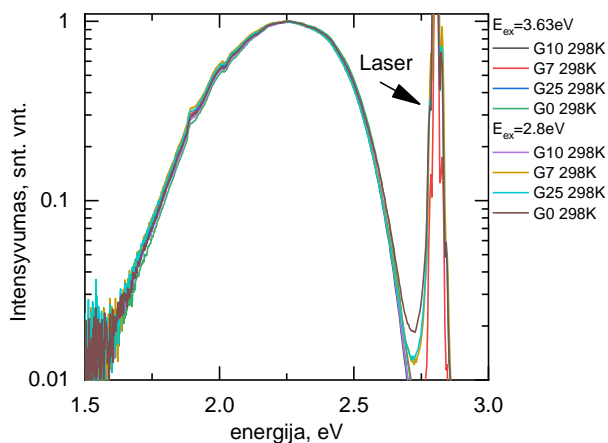


b)

4.2 pav. . GAGG:Ce G25 bandinio liuminescencijos spektrai įvairiose temperatūrose. A) paveiksle liuminescencija yra sužadinama 3.63eV energijos fotonais, B) paveiksle 2.8eV energijos fotonais. Žadinimo fotonų energija bei kolegiravimas magniu paveikia liuminescencijos terminį gesimą.



a)

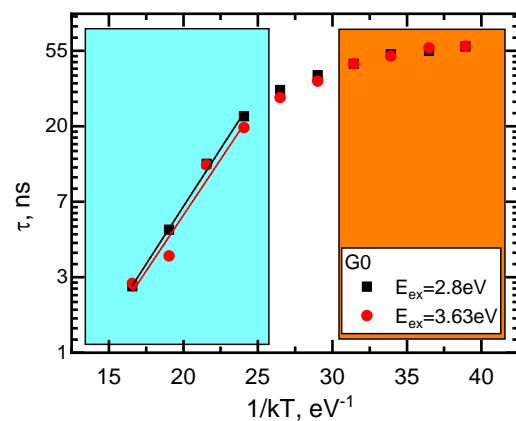
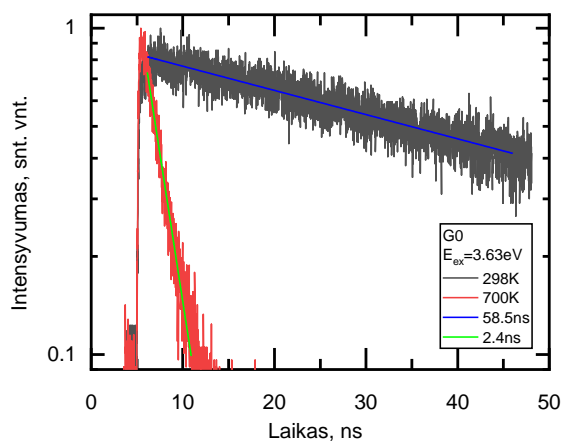


b)

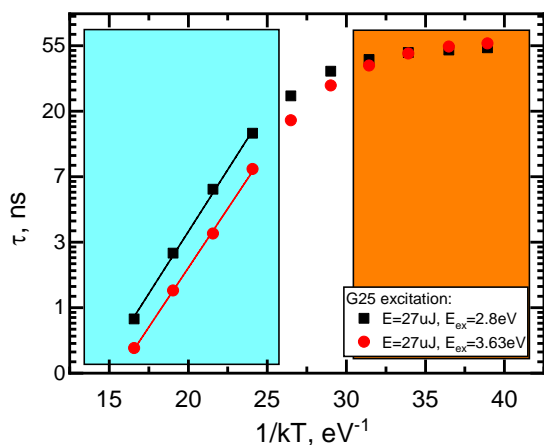
4.3 pav. GAGG:Ce bandinių normalizuoti liuminescencijos spektra: A) 700K temperatūroje; B) 298K temperatūroje. Mg²⁺ nepaveikia 5d₁-> šuolio energijos.

Siekiant nustatyti liuminescencijos gesimo trukmes buvo atliktas laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo eksperimentas, kurio metodika yra aptarta 3 skyrelyje. Norint sumažinti triukšmą prieš detektoriaus sklendę buvo pastatytas 550nm interferencinis monochromatinis filtras (artimas bangos ilgis GAGG:Ce liuminescencijos smailei, kuri yra ties ~520nm). Matavimai buvo atlikti 298-700K temperatūrose. Visos išmatuotos liuminescencijos gesimo kinetikos buvo aproksimuotos vienksoponentiniu gesimu kinetikų pradinėse dalyse. G0 bandinio liuminescencijos gesimo kinetikos dviejose skirtingose temperatūrose pateikti 4.4 paveiksle. Gautos bandinių liuminescencijos gesimo trukmės (55-58ns) artimos tipinių GAGG:Ce bandinių vertėms [5]. Siekiant nustatyti aktyvacijos

