

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos nanotechnologijų institutas

Mikas Iršėnas

**LuAG:Ce SCINTILIATORINIŲ SLUOKSNIŲ OPTINIŲ SAVYBIŲ PRIKLAUSOMYBĖS
NUO KOLEGIRAVIMO MAGNIŲ TYRIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Fotonikos ir nanotechnologijų studijų programa

Studentas

Mikas Iršėnas

Darbo vadovas

Dr. Augustas Vaitkevičius

Recenzentas

Dr. Vytautas Rumbauskas

Instituto atstovas

Prof. Dr. Ramūnas Aleksiejūnas

Vilnius 2026

Turinys

Įvadas	3
1 Literatūros apžvalga	4
1.1 Scintiliacija	4
1.2 Lutecio aliuminio granatas legiruotas ceriu ir magniu (LuAG: Ce, Mg)	6
1.3 Skystafazė epitaksija	9
1.4 Bandiniai	10
2 Tyrimo metodo aprašas	11
2.1 Konfokalinio mikroskopo sistemos aprašas	11
2.2 UV –VIS sugerties spektroskopijos matavimų sistema	12
2.3 <i>Streak</i> kamera ir laike integruotos fotoluminescencijos matavimo sistema	12
3 Tyrimo rezultatai	14
3.1 Optinio mikroskopo ir fotoluminescencinių spektrinių savybių pasiskirstymų matavimų rezultatai	14
3.2 Sugerties spektrai	18
3.3 Fotoluminescencijos spektrai	19
3.4 Fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimai	24
Išvados	27
Literatūra	28
4 Summary	31

Įvadas

Aluminio granato struktūros scintiliatoriai legiruoti ceriu dėl savo aukštos šviesos išeigos ir atsparumo jonizuojančiai spinduliuotei, yra taikomi aukštos energijos dalelių fizikos detektoriuose, medicinos diagnostikos srityje ir radiacinėje saugoje [1]. Tačiau šiuose granatuose yra didelė tikimybė susidaryti pakeitinio tipo defektams, kurie blogina scintiliacijos laikinius parametrus. Trumpa scintiliacijos gesimo trukmė užtikrina mažesnį signalo impulsų persidengimą ir geresnę laikinę skyrą, kuri yra svarbi norint pritaikyti aluminio granato scintiliatorius detektoriuose [2]. Galimas šios problemos sprendimo būdas yra auginti scintiliatorius skystafazės epitaksijos metodu, kuris dėl žemesnės medžiagų apdorojimo temperatūros sumažina defektų formavimosi tikimybę ir, lyginant su Čochralskio metodu, užtikrina mažesnę gamybos kainą bei pradinių medžiagų sąnaudų kiekį [3]. Kitas sprendimo būdas yra granatinių scintiliatorių kolegiravimas Mg^{2+} jonais, kurie sukuria greitosios spindulinės ir nespindulinės rekombinacijos kelius, tačiau sumažina šviesos išeigą [4, 5].

Šio baigiamojo darbo tikslas yra naudojantis skirtingomis metodikomis išmatuoti ir įvertinti skystafazės epitaksijos būdu užauginto lutecio aluminio granato legiruoto ceriu ir magniu (LuAG:Ce, Mg) fotoluminescencinių parametų priklausomybę nuo magnio koncentracijos esant skirtingoms temperatūroms.

Tyrimo metu buvo matuoti šeši bandiniai kuriuose magnio koncentracija kinta nuo 0 iki 3000 ppm (parts per million) santykinai luteciui. Optiniu mikroskopu buvo padarytos didelio ploto bandinių paviršiaus nuotraukos, konfokalinio skenuojančio mikroskopo sistema buvo išmatuoti paviršiaus defektų fotoluminescencijos parametų pasiskirstymai ir matmenys, UV - Vis spektroskopu išmatuoti sugerties spektrai, *Streak* kamera naudota gauti fotoluminescencijos gesimo trukmes ir laike integruotos fotoluminescencijos sistema išmatuoti spektrai esant skirtingoms bandinio temperatūroms, sužadinant cerio $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenis.

Išanalizavus rezultatus pastebėta, kad augant magnio koncentracijai, mažėja paviršiaus defektų plotas ir tankis, sumažėja sugertis į trivalenčio cerio $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenis ir išauga ultravioletinė srityje priskiriamoje Ce^{4+} . Taip pat didėjant magnio koncentracijai krenta fotoluminescencijos intensyvumas ir gesimo trukmė.

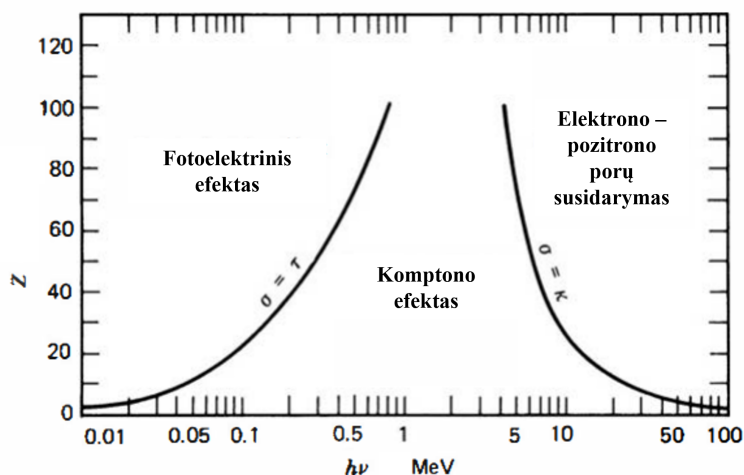
1 Literatūros apžvalga

1.1 Scintiliacija

Scintiliacija tai regimosios arba ultravioletinės srities liuminescencija, kurią sukelia sugerta jonizuojanti spinduliuotė dielektrinėse terpėse. Šios terpės yra vadinamos scintiliatoriais [6]. Jos gali pasižymėti savąja arba priemaišine scintiliacija. Savo ji pasireiškia kai visi kristalinės gardelės elementai yra atsakingi už scintiliacijos fotonų emisiją, o priemaišinė, kai scintiliuoja tik vienas, priemaišinis gardelės elementas kuriam krūvininkus perduoda pagrindinė kristalinė matrica. Šie gardelės jonai yra vadinami liuminescencijos centrais [6]. Scintiliatoriai yra svarbūs ir plačiai taikomi aukštos energijos dalelių fizikoje, medicinos diagnostikos srityje, radiacinėje saugoje ir industrijoje naudojamuose jonizuojančios spinduliuotės detektoriuose [6]. Scintiliacijos procesą neorganiniuose mono ir poli kristaluose sudaro penkios fazės:

1. Jonizuojančios spinduliuotės sugertis, pirminių elektronų ir skylių sukūrimas.
2. Pirminių elektronų relaksacija.
3. Žemos energijos elektronų ir skylių termalizacija.
4. Energijos pernaša iš elektronų-skylių porų į liuminescencijos centrus ir jų aktyvavimas.
5. Fotonų emisija iš liuminescencijos centrų.

Jonizuojančiosios spinduliuotės sugerties procesas priklauso nuo spinduliuotės tipo, jos energijos ir scintiliuojančiosios medžiagos savybių (1 pav.). Rentgeno ir gama fotonai, kurių energija siekia iki maždaug 0,1 MeV, turi didžiausią tikimybę sąveikauti su medžiagos elektronais per fotoelektrinį efektą. Šio proceso metu fotonas yra visiškai sugeriamas elektrono, kuris arba sužadinas į aukštesnį energijos lygmenį, arba išlaisvinamas iš atomo. Pirmuoju atveju atomo energijos lygmenyje likusi vakancija gali būti užpildyta elektrono iš aukštesnio energijos lygmens. Ši rekombinacija gali būti spindulinė, kai išspinduliuojamas charakteringasis Rentgeno fotonas, arba nespindulinė, kai susidaro Auger elektronas. Išspinduliuotas Rentgeno fotonas gali būti pakartotinai sugertas ir sužadinti kitą elektroną [6, 7].