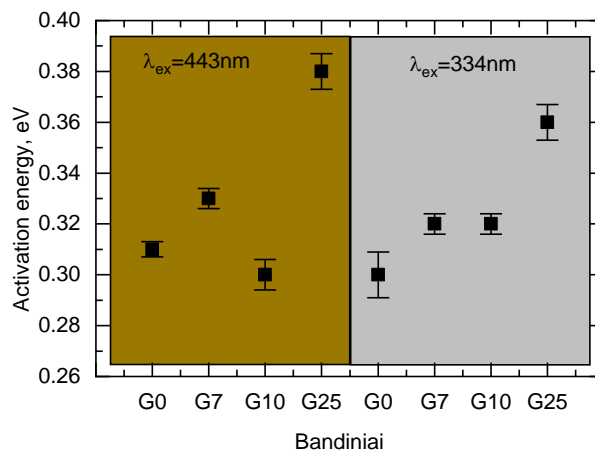
energiją buvo atvaizduotos Arėnijaus priklausomybės: $\ln(\tau)$ nuo $1/kT$, čia k - Boltzmano konstanta, T - temperatūra kelvinais, τ -krūvininkų relaksacijos spartos. G0 ir G25 bandinių Arėnijaus priklausomybės pavaizduotos 4.5-4.6 paveiksluose. Visuose Arėnijaus grafikuose pastebėtos dvi aktyvacijos energijos: viena žemų temperatūrų srityje (pavaizduota oranžine spalva 4.5-4.6 paveiksluose), o kita aukštų temperatūrų srityje (pavaizduota žydra spalva 4.5-4.6 paveiksluose). Kolegiravimas magniu neturėjo žymios įtakos bandinių liuminescencijos gesimo trukmėms žemose temperatūrose. Skirtingų energijų žadinimo fotonai taip pat neturėjo žymios įtakos liuminescencijos gesimo trukmėms. Apskaičiuotos aktyvacijos energijos pateiktos 4.7 paveiksle. Kolegiravimas didesniu magnio kiekiu pakėlė aktyvacijos energiją nuo $\sim 0,31\text{eV}$ iki $0,38\text{eV}$. Dėl mažo matavimų skaičiaus žemoje temperatūroje bei nedidelės aktyvacijos energijos, žemos temperatūros aktyvacijos energijos negalima tiksliai nustatyti, tačiau visiems bandiniams ji yra $<0,04\text{eV}$.



4.4 pav. GAGG:Ce G0 bandinio TCSPC matavimų rezultatai 298K ir 700K laipsnių temperatūrose. Abi kinetikos aproksimuotos tiesėmis. **4.5 pav.** GAGG:Ce G0 bandinio Arėnijaus matavimų rezultatai 298K ir 700K laipsnių temperatūrose. Abi kinetikos aproksimuotos tiesėmis.

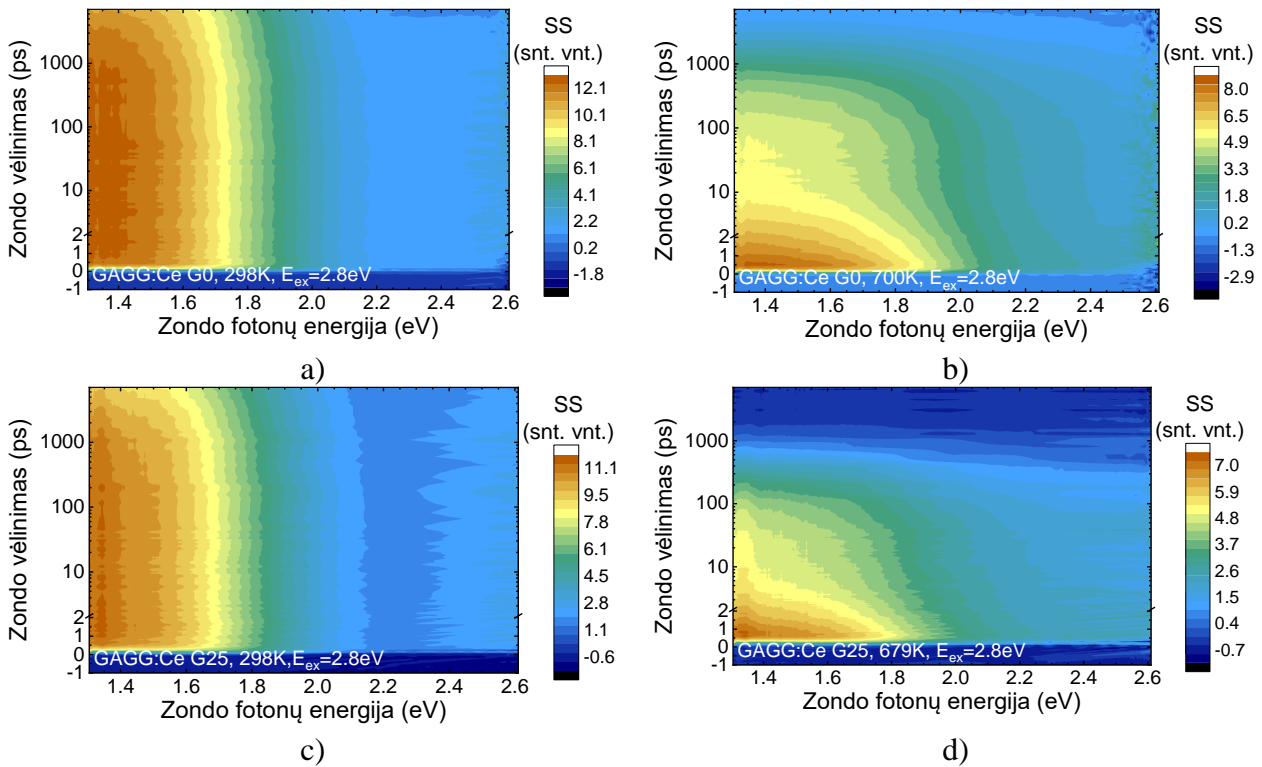


4.6 pav. GAGG:Ce G0 bandinio Arėnįjau grafikas. Matomas liuminescencijos greitis. Kolegiravimas magniu paveikia žadinant didesnės energijos aktyvacijos energiją. fotonais

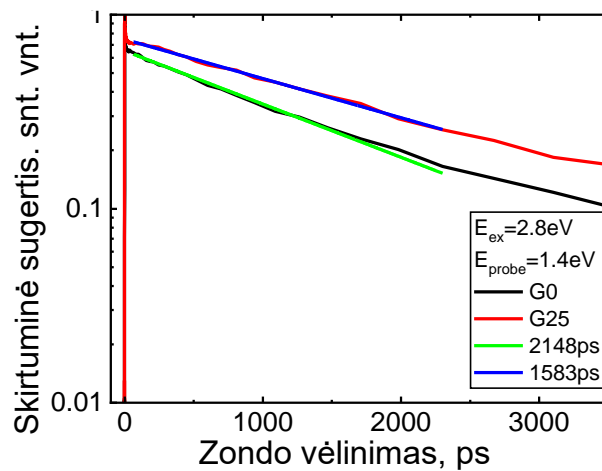


4.7 pav. GAGG:Ce bandinių aktyvacijos energijos. Kolegiravimas magniu paveikia žadinant didesnės energijos aktyvacijos energiją. fotonais

Nepusiausvirųjų krūvininkų relaksacijos trukmei nustatyti buvo atlikti skirtuminės sugerties matavimai, kurių metodika aptarta 3 skyriuje. Nepusiausvirieji krūvininkai buvo generuojami naudojant 2,8eV ir 3,63eV energijų fotonus, kurie atitinka cerio sužadimus į pirmą ir antrą sužadintą būseną. Pastaroji yra laidumo juostoje. Matavimai buvo atlikti 298-700K temperatūrose. 4.8 paveiksluose pateikti GAGG:Ce G0 ir G25 bandinių skirtuminės sugerties spektrai kambario ir 700K temperatūrose, naudojant 2,8eV žadinimo fotonų energiją. Didėjant temperatūrai abiejose skirtuminės sugerties spektruose pastebima pagreitėjusi nepusiausvirųjų krūvininkų relaksacija, tačiau magniu legiruoto bandinio atveju šis efektas yra labiau išreikštas (žr. 4.9paveikslas).



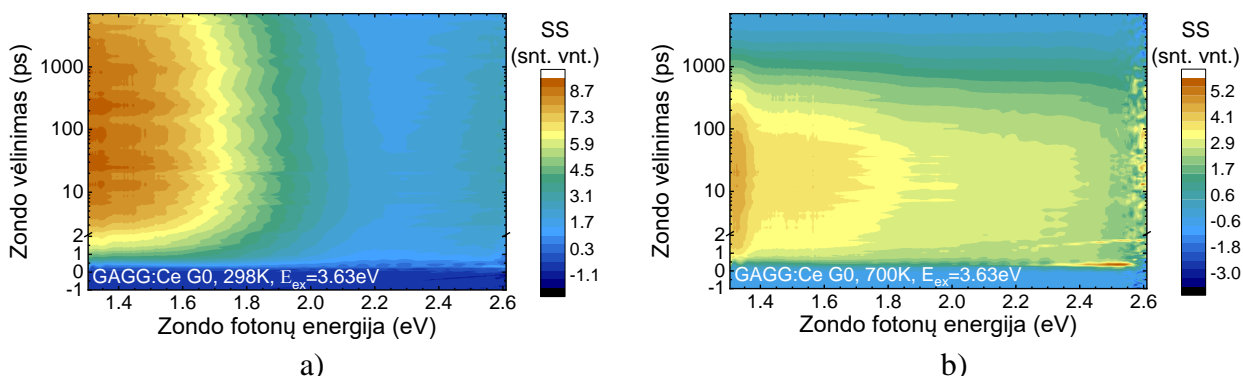
4.8 pav. GAGG:Ce G0 ir G25 bandinių skirtuminės sugerties spektrai žadinant 2,8eV energijos fotonais 298K ir 700K laipsnių temperatūrose. Pakėlus bandinių temperatūrą scintiliacija pagreitėja



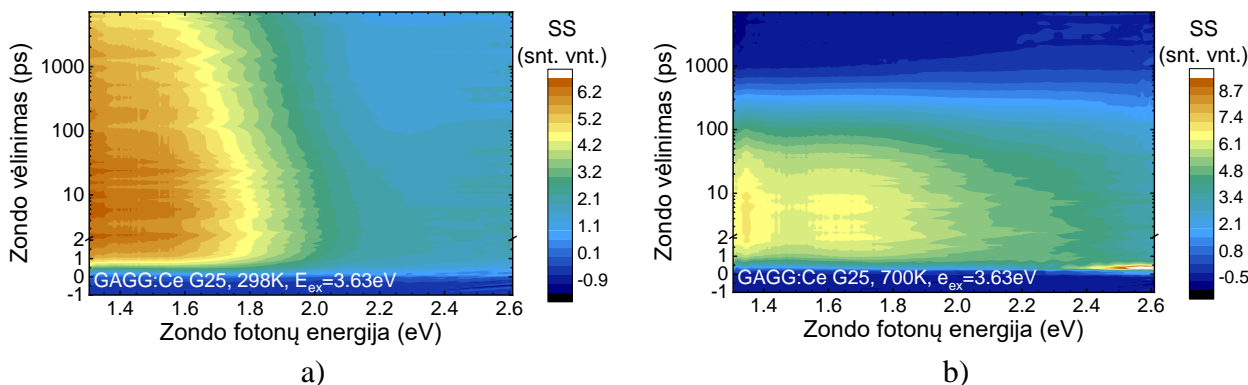
4.9 pav. GAGG:Ce G0 ir G25 skirtuminės sugerties kinetikos 700K temperatūroje. Magniu legiruotas bandinys pasižymi greitesne liuminescencijos gesimo trukme.