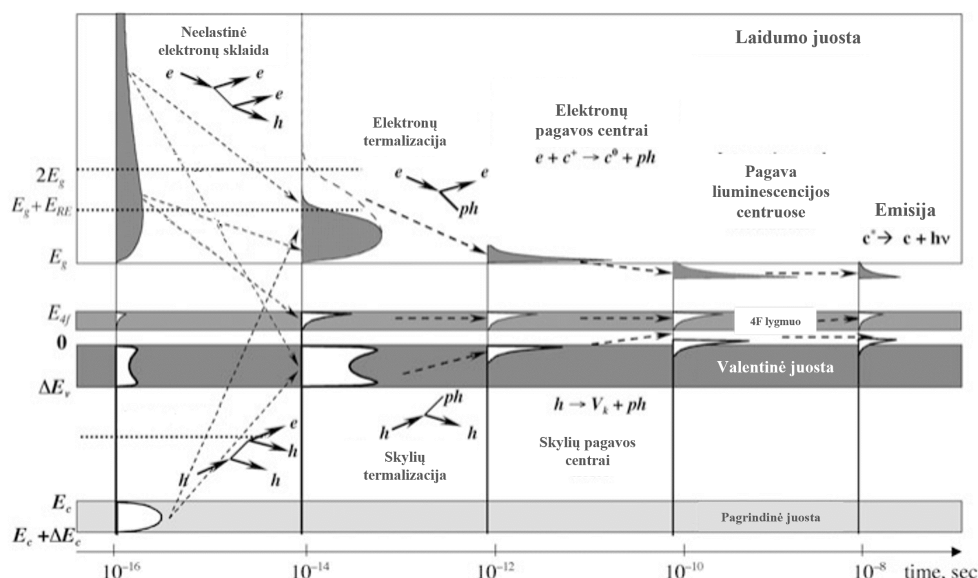
1 pav. Sąveikos su scintiliatoriaus gardele procesų priklausomybė nuo fotonų energijos ir medžiagos atominio skaičiaus [7].

Jei fotonų energijos yra didesnės, tarp 0,1 MeV ir 10 MeV, pradeda dominuoti Komptono sklaidos mechanizmas. Fotono ir elektrono susidūrimo metu, tik dalis fotono energijos yra perduodama elektronui. Fotonas yra sklaidomas kampų θ , kurio dydis tiesiogiai priklauso nuo atiduotos energijos dydžio ir gali toliau sąveikauti per Komptono arba, sumažėjus energijai, per fotoelektrinį efektą. Sužadintas elektronas tampa laisvuju (Komptono) elektronu. Trečiasis fotonų sugerties mechanizmas yra elektronų ir pozitronų skylių susidarymas. Jis pasireiškia kai fotono energija yra dvigubai didesnė nei elektrono rimties energija, apie 1,02 MeV ir susidarymo tikimybė didėja su didėjančia energija. Šios specifinės slenkstinės energijos reikia, kad susidarytų dvi elektrono energijos dalelės su priešingais krūviais. Fotonas negali pavirsti į elektrono ir pozitrono porą neveikiamas išorės jėgų, nes tokiu atveju nėra patenkinamas impulso tvermės dėsnis. Todėl sąveikaujant su atomo elektriniu lauku, perteklinis impulsas yra atiduodamas branduoliui, o perteklinė energija virsta dalelių poros kinetine energija. Elektronas ir pozitronas keliauja per gardelę išlaisvindami antrinius elektronus. Visi trys išvardinti laisvųjų krūvininkų sukūrimo procesai priklauso nuo atominio skaičiaus Z [6, 7].

Alfa arba sunkiosios įelektrintos dalelės perduoda energiją scintiliatoriaus kristalo gardelei per Kulono sąveiką su atomų elektronais, priklausomai nuo atstumo, juos išlaisvinant arba sužadinant į aukštesnius energijos lygmenis. Didžiausia galima perduoti energija per vieną susidūrimą yra $E = 4E_k m_e / m_\alpha$, kur E_k , m_α yra alfa dalelės kinetinė energija ir masė, m_e elektrono masė. Todėl energija yra prarandama per pakartotines sąveikas, kurių tikimybė auga dalelei lėtėjant ir praleidžiant daugiau laiko arti atomų. Alfa dalelės kelyje lieka laisvųjų elektronų debesys kurie gali dalyvauti tolesnėje jonizacijoje [7].

Beta dalelės praranda energiją per netampriuosius susidūrimus su atomų vidinių ir išorinių sluoksnių elektronais, kuriuos sužadina į aukštesnius energijos lygmenis arba jonizuoja. Jei susidūrimas neįvyksta, bet beta dalelė pereina per atomo elektrinį lauką, ji yra stabdoma ir energijos skirtumas yra išspinduliuojamas kaip Rentgeno fotonas. Šis energijos praradimo mechanizmas yra vadinamas stabdymo spinduliuote (Bhremssstrahlung). Jonizuoti elektronai ir Rentgeno spinduliai gali toliau kurti antrinius elektronus [7].

Sugėrus jonizuojančios spinduliuotės energiją prasideda antra scintiliacijos proceso fazė, laisvųjų elektronų relaksacija (2 pav.), kuri jau buvo paminėta anksčiau. Vyksta elektromagnetinės kaskados išlaisvinant antrinius, tretinius ir t.t. ir išspinduliuojant Rentgeno fotonus kol dalelių energija nukrinta žemiau jonizacijos ir sužadinimo energijos. Tada prasideda trečioji fazė - termalizacija. Krūvininkai sąveikaudami su fononais atiduoda savo energiją kristalinei gardelei. Elektronai leidžiasi link laidumo juostos minimumo, o skylės artėja link valentinės juostos maksimumo. Krūvininkai migruoja per kristalinę gardelę ir šio proceso metu yra pritraukiami liuminescencijos centrų energijos lygmenų, kurie yra draustiniame tarpe. Tada krūvininkai rekombinuoja išspinduliuodami fotoną kuris yra detektuojamas. Arti laidumo juostos dėl kristalinės gardelės defektų egzistuoja lokalizuoti elektronų pagavos centrai, kurie konkuruoja su liuminescencijos centrais ir sulaikius elektronus gali lemti nespindulinę rekombinaciją arba uždelstą scintiliaciją, pailginančią jos gesimo trukmę [6, 7].

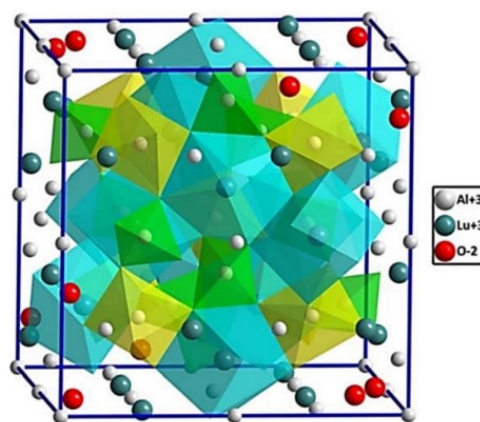


2 pav. Elektronų relaksacijos schema scintiliatoriuose su lantanoidais kaip liuminescencijos centrais [8].

1.2 Lutecio aliuminio granatas legiruotas ceriu ir magniu (LuAG: Ce, Mg)

Granatai yra kubinės struktūros kristalai, kurių stechiometrinė formulė yra $A_3B_2C_3O_{12}$. Šioje formulėje A, B ir C žymi skirtingus elementariosios gardelės elementus, (3 pav.). Gardelės elementas A dažniausiai yra užimamas lantanoidų su dideliu jonų spinduliu, o B ir C elementai įprastai priklauso mažesnio spindulio jonams [9]. Skirtingi elementai suformuoja subgardelės struktūras turinčias nevienodą ryšių su deguonimi skaičių. Šis skaičius tarp centrinio jono ir jį supančių atomų, vadinamas ligandiškumu, o aplink centą išsidėstę atomai – ligandais. Elementas A turi 8 ligandus, todėl suformuoja dodekahedrono struktūrą, B elementas turintis 6 jį supančius deguonies atomus suformuoja oktahedroną, o C su 4 ligandais – tetrahedrono struktūrą. Šios skirtingos subgardelės struktūros jungiasi per bendrus deguonies atomus [10, 11].

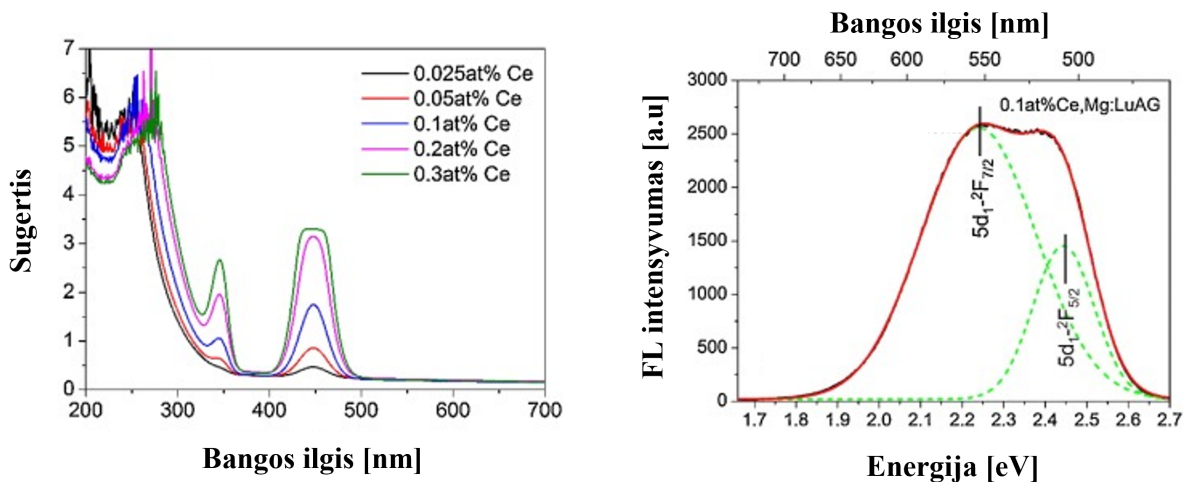
Aliuminio granatų stechiometrinė formulė yra paprasčiau - $RE_3Al_2O_{12}$. Šioje formulėje RE žymi lantanoidus, tokius kaip disprozys (Dy), holmis (Ho), erbis (Er) ar lutecis (Lu), taip pat ir jų kombinacijas [5]. Lutecio aliuminio granatas (LuAG) yra dvinaris junginys su $Ia\bar{3}d$ erdvinę gardelę, kurio RE elementą užima Lu^{3+} . Legiruojant Ce^{3+} jonais, jis užima dodekahedrono struktūrą, pakeisdamas dalį joje esančių trivalenčio lutecio jonų dėl panašaus jonų spindulio. Lu^{3+} jonų spindulys yra 1,11 Å, o Ce^{3+} - 1,28 Å, lyginant su 0,67 Å Al^{3+} jonų spinduliu [5, 12]. Koligiruojant Mg^{2+} , jis dažniausiai pakeičia panašaus jonų spindulio elementą - aliuminį (Mg^{2+} jonų spindulys oktahedrone yra 0,86 Å), esant didesnėms koncentracijoms, gali pakeisti lutecį dodekahedrono struktūroje [13, 14].



3 pav. LuAG granato elementariosios gardelės elementų subgardelių struktūros [11]

Lutecio aliuminio granatas buvo užaugintas tikintis pakeisti itrio aliuminio granato (YAG) naudojimą scintiliacijos detektoriuose. LuAG pasižymi didesniu tankiu $\rho = 6,67 \text{ g/cm}^3$ ir efektienu atominiu skaičiumi $Z_{eff} = 63$, nei YAG $\rho = 4,56 \text{ g/cm}^3$, $Z_{eff} = 32,6$. Tai leidžia pasiekti didesnę efektyvumą taikant šį scintiliatorių Rentgeno ir gama spindulių detekcijoje [5].

LuAG: Ce granato scintiliacija priklauso nuo elektronų rekombinacijos tarp $Ce^{3+} 5d - 4f$ energijos lygmenų, kurie skyla į sublygmenis. 4f pasidalina į $^2F_{5/2}$ ir $^2F_{7/2}$ dubletą, užrašomą spektroskopiniu žymėjimu $^{2S+1}L_J$, kur $2S+1$ nurodo elektronų sukinių būsenų skaičių, L reiškia azimutinį kvantinį skaičių, o j yra bendras kampinių momentų kvantinis skaičius nurodantis S ir L vektorių sumą. Sužadintos energijos lygmuo 5d pasidalina į $5d_1$ ir $5d_2$. Šis energijos lygių skilimas vyksta dėl elektronų sukinių ir kampinio momento sąveikos dodekahedro subgardelėje [5, 9]. Tai yra matoma iš LuAG: Ce, Mg sugerties ir emisijos spektrų. Sugerties spektras susideda iš smailių ties maždaug 345 nm (3,59 eV) ir 445 nm (2,78 eV), atitinkamai priklausančių energijos šuoliams tarp cerio 4f - $5d_1$ ir 4f - $5d_2$ lygmenų. Ultravioletinėje spektro dalyje esanti sugertis priskiriama cerio $5d_3$, $5d_4$, $5d_5$ energijos lygmenims ir krūvio pernašai tarp deduonies ir magnio stabilizuoto keturvalenčio cerio (4a pav.) [1, 4]. LuAG emisijos spektrą sudaro dviguba smailė ties maždaug 510 nm (2,43 eV) priklausanti $5d_1 - ^2F_{5/2}$ rekombinacijai ir ties 550 nm (2,25 eV), rekombinacija iš $5d_1$ į $^2F_{7/2}$ lygmenį (4b pav.) [1].



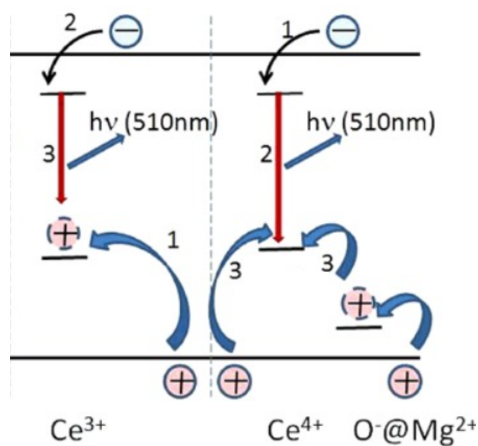
(a) LuAG: Ce, Mg granato sugerties spektras [1]

(b) LuAG: Ce, Mg granato emisijos spektras [1]