4.10 ir 4.11 paveiksluose pateikti GAGG:Ce G0 ir G25 bandinių skirtuminės sugerties spektrai kambario ir 700K temperatūrose naudojant 3,63eV žadinimo fotonų energiją. Abiejuose bandiniuose matomas skirtuminės sugerties spektro išplitimas didėjant temperatūrai. Lyginant G0 ir G25 bandinių spektrus esant 3,63eV žadinimo fotonų energijai pastebima nežymiai sustiprėjusi sugertis ties 1,6eV-2,4eV zondo energijas (4.12a pav.), kuri galėjo atsirasti arba dėl Mg^{2+} energijos lygmenų [6] arba dėl mažo GAGG:Ce sudėties skirtumų tarp matuotų bandinių [5]. Kaip ir 2,8eV žadinimo fotonų

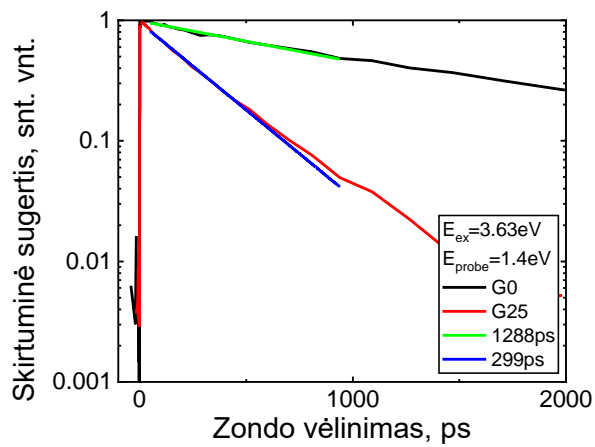
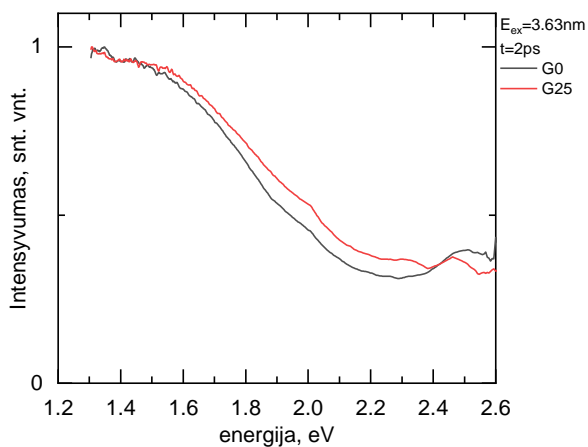
energijos atveju žadinant 3,63eV energijos fotonais pastebimas nepusiausvirųjų krūvininkų relaksacijos pagreitis didinant bandinio temperatūrą (4.12b pav.), tačiau relaksacijos spartų skirtumas tarp legiruoto ir nelegiruotų bandinių yra daug didesnis negu 2,8eV žadinimo fotonų atveju.



4.10 pav. GAGG:Ce G0 bandinio skirtuminės sugerties spektrai žadinant 3.63eV energijos fotonais 298K ir 700K laipsnių temperatūrose. Pakėlus bandinių temperatūrą scintiliacija pagreitėja

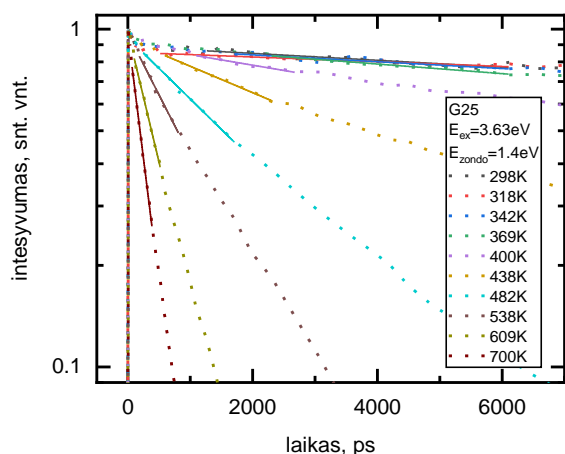


4.11 pav. GAGG:Ce G25 bandinio skirtuminės sugerties spektrai žadinant 3.63eV energijos fotonais 298K ir 700K laipsnių temperatūrose. Pakėlus bandinių temperatūrą scintiliacija pagreitėja

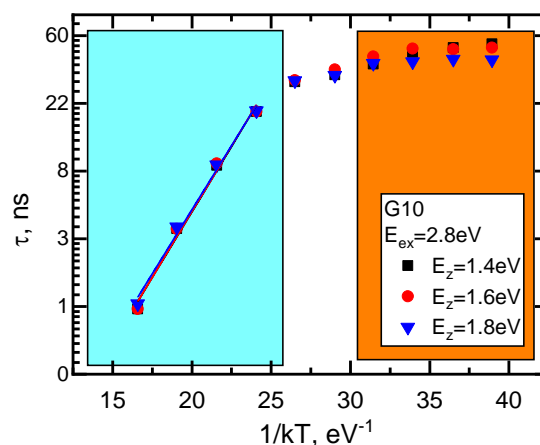


4.12 pav. A) Skirtuminės sugerties spektras po 2ps vėlinimo. Matomas nežymus sugerties sustiprėjimas magniu kolegeruotame bandinyje. B) G0 ir G25 bandinių Skirtuminės sugerties kinetikos. Legiruoto bandinio kinetika daug greitesnė.