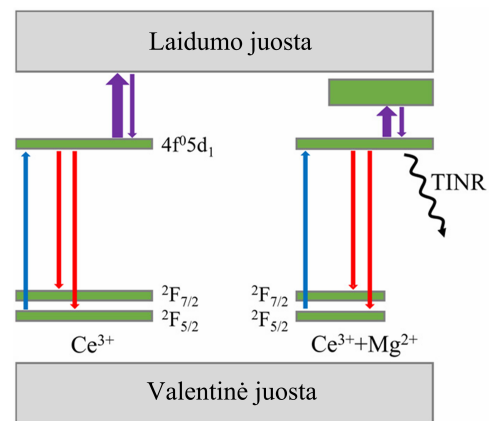
4 pav. LuAG: Ce, Mg spektrai

LuAG: Ce scintiliacijos gesimo trukmė susideda iš greitosios apie 60 ns ir lėtosios, > 300 ns, komponentų [5]. Ilgoji scintiliacijos gesimo dalis atsiranda dėl arti laidumo juostos esančių elektronų pagavos centrų, kurie pritraukia dalį krūvininkų, neleisdami tiesiogiai pereiti iš laidumo juostos į 5d lygmenis [15]. Pagavos centrai dažniausiai būna dviejų tipų: vakancijos, kai kristalinėje gardelėje trūksta atomo, ir pakeitinio tipo defektai, kai vieno elemento vietą gardelėje užima kitas. LuAG atveju dažniausiai tai būna Lu_{Al} tipo defektai [2]. Kolegiravimas divalenčiu magniu padeda sutrumpinti lėtąją scintiliacijos gesimo dalį. Įterptas Mg^{2+} sudarydamas poras su kitais katijonais, panaikina gardelės krūvių pusiausvyrą dėl skirtingų oksidacijos laipsnių, todėl trivalentis ceris gali būti stabilizuojamas į Ce^{4+} joną, kad būtų kompensuotas prarastas teigiamas krūvis [14]. Makrosko-

pinėje skalėje didėjant magnio koncentracijai tai pasireiškia per LuAG:Ce kristalo gelsvos spalvos blukimą, kuris priskiriamas keturvalenčiui ceriui. Gardelėje esant tik Ce^{3+} jonams, kai yra tiesiogiai sužadinas $5d_1$ lygmuo, pagrindinis lygmuo $4f$ turi prisitraukti skylę iš valentinės juostos, kad būtų patenkintos rekombinacijos salygos. Ce^{4+} atveju skylė jau yra pagrindiniame lygmenyje, todėl sužadinus $5d_1$ lygmenį jau gali vykti rekombinacija, taip pagreitinant gesimo trukmę [16] (5a pav.). Taip pat dėl aukštesnės teigiamo valentingumo vertės Ce^{4+} turi didesnę tikimybę pritraukti elektronus į $5d_1$ energijos lygmenį nei Ce^{3+} ir taip sumažini arti laidumo juostos esančių pagavos centrų įtaką, kurie didina ilgąją gesimo trukmės komponentę [17, 18]. Esant mažoms magnio koncentracijoms, tai gali pagerinti granato šviesos išeigą dėl mažesnės elektronų pagavos centrų įtakos [16]. Tačiau Mg^{2+} koncentracijai augant atsiranda didesnė tikimybė, kad magnis pakeis lutečį dodekahedrono subgardelės struktūroje, ten pat kur yra įterptas ceris. Dėl krūvių disbalanso, tarp aplink Mg_{Lu} esančių deguonies atomų yra stabilizuojama skylė. Ji pakeičia deguonies valentingumą iš O^{2-} į O^- . Šie skylių pagavos centrai pritraukia elektronus ir sukuria nespindulinės rekombinacijos kelius, taip mažindami granato šviesos išeigą [19]. Todėl tarp cerio ir magnio koncentracijų turi būti balansas norint išlaikyti aukštą šviesos išeigą ir trumpą scintiliacijos gesimo laiką.



(a) Rekombinacijos procesų Ce^{3+} ir Ce^{4+} jonuose energijos lygmenų schema [13]



(b) Ce^{3+} - Mg^{2+} poros sukuriama nespindulinės rekombinacijos energijos lygmenų schema [20]

5 pav. Energijos lygmenų schemas

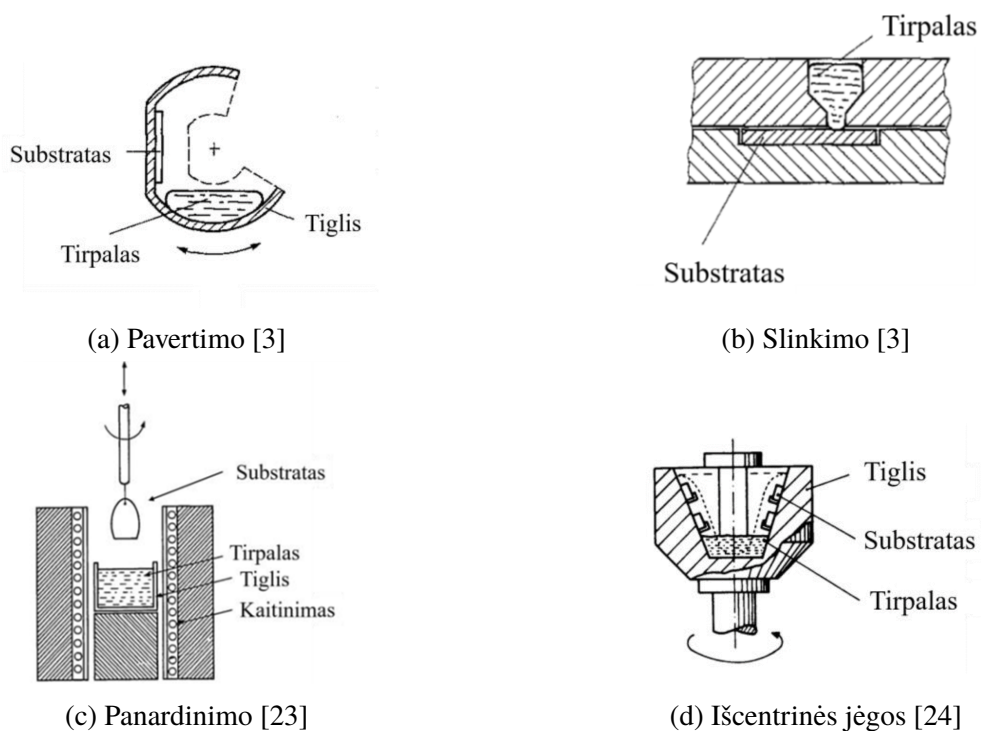
Kita teorija kodėl sumažėja scintiliacijos ir fotoluminescencijos gesimo trukmė ir šviesos išeiga augant magnio koncentracijai yra paremta Ce^{3+} - Mg^{2+} porų susidarymu. Manoma, kad stabilizuotas Ce^{4+} yra arti magnio jono, todėl pritraukus elektroną gali susidaryti trivalenčio cerio ir magnio pora. Yra teigiama, kad tai daro įtaką greitosios kinetikų komponentės sutrumpėjimui dėl susidariusio nespindulinio rekombinacijos kelio dėl optinio slopinimo [17], [13]. LuGAGG: Ce, Mg granate buvo išmatuota, kad šiluminio gesinimo aktyvacijos energijos kai bandinyje yra magnio ir galimai susidaro Ce^{3+} - Mg^{2+} poros, yra dvigubai mažesnės. Tai rodo, kad yra sumažinamas energetinis barjeras, kad būtų pasiekta nespindulinė rekombinacija, tačiau elektronai nebūtų jonizuoti (5b) [20]. Tai turi didelę įtaką fotoluminescencijos intensyvumo kritimui kai auga temperatūra.

1.3 Skystafazė epitaksija

Magistrinio darbo metu matuoti LuAG: Ce bandiniai buvo užauginti skystafazės epitaksijos metu, kuris pirmą kartą buvo pristatytas 1963 metais H. Nelsono [21]. Šis metodas yra taikomas norint sumažinti anksčiau minėtų Lu_{Al} pakaitinio tipo defektų koncentraciją, kurie yra atsakingi už sekliuosius elektronų pagavos centrus. Šie defektai yra linkę susidaryti dėl mažo Al^{3+} ir Lu^{3+} jonų spindulio skirtumo, auginant kristalus iš aukštos temperatūros lydalo, naudojant tokias technikas kaip Čochralskio ar Bridgmano–Stokbargerio metodas. Skystafazės epitaksijos auginimo metu temperatūra siekia apie 1000 °C, kai auginant iš lydalo, temperatūra yra apie 2010 °C [5, 22]. Žema temperatūra taip pat nulemia mažesnę gamybos kainą.

Auginimo metu yra naudojami tirpalai kurie sumažina lydimosi temperatūrą. Dažniausiai yra pasitelkiami $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ arba $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ tirpalai. Pirmasis užtikrina mažesnę defektų koncentraciją ir lygų paviršių, tačiau gali užteršti granato gardelę švino jonais ir lemti šviesos išeigos kritimą. Antrasis (BaO) tirpalas neužteršia kristalinės gardelės, bet dėl didelio klampumo lemia didesnę defektų tankį sluoksnio paviršiuje [22]. Pasirinkto tirpiklio medžiagos yra išlydomos apie 1000 °C temperatūroje, o su jomis sumaišyti pasirinktos koncentracijos sluoksnio auginimo elementai ištirpsta ir sukuria įsotintą tirpalą, kai tirpimo ir kristalizacijos spartos yra vienodos. Lėtai šaldant žemiau šio taško yra sukuriamas persotintas tirpalas kai tirpinio yra daugiau nei gali būti pasikeitusioje šiluminėje pusiausvyroje. Kad prasidėtų augimas tirpalo atomams reikia įveikti kristalizacijos energetinį barjerą, o susidarę mažo spindulio kristalitai yra energetiškai nepalankūs dėl didelio paviršiaus ploto vėl ištirpsta. Sulietus tirpalą su padėklu, yra įveikiamas energetinis barjeras ir įvyksta kristalizacija [21].

Skystafazė epitaksija turi keturis pagrindinius sluoksnių auginimo metodus: paverčiant, slenkant, panardinant ir naudojant išcentrinę jėgą (6 pav). Pavertimo metode yra naudojamas pavers-tas kampu lovelis kurio apatinėje dalyje yra tiglis su kaitinamu tirpalu, o viršuje pritvirtinamas substratas. Leidus tirpalui atvėsti žemiau sotinimo temperatūros lovelis yra paverčiamas ir tirpa-las užlieja padėklą ant jo paviršiaus sudarydamas kristalinį sluoksnį. Šio sluoksnio storis priklaus-o nuo padėklo panirimo tirpale laiko. Naudojant pavertimą galimas tik vieno sluoksnio augini-mas [3]. Slinkimo metodo sistemą sudaro horizontalus įgilintas laikiklis ant kurio yra pritvirtina-mas padėklas, o virš jo yra slankiklis su tirpalu patalpintu į atviro dugno grafito rezervuarą. Judinant slankiklį pirmyn ir atgal per padėklo paviršių, ant jo susidaro susikristalizavęs tirpinio sluoksnis. Šis metodas leidžia į slankiklį įstatyti keletą rezervuarų su skirtingais tirpalais ir užauginti dau-giasluoksne struktūrą [3]. Panardinimo metodas naudoja vertikalią krosnį kurios dugne yra tiglis su kaitinamu tirpalu virš kurio pritvirtinamas padėklas. Tirpalui vėstant ir pasiekus persotinimą padėklas yra nuleidžiamas ir panardinamas. Susikristalizavusio sluoksnio storis priklauso nuo pa-nardinimo laiko [3, 23]. Skystafazė epitaksija pasitelkiant išcentrinę jėgą naudoja aplink vertikalią ašį besisukantį tiglį su jo dugne esančiu tirpalu, o sienelių šonuose pritvirtinamas vienas arba keli padėklai. Dėl sukimosi išcentrinė jėga paskleidžia tirpalą ant tiglio – padėklo paviršiaus [3, 24].



6 pav. Skystafazės epitaksijos auginimo metodų schemas

1.4 Bandiniai

Tiriami LuAG: Ce, Mg bandiniai buvo užauginti Prahos Karolio Universiteto Technologijų laboratorijoje skystafazės epitaksijos panardinimo būdu. Naudotas BaO–B₂O₃–BaF₂ tirpalas ir LuAG (111) kristalinės orientacijos 0,5 mm storio padėklas. 1 lentelėje yra nurodyti bandinių numeriai su magnio koncentracija santykinai luteciui. Visi bandiniai auginti tomis pačiomis sąlygomis, 1030 °C temperatūroje. Cerio koncentracija visuose bandiniuose nesikeičia ir yra 0,7 %. Magnio koncentracija nustatyta elektronų zondo mikroanalizės (EPMA) ir švytėjimo išlydžio masių spektroskopijos (GDMS) būdais. Ba²⁺ priemaišų skaičius iš tirpalo epitaksiniuose sluoksniuose yra iki 10 ppm [22].

1 lentelė. LuAG: Ce, Mg bandinių numeriai ir magnio koncentracijos.

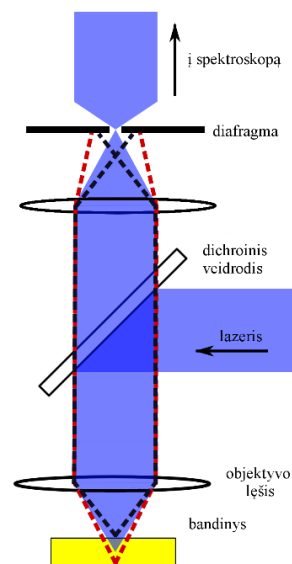
Bandinio numeris	Magnio koncentracija [ppm]
S0	0
S1	100
S3	300
S7	700
S15	1500
S30	3000

2 Tyrimo metodo aprašas

2.1 Konfokalinio mikroskopo sistemos aprašas

Magistrinio darbo metu matavimai buvo atlikti naudojantis konfokalinio mikroskopo sistema. Šios sistemos prototipas buvo sukurtas 1955 m. Harvardo universitete, Lymano fizikos laboratorijoje Marvino Minsko, siekiant atvaizduoti smegenų neuronų tinklus [25], [26]. Jos privalumas, lyginant su plataus lauko optiniais mikroskopais, yra galimybė padidinti difrakcijos ribojamą optinės sistemos erdvinę skiriamąją gebą. Tai pasiekama fokusuojant sužadinantį lazerį tik į vieną tiriamo bandinio tašką, užuot apšviečiant didelį plotą, ir surenkant šviesą per diafragmą, kuri blokuoja nesufokusuotą fluorescenciją sklindančią iš bandinio taškų esančių ne lazerio spindulio židinio plokštumoje, bei sumažinant iš aplinkos patenkančių spindulių pluoštą ir jų daromą įtaką tyrimo rezultatams (7 pav.) [25]. Tokiu veikimo principu bandinys yra skenuojamas surenkant šviesą iš daug artimų sužadintų bandinio taškų, gauta informacija yra programiškai apdorojama ir surenkama į vieną tiriamo ploto atvaizdą. Taip pat, keičiant židinio plokštumos vietą, konfokaliu mikroskopu galima atlikti giluminius objekto optinius pjūvius nepažeidžiant pačio bandinio ir kurti trimačius bandinio modelius sudedant daug X - Y plokštumos skenavimo atvaizdų skirtingame gylyje į vieną vaizdinį [25]. Konfokalinio mikroskopo naudojimas leidžia sumažinti triukšmą ir padidinti kontrastą tarp dviejų atvaizdo taškų, sumažinant taško sklaidimo funkcijos pusės maksimumo plotį (FWHM) [27].