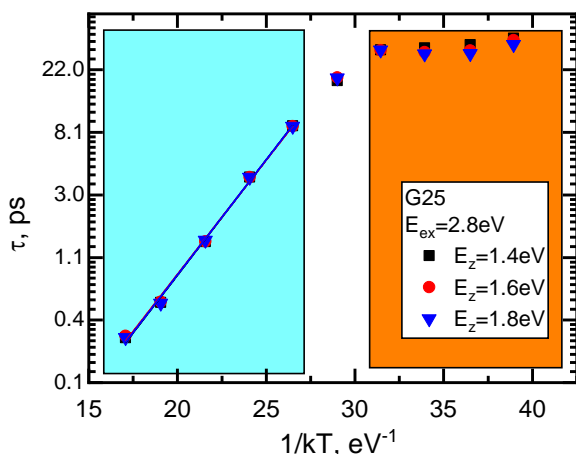
Siekiant supaprastinti skirtuminės sugerties spektrų analizę buvo pasirinktos 3 zondo energijos: 1.4eV, 1.6eV ir 1.8eV ties kuriomis buvo atliekama tolimesnė duomenų analizė. Atvaizdavirus skirtuminės sugerties kinetikas ties 3 pasirinktomis energijomis (1,4eV žadinimo fotonų energijos kinetika pateikta 4.13 paveiksle). Visų gautų kinetikų pradžios buvo aproksimuotos vienkisponentiniu gesimo dėsniumi ir skiriasi tik nepusiausvirųjų krūvininkų relaksacijos spartomis. Gautos nepusiausvirųjų krūvininkų relaksacijos trukmių vertės kambario temperatūroje (40-53ns) yra gan artimos TCSPC matavimais gautomis vertėms. Aktyvacijos energijos nustatymas vyko analogiškai TCSPC matavimų atveju. Aproksimavus abi sritis tiesėmis buvo nustatytos nepusiausvirųjų krūvininkų aktyvacijos energijos, kurios pateiktos 4.14 paveiksle. Buvo pastebėta, kad legiravimas magniu padidina aktyvacijos energiją. Dėl mažo matavimų skaičiaus žemoje temperatūroje bei nedidelės aktyvacijos energijos, žemų temperatūrų srities aktyvacijos energijos negalima tiksliai nustatyti, tačiau visiems bandiniams ji yra $<0,04\text{eV}$.



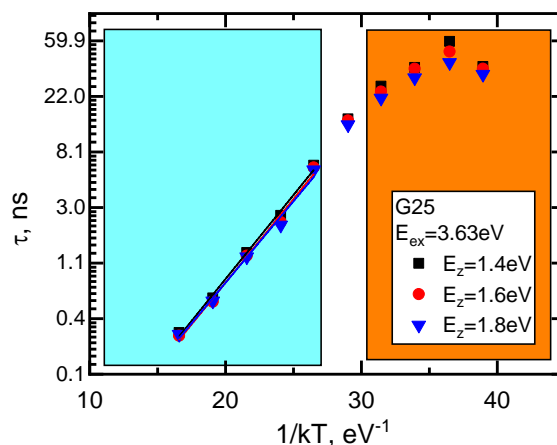
4.13 pav. GAGG:Ce G25 bandinio skirtuminės sugerties kinetikos.



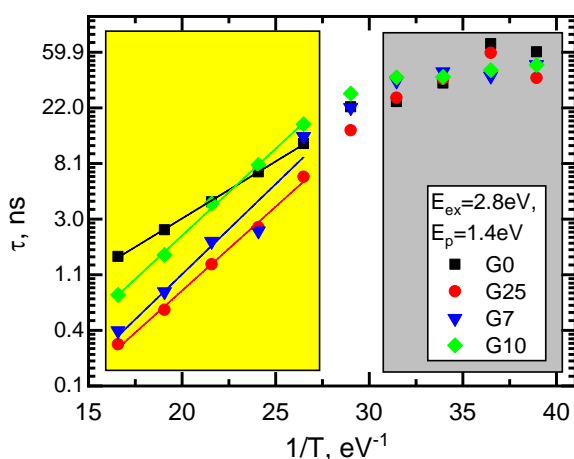
4.14 pav. GAGG:Ce G10 bandinio Arėnijaus kreivės. Zondo energija nepaveikia nei E_a , nei rekombinacijos laiko.



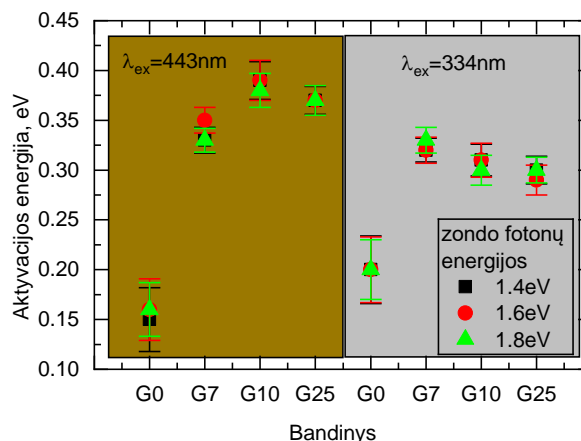
4.15 pav. GAGG:Ce G25 bandinio Arėnijaus kreivės. Zondo energija nepaveikia nei E_a , nei rekombinacijos laiko.