Integruoto fotoluminescencijos intensyvumo ir vidutinio bangos ilgio pasiskirstymų matavimams naudoto konfokalinio mikroskopo sistemą sudaro WITec artimojo lauko skenuojantis optinis mikroskopas alpha300 S, kurio skiriamoji geba, apskaičiuojama iš Airy disko spindulio iki pirmojo tamsaus žiedo $r_{airy} = \frac{0,8\lambda}{2NA}$, o bandinio sužadinimo gylis randamas iš formulės $r_{airy_z} = \frac{1,4\lambda}{NA^2}$. Optinė sistema matavimo metu nejuda, skenavimas atliekamas judinant bandinį gulintį ant pjezoelektrinio staliuko. Fotoluminescencijos sužadinimui naudotas Kimmon Koha kompanijos, nuolatinės veikos dujinis He – Cd lazeris IK5451R-E, veikiantis 442 nm režimu su TEM_{00} skersine moda. Iš lazerio išėjusi spinduliuotė yra suvesta į šviesolaidį vedantį į mikroskopą. Bandinio sužadinimo taške išspinduliuojama šviesa yra nukreipta aukštyn į šviesolaidį einantį į spektrometrą. Šio šviesolaidžio šerdis veikia kaip diafragma nepraleidžianti nesufokusuotos šviesos. Prieš diafragmą yra įstatomas 442 nm bangos ilgio filtras sugeriantis lazerio spinduliuotę. Signalui registruoti naudotas WITec spektrometras UHTS 300 veikiantis -70°C temperatūroje, šaldant termoelektriniu būdu. Naudojant aukščiau išvardytus komponentus, aukščiausia galima skiriamoji geba, naudojant 50x didinantį objektyvą su 0,55 skaitine apertūra ir 0,1 nm darbinio nuotoliu, yra 320 nm.



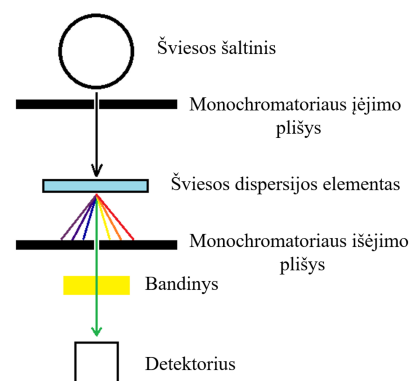
7 pav. Konfokalinio skenuojančio mikroskopo sistemos schema [25].

2.2 UV –VIS sugerties spektroskopijos matavimų sistema

UV – Vis sugerties spektroskopija tai yra pro medžiaga praėjusios elektromagnetinės spinduliuotės pokyčio priklausomybės nuo bangos ilgio matavimas ultravioletinės–regimosios šviesos diapazone, nuo 190 iki 900 nm [28]. Žemesnių bangos ilgių sugerties matavimams reikalingas vakuuminis spektrometras dėl atmosferos dujų sugerties įtakos matavimų rezultatams.

Sugerties spektroskopija yra naudojama nustatyti medžiagų sudėčiai ir koncentracijai bei elektroninėms ir optinėms medžiagų savybėms. Matavimų metu yra skaičiuojamas pralaidumas išmatuojant šviesos spindulio intensyvumą praėjusį per bandinį (I) ir kai bandinio nėra optiniame kelyje (I_0): $T = \frac{I}{I_0}$. Žinant pralaidumą iš $A = \log_{10} T$ formulės randama sugertis [28].

Sugerties spektroskopijai gali būti naudojamos vieno spindulio ir dviejų spindulių sistemos. Vieno spindulio sistemoje pro bandinį praėjusios šviesos ir nepakitusios šviesos intensyvumui išmatuoti reikalingi du matavimai, su bandiniu optiniame kelyje ir be bandinio. Dviejų spindulių sistemoje šie abu matavimai atliekami vienu metu. Kaip šviesos šaltinis ultravioletinių bangų diapazone yra naudojama deuterio lempa, o regimosios šviesos sugerties matavimams dažniau naudojama halogeninė lempa. Šviesos spindulys yra išskaidomas šviesos dispersijos elementu ir praleidžiamo pluošto bangos ilgis yra nustatomas monochromatoriaus išėjimo plyšio pločiu ir padėtimi (8 pav.). Detektoriams gali būti naudojamas fotovamzdelis, fotodiodas arba fotodaugintuvas. Visa sistema yra uždara, kad būtų apsaugota nuo pašalinių spindulių [28].



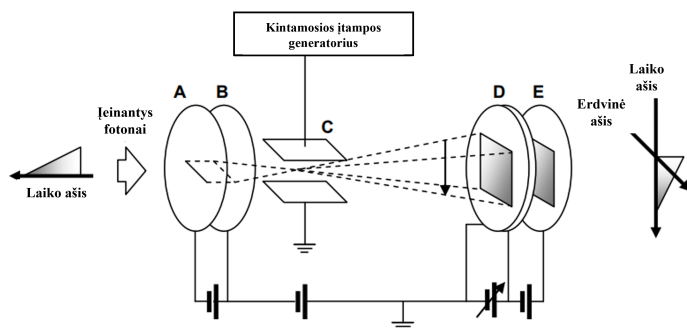
8 pav. UV-Vis sugerties spektroskopijos sistemos schema [28]

Bandinių sugerties matavimui buvo naudotas PerkinElmer dviejų spindulių sistemos spektrofotometras LAMBDA 1050, matuojantis ultravioletinės – regimosios – artimosios infraraudonosios spinduliuotės diapazone nuo 175 nm iki 3300 nm. Šviesos šaltiniai yra deuterio lempa ultravioletiniam diapazonui ir volframo - halogeninė lempa regimosios šviesos diapazonui. Lempos automatiškai persijungia matavimo metu. Pro bandinį praėjusi šviesa detektuojama InGaAs fotodaugintuvu.

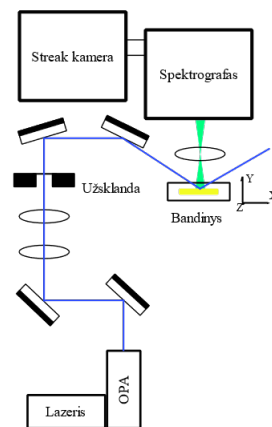
2.3 Streak kamera ir laike integruotos fotoluminescencijos matavimo sistema

Sužadinto cerio $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenų scintiliacijos gesimo trukmės buvo matuojamos *Streak* kameros sistema. *Streak* kamera yra prietaisas kuris paverčia fotoluminescencijos laikinę informaciją į erdvinę [29]. Tai leidžia fiksuoti optinių reiškinių dinamikas. Kameros schema pateikta 9a paveiksle. Matavimų metu norimas išmatuoti šviesos impulsas yra fokusuojamas į fotokatodą pro sklendę kuri užtikrina, kad praėjusi šviesa yra viendimensė. Fotonai fotokatode sukuria elektronų emisiją proporcingą atkeliavusių fotonų intensyvumui. Šie elektronai patekę į *Streak* kamerą yra įgreitinami per ištraukimo tinklą (accelerating mesh) ir elektrodų pagalba nukreipiami link išėjimo. Deflek-

cijos elektrodai (sweep electrodes), prie kurių yra prijungta didelio dažnio (GHz eilės) kintamoji įtampa, sukuria elektrinį lauką statmeną elektronų keliui, kuris nukreipia juos vertikalioje ašyje. Skirtingu metu atkeliaujantys elektronai yra veikiami nevienodo stiprumo elektrinio lauko, nuo kurio priklauso trajektorijos išlinkimo kampas ir užregistravimas fosforo sienelėje. Renkant elektronus yra suformuojamas atvaizdas su erdvine informacija horizontalioje ašyje ir laikine informacija vertikalioje ašyje. Pagal fotonų skaičių vienai koordinatei nusakomas intensyvumas [29].



(a) *Streak* kameros schema [30]. A - fotokatodas, B - ištraukimo tinklėlis, C - deflekcijos elektrodai, D - mikrokanalinis elektronų daugiklis, E - Fosforo sienelė [30].



(b) Fotoluminescencijos spektrų ir kinetikų matavimo schema

9 pav. *Streak* kameros ir fotoluminescencijos spektrų ir kinetikų matavimo schema

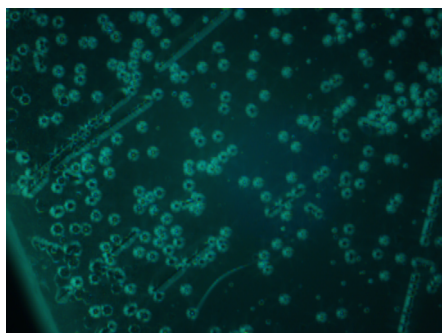
Fotoluminescencijos gesimo trukmių matavimams naudotą *Streak* kameros sistemą sudaro Hamamatsu kompanijos maitinimo blokas C10910, vėlinimo generatorius C15936, sinchroninis vėlinimo generatorius C10647, vėlinimo generatorius C12270 ir *Streak* kamera C10910. Fotoluminescencijos intensyvumo gesimas matuotas 2 ns, 20 ns, 200 ns ir 500 ns laikiniuose intervaluose ir sukljuotas naudojantis Glue Kinetics programa. Tai daroma norint gauti gerą laikinę raišką esant mažiems laikiniams intervalams (2 ns, 20 ns) ir užfiksuoti visą gesimo kreivę (200 ns, 500 ns).

Likusi kinetikų matavimo sistemos dalis taip pat buvo naudota matuoti ir fotoluminescencijos spektrams. Visos sistemos schema su *Streak* kamera yra pateikta 9b paveiksle. Bandinių cerio $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenys sužadunami naudojant optinį parametrinį stiprintuvą (OPA) su 450 nm ir 346 nm bangos ilgiais. OPA kaupinimui naudotas Yb:KGW femtosekundinis (250 fs) lazeris. Sužadintų bandinių fotoluminescencijai analizuoti naudotas Andor Kymera 328i spektrometrą su Hamamatsu CCD kamera S7031-1007S BT FFT. Bandiniai matavimo metu buvo įstatomi į kriostatą, šaldomi ir kaitinami nuo 73 iki 750 K. Matavimai žemose temperatūrose atliekami ties: 73, 135, 200 ir 293 K. Aukštose temperatūrose nuo 350 K, matavimai atliekami kas 50 K.

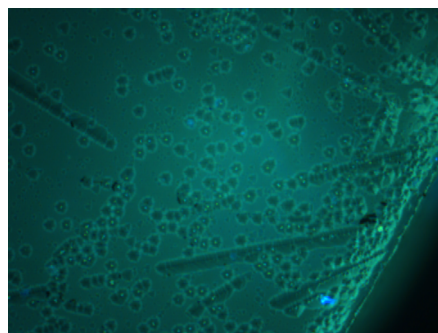
3 Tyrimo rezultatai

3.1 Optinio mikroskopo ir fotoluminescencinių spektrinių savybių pasiskirstymų matavimų rezultatai

Optiniu mikroskopu buvo padarytos LuAG: Ce, Mg bandinių paviršiaus nuotraukos norint įvertinti galimas skenavimo vietas su konfokaliniu mikroskopu. Ant bandinių buvo užfiksuoti šešiakampiai defektai, kurių tankis buvo įvertintas naudojant Python kodą. Defektų skaičiavimo vizualizacija ir jų tankio priklausomybės nuo magnio koncentracijos grafikas pateikti 11a ir 11b paveiksluose. Tankis padidėja nuo 150 iki 163 vnt/mm² bandiniuose su mangio koncentracija nuo 0 iki 300 ppm ir krenta iki 108 vnt/mm² 3000 ppm bandinyje. Šios nuotraukos ir skaičiavimai padėjo pasirinkti matavimų konfokaliniu mikroskopu vietas - toliau nuo bandinių kraštų kuriose buvo užfiksuotas didelis, apie 300 vnt/mm², defektų tankis (10-12 pav.). Taip pat iš nuotraukų buvo pastebėta, kad defektų dydis mažėja, ypač bandiniuose su didele magnio koncentracija (1500 ir 3000 ppm) (12 pav.).

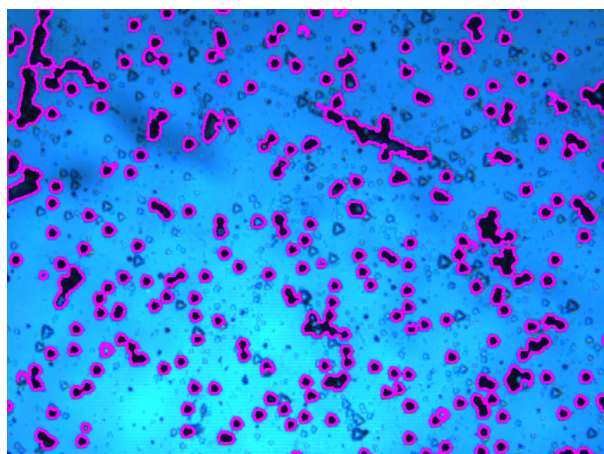


(a) S7 bandinio kraštas

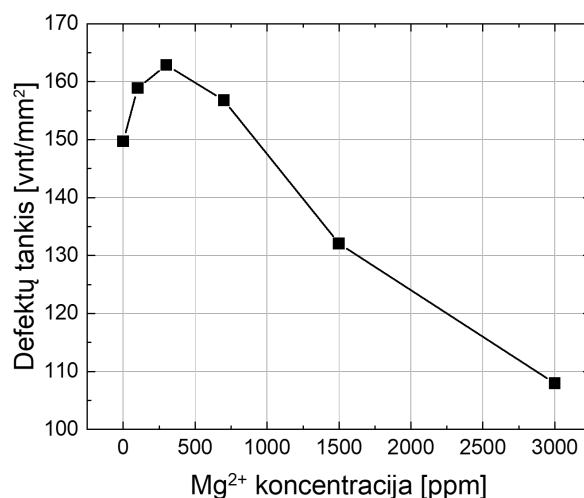


(b) S15 bandinio kraštas

10 pav. LuAG: Ce, Mg bandinių paviršiaus atvaizdai apšviesti UV šviesa.