4.16 pav. GAGG:Ce G25 bandinio Arėnijaus kreivės. Zondo energija nepaveikia nei E_a , nei rekombinacijos laiko.



4.17 pav. GAGG:Ce bandinių Arėnijaus priklausomybės. Matomas Aktyvacijos energijos bei liuminescencijos trukmių priklausomybė nuo legiravimo tik aukštesnių temperatūrų intervale.



4.18 pav. GAGG:Ce bandinių aktyvacijos energijos. Pastebėta, kad legiravimas padidina aktyvacijos energiją. Didesnės G0 paklaidos atsirado dėl temperatūros nestabilumų atliekant matavimus.

Vienas iš būdų interpretuoti matavimų rezultatus yra remiantis Wu *et. al.* darbu, kuriame buvo tiriamas GAGG:Ce bandinių kolegiravimas kalciu (labai panašus poveikis kaip ir magnio). Šio straipsnio autoriai parodė, kad GAGG:Ce kolegiravimas dideliu kiekiu kalcio skatina beveik visus Ce^{3+} liuminescencijos centrus virsti Ce^{4+} . Jie taip pat nustatė, kad skirtumas tarp $Ce^{3+} 5d_1$ ir $Ce^{4+} 5d_1$ lygmenų energijų yra apie 0,3eV (tai gali būti susieta su nustatyta G0-G25 bandinių 0,32-0,38eV aktyvacijos energijomis), o $Ce^{4+} 5d_1$ lygmuo yra per 0,13eV nuo laidumo juostos. Wu *et. al.* teigia, kad liuminescencijos pagreitėjimas atsiranda dėl daug efektyvesnio ir greitesnio Ce^{4+} liuminescencijos mechanizmo, o liuminescencijos slopinimą priskiria dėl Ca^{2+} susiformuojančioms krūvininkų gaudyklėms ir $Ce^{4+} 5d_1$ lygmens buvimą arčiau laidumo juostos negu $Ce^{3+}5d_1$ lygmenis.

Tačiau Wu *et. al* iškelta teorija negali būti pritaikyta paaiškinti rezultatams gautiems šiame darbe, nes remiantis Tamulaitis *et. al.*, esant tokiam mažam įterptam kiekiui magnio (7-25ppm) susiformuojančių Ce^{4+} liuminescencijos centrų skaičius turėtų būti labai mažas lyginant su Ce^{3+} centrais. Be to, atliekant skirtuminės sugerties bei TCSPC matavimus, nebuvo pastebėta 0,13eV aktyvacijos energija.

Kita gautų rezultatų interpretacija gali būti atlikta remiantis Satoh *et. al.* darbu, kurio straipsnio autoriai tyrė GAGG:Ce scintiliacinius kristalus, naudodami laikinius fotoluminescencijos matavimus, atliktus keliose skirtingose temperatūrose. Satoh *et. al.* darbe fotoluminescencija buvo sužadinama naudojant 3,6eV energijos fotonų žadinimą, atitinkantį Ce^{3+} sužadinimą į $5d_2$ energijos lygmenį. Straipsnio autoriai iškėlė teoriją paaiškinti liuminescencijai skirtingose temperatūrose bei lėtųjų ir greitųjų liuminescencijos gesimo komponentų prigimtį, kai GAGG:Ce bandinys yra sužadinamas į antrą sužadintą būseną. Pagal Satoh *et. al.* GAGG:Ce liuminescencija yra stipriai paveikta elektronų gaudyklių lygmens, kuris, pagal straipsnio autorių rezultatus, yra 0,25eV nutolęs nuo laidumo juostos. Šis lygmuo tiesiogiai konkuruoja su Ce^{3+} $5d_1$ lygmeniu ir elektronas patekęs į šį gaudyklių lygmenį gali: a) pasinaudoti termiškai aktyvuojamu tuneliavimu ir pateikti į $5d_1$ lygmenį; b) termiškai aktyvuotas patekti į laidumo juostą iš kurios jis šoka į nespindulinės rekombinacijos centrus, į $5d_1$ lygmenį arba vėl į tą patį elektronų gaudyklių lygmenį (daug didesnė tikimybė patekti į nespindulinės rekombinacijos centrus). Satoh *et. al.* iškelta teorija gali būti pritaikyta paaiškinti nustatytoms aktyvacijos energijoms, tačiau nepaaiškinta magnio įtakos. Kolegiravumą magniu galima paaiškinti remiantis Tamulaitis *et al* ir Tyagi *et al* darbais. Tyagi *et al* darbe iškeliamą teoriją, kad kolegiravimas Ca^{2+} sumažina negilių krūvininkų gaudyklių įtaką liuminescencijai, tačiau sukuria papildomų gilių gaudyklių bei nespindulinės rekombinacijos centrų. Tamulaitis *et. al.* darbe taip pat yra iškeliamą teorija, kad Mg^{2+} mažina sėklių gaudyklių įtaką liuminescencijai.

Kitas būdas aiškinti magnio įtaką aktyvacijos energijoms bei liuminescencijos gesimo trukmėms gali būti iškeltas remiantis Babin *et. al.* (2018) darbu, kuriame buvo atliekami fotoluminescencijos ir termiškai aktyvuotos liuminescencijos matavimai siekiant nustatyti Mg^{2+} kolegiravimo įtaką GAGG:Ce scintiliaciniams kristalams. V. Babin darbe buvo iškelta teorija, kad kolegiruojant GAGG:Ce bandinius magniu formuojasi dviejų tipu Ce^{3+} liuminescencijos centrai: paprasti ir perturbuoti artimų Mg^{2+} jonų. Babin *et. al.* darbe buvo nustatytos dvi aktyvacijos energijos 0,21eV nelegiruotam bandiniui ir 0,35eV magniu legiruotam bandiniui (šiuose darbe gautos vertės 0,31eV ir 0,38eV, tačiau šis skirtumas galėjo atsirasti dėl skirtingų cerio ir magnio kiekių). Babin *et. al.* darbe iškeliamą teorija, kad cerio perturbavimas magnio jonais sumažina energijos barjerą liuminescencijos optiniam gesimui (pateikiamas vibroninės relaksacijos iš $5d_1$ lygmens pavyzdys), tai sumažina liuminescencijos našumą. Kadangi V. Babin darbe naudoti bandiniai buvo kolegiruoti didesniu magnio kiekiu (mažiausiai kolegiruotas bandinys turėjo apie 3 kartus daugiau magnio negu

šiam darbe naudotas G25 bandinys), nėra žinoma ar šiame darbe naudotiems bandiniams galima pritaikyta *Babin et. al.* iškelta teorija.

Remiantis anksčiau aptartą literatūra negalima vienareikšmiškai nustatyti aktyvacijos energijos kilmę bei magnio įtaką GAGG:Ce bandiniams. Aktyvacijos energija gali būti susieta arba su GAGG:Ce $5d_1$ lygmeniu nuo laidumo juostos arba su arti laidumo juostos esančiomis gaudyklių lygmenimis. Naudojant $5d_1$ lygmens interpretaciją GAGG:Ce kolegiraviams magniu keičia Ce^{3+} lygmenų atstumą nuo nespindulinės relaksacijos centrų išlaikydamas tuos pačius tarpus tarp Ce^{3+} lygmenų. Didinant temperatūrą liuminescencija greitėja bei našumas liuminescencijos mažėja dėl nespindulinės relaksacijos kelių kuriuos sukuria magnis. Naudojant kitą interpretaciją aktyvacijos energija yra siejama su gaudyklių lygmeniu arti laidumo juostos. Didėjant temperatūrai elektronai yra termiškai sužadunami iš gaudyklių į laidumo juostą, kur dalis jų patenka į nespindulinės rekombinacijos centrus, o kitas dalis į Ce^{3+} $5d_1$ lygmenį, dėl to matomas liuminescencijos greitėjimas ir liuminescencijos našumo mažėjimas, o magnis sukuria papildomų nespindulinės rekombinacijos centrų.

5.1 Pagrindiniai rezultatai ir išvados

Atlikus rezultatų analizę buvo padarytos tokios išvados:

- GAGG:Ce scintiliacinių kristalų legiravimas magniu sukuria papildomų nespindulinės rekombinacijos kelių, kurie spartina liuminescenciją bei mažina scintiliacijos našumą didesnėse temperatūrose.
- GAGG:Ce scintiliacinių kristalų kolegiravimas magniu neturi pastebimos įtakos liuminescencijos gesimo trukmei kambario temperatūroje.
- Įvertinta GAGG:Ce liuminescencijos terminio gesinimo aktyvacijos energija, kai Mg kiekis 0 – 25 ppm, yra 0,31-0,38 eV.

6. Literatūra

- [1] Auffray, E., Augulis, R., Borisevich, A., Gulbinas, V., Fedorov, A., Korjik, M., Lucchini, M.T., Mechinsky, V., Nargelas, S., Songaila, E. and Tamulaitis, G., 2016. Luminescence rise time in self-activated PbWO_4 and Ce-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ scintillation crystals. *Journal of Luminescence*, 178, pp.54-60.
- [2] Paul Lecoq, Alexander Gektin and Mikhail Korzhik, *Inorganic Scintillators for Detector Systems Physical Principles and Crystal Engineering*, Springer International Publishing Switzerland 2017
- [3] Moszyński, M., Ludziejewski, T., Wolski, D., Klamra, W. and Norlin, L.O., 1994. Properties of the YAG: Ce scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 345(3), pp.461-467.
- [4] Nikl, M., Pejchal, J., Mihokova, E., Mares, J.A., Ogino, H., Yoshikawa, A., Fukuda, T., Vedda, A. and D'Ambrosio, C., 2006. Antisite defect-free $\text{Lu}_3(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_5\text{O}_{12}$: Pr scintillator. *Applied physics letters*, 88(14), p.141916.
- [5] Babin, V., Bohacek, P., Grigorjeva, L., Kučera, M., Nikl, M., Zazubovich, S. and Zolotarjovs, A., 2017. Effect of Mg^{2+} ions co-doping on luminescence and defects formation processes in $\text{Gd}_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$: Ce single crystals. *Optical Materials*, 66, pp.48-58.
- [6] Tyagi, M., Meng, F., Koschan, M., Donald, S.B., Rothfuss, H. and Melcher, C.L., 2013. Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce-doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ scintillator. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(47), p.475302.
- [7] Wu, Y., Meng, F., Li, Q., Koschan, M. and Melcher, C.L., 2014. Role of Ce 4+ in the scintillation mechanism of codoped $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: Ce. *Physical review applied*, 2(4), p.044009.
- [8] Kamada, K., Nikl, M., Kurosawa, S., Beitlerova, A., Nagura, A., Shoji, Y., Pejchal, J., Ohashi, Y., Yokota, Y. and Yoshikawa, A., 2015. Alkali earth co-doping effects on luminescence and scintillation properties of Ce doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ scintillator. *Optical Materials*, 41, pp.63-66.
- [9] Lucchini, M.T., Babin, V., Bohacek, P., Gundacker, S., Kamada, K., Nikl, M., Petrosyan, A., Yoshikawa, A. and Auffray, E., 2016. Effect of Mg^{2+} ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of Cerium doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 816, pp.176-183.
- [10] A. Yoshikawa, V. Chani and M. Nikl, *Czochralski Growth and Properties of Scintillating Crystals*. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 124, pp. 250-264 (2013).

- [11] Kim, H.L., Kim, H.J., Jang, E.J., Lee, W.G., Ki, M.K., Kim, H.D., Jun, G.S. and Kochurikhin, V., 2015. Scintillation properties of the Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce crystal. *J. Ceram. Process. Res*, 16, pp.124-128.
- [12] Tamulaitis, G., Dosovitskiy, G., Gola, A., Korjik, M., Mazzi, A., Nargelas, S., Sokolov, P. and Vaitkevicius, A., 2018. Improvement of response time in GAGG: Ce scintillation crystals by magnesium codoping. *Journal of Applied Physics*, 124(21), p.215907.
- [13] Xia, Z. and Meijerink, A., 2017. Ce 3+-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 46(1), pp.275-299.
- [14] Tyagi, M., Meng, F., Koschan, M., Donald, S.B., Rothfuss, H. and Melcher, C.L., 2013. Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce-doped Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ scintillator. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(47), p.475302.
- [15] Satoh, A., Kitaura, M., Kamada, K., Ohnishi, A., Sasaki, M. and Hara, K., 2014. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of Ce: Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(5S1), p.05FK01.
- [16] You, F., Bos, A.J., Shi, Q., Huang, S. and Dorenbos, P., 2011. Electron transfer process between Ce³⁺ donor and Yb³⁺ acceptor levels in the bandgap of Y₃Al₅O₁₂ (YAG). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(21), p.215502.
- [17] Vedda, A., Di Martino, D., Martini, M., Laguta, V.V., Nickl, M., Mihokova, E., Rosa, J., Nejezchleb, K. and Blazek, K., 2003. Thermoluminescence of Zr - codoped Lu₃Al₅O₁₂: Ce crystals. *physica status solidi (a)*, 195(3), pp.R1-R3.
- [18] Kaczmarek, S.M., Wojtowicz, A.J., Drozdowski, W., Koepke, C., Wisniewski, K., Kisielewski, J., Jablonski, R., Grinberg, M., Barzowska, J., Kuklinski, B. and Zimmerer, G., 1999, March. Changes in optical properties of YAG: Ce single crystals due to codoping and ionizing radiation treatment. In *International Conference on Solid State Crystals' 98: Single Crystal Growth, Characterization, and Applications (Vol. 3724, pp. 339-345)*. International Society for Optics and Photonics.
- [19] Mikhail Korzhik, Gintautas Tamulaitis, Andrey N. Vasil'ev *Physics of Fast Processes in Scintillators*. Springer International Publishing, April 2020
- [20] S. Nargelas, *Nepusiausvirujų krūvininkų dinamikos tyrimas sužadavimo-zondavimo metodikomis In, InGaN, GaAsBi, Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas (2012)*
- [21] Amalia Patane and Naci Balkan, *Semiconductor Research Experimental Techniques*. Springer (2012).
- [22] Hirvonen, L.M. and Suhling, K., 2016. Wide-field TCSPC: methods and applications. *Measurement Science and Technology*, 28(1), p.012003.

[23] Babin, V., Boháček, P., Jurek, K., Kučera, M., Nikl, M. and Zazubovich, S., 2018. Dependence of Ce³⁺-related photo-and thermally stimulated luminescence characteristics on Mg²⁺ content in single crystals and epitaxial films of Gd³⁺(Ga, Al) 5O₁₂: Ce, Mg. *Optical Materials*, 83, pp.290-299.

7. Santrauka (anglų kalba)

Scintillating materials have been applied in wide variety of field such as high energy physics experiments, medical research and homeland security. Currently the main driving force in scintillator research is the need to improve scintillator timing characteristics. Gadolinium aluminium gallium granite dope with cerium (GAGG:Ce) is a promising scintillator material for various applications. While GAGG:Ce has many excellent qualities such as high density, enormous light yield, good energy resolution and others, one of the main limiting factors is the mediocre scintillation decay time. Recently it's been shown that codoping GAGG:Ce with Mg^{2+} ions reduces the scintillation decay time and scintillation yield.

In this work the influence of Mg^{2+} codoping on scintillation parameters of GAGG:Ce was investigated. Time-correlated single photon counting (TCSPC), photoluminescence and differential absorption measurements were performed. It was evident that codoping by Mg^{2+} creates non-radiative recombination centers which affect luminescence decay time and scintillation yield at higher temperatures. It was show that a small amount of Mg^{2+} has no effect on luminescence properties at room temperature.