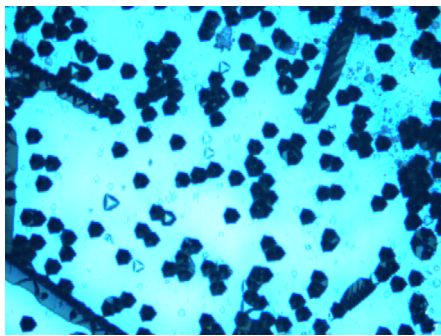


(a) Paviršiaus defektų tankio skaičiavimo vizualizacija

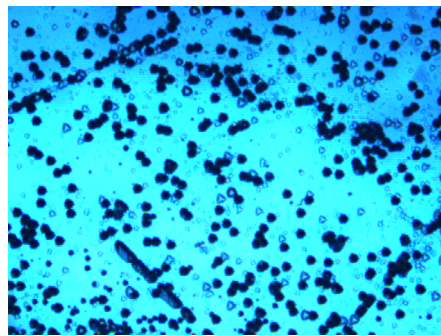


(b) Defektų tankio priklausomybė nuo magnio koncentracijos bandiniuose

11 pav. Defektų tankio skaičiavimų rezultatai



(a) S1 bandinio paviršius



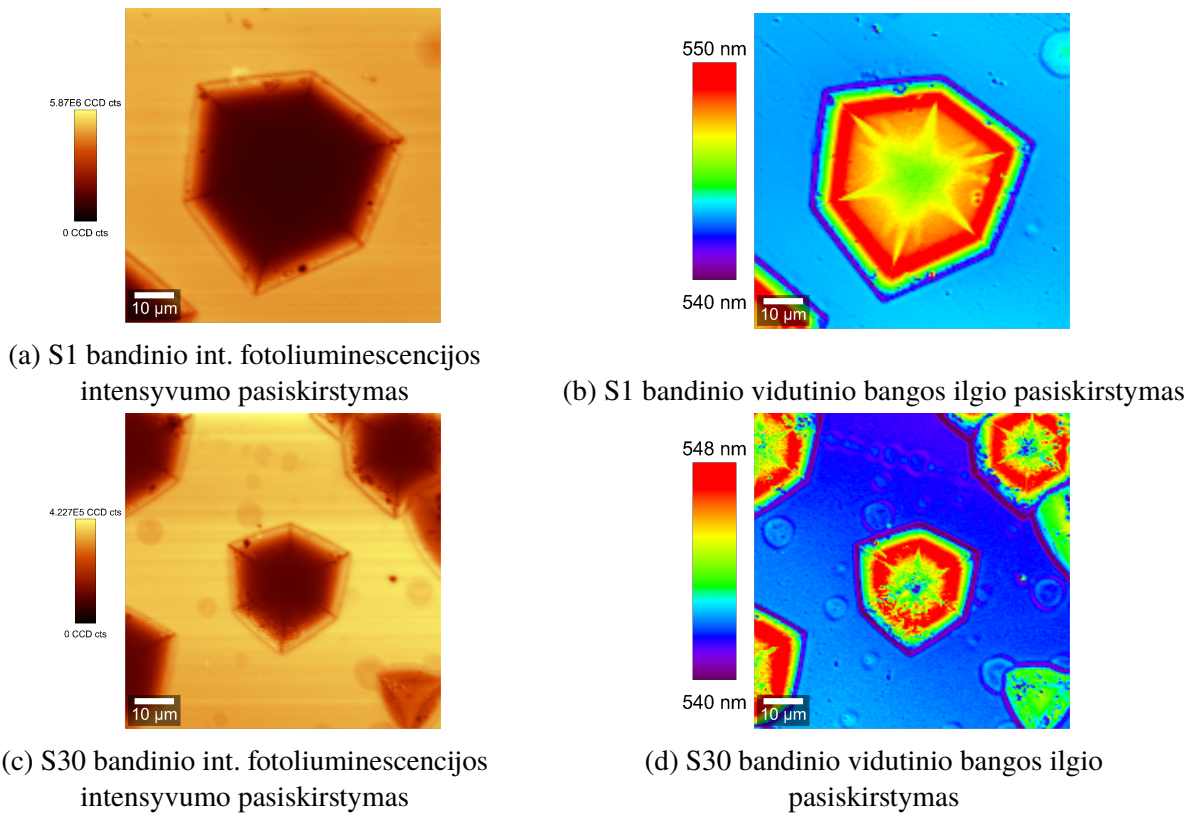
(b) S30 bandinio paviršius

12 pav. LuAG: Ce, Mg bandinių paviršiaus atvaizdai šviesiojo lauko režime

Šie šešiakampiai defektai buvo išmatuoti konfokalinio mikroskopu, o matavimų rezultatai atvaizduoti naudojant integruoto fotoluminescencijos intensyvumo ir vidutinio bangos ilgio filtrus. Iš pavyzdžio pateikto 13 pav. yra vizualiai matomas defektų sumažėjimas, didėjant magnio koncentracijai. Buvo įvertinta, kad defektų kraštinių ilgiai tam pačiam bandinyje yra panašūs ir skirtinguose šešiakampiuose gali skirtis nuo 0 iki $1,6 \mu\text{m}$. Išmatavus defektų kraštines skirtinguose bandiniuose ir jas suvidurkinus, pagal šešiakampio formulę $S = \frac{3\sqrt{3}}{2}t^2$ (kur t yra šešiakampio kraštinė) buvo apskaičiuoti jų plotai. Vidutiniai plotai pateikiami 16 grafike. Tarp S0 ir S30 bandinių su mažiausiu ir didžiausiu magnio kiekiu, plotas sumažėja 3,3 karto. Didžiausias pokytis matomas tarp 100 ir 300 ppm bandinių, $928 \mu\text{m}^2$ ($4,6 \mu\text{m}^2/\text{ppm}$), o mažiausi tarp 300, 700 ir 1500 ppm, atitinkamai 57 ir $55 \mu\text{m}^2$ ($0,14 \mu\text{m}^2/\text{ppm}$ ir $0,07 \mu\text{m}^2/\text{ppm}$).

Defektai fotoluminescencijos intensyvumo pasiskirstymo matavimuose pasireiškia kaip mažesnio intensyvumo sritys. Jų intensyvumas lyginant su bandinio paviršiumi sumažėja apie 12,6 % S0 bandinyje be magnio ir apie 62 - 70 % bandiniuose su magniu, šis sumažėjimas nepriklauso nuo magnio koncentracijos. Vidutinis bangos ilgis defektuose lyginant su bandinio paviršiumi nesiskiria bandinyje S0 (be Mg^{2+}). Bandiniuose su magniu bangos ilgio pokytis yra, bet nežymus: S1 - 4 nm, S3 - 1,78 nm, S7 - 0,32 nm, S15 - 2,44 nm, S30 - 2,7 nm. Jis svyruoja apie 545 - 548 nm vertes. Visuose epitaksiniuose sluoksniuose paviršiaus be defektų vidutinis bangos ilgis yra panašus, 542 - 546 nm, ir nepriklauso nuo magnio kiekio.

Norint suprasti šiuos fotoluminescencijos intensyvumo ir vidutinio bangos ilgio pokyčius buvo patikrinta defektų topografija, išmatuojant jų fotoluminescencijos skerspjūvius x - z plokštumoje. Pavyzdžiai pateikti 15 pav. Matoma, kad tai apverstos piramidės formos, apie $6 \mu\text{m}$ gylio įdubimai su 15° nuolydžio kampu. Tokio tipo duobių paviršiaus defektai yra būdingi skystafazės epitaksijos metodu su $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2$ tirpalu ant (111) orientacijos padėklų užaugintiems sluoksniams. Kadangi šie defektai yra matomi ir S0 bandinyje be magnio, galima teigti, jų susiformavimas nėra lemiamas kolegiravimo magniu ir tokio tipo defektai gali kilti iš nešvarumų auginimo metu ir auginimo padėklo paviršiaus defektų kurie persiduoda į sluoksnį šiuo pavidalu [31].



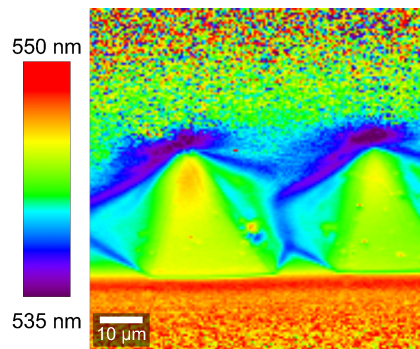
13 pav. Šešiakampio formos paviršiaus defektai

Taip pat visuose bandiniuose kartu užfiksuoti ir trikampio formos paviršiaus įdubimo defektai, kurie irgi būdingi (111) orientacijos sluoksniams. Jų gylis yra apie $5 \mu\text{m}$, su 29° - 32° nuolydžio kampu. 16 grafike pateikti plotai apskaičiuoti pagal Reuleux trikampio formulę: $S = \frac{1}{2}(\pi - \sqrt{3})t^2$, kur t yra tiesios linijos tarp dviejų kampų ilgis. Tarp S0 ir S30 bandinių su mažiausiu ir didžiausiu magnio kiekiu, jų plotas sumažėja 9 kartus.

Didžiausias pokytis kaip ir su šešiakampiais defektais matomas tarp 0 - 100 ppm ir 100 - 300 ppm bandinių, $783 \mu\text{m}^2$ ($7,8 \mu\text{m}^2/\text{ppm}$) ir $763 \mu\text{m}^2$ ($3,8 \mu\text{m}^2/\text{ppm}$). Mažiausio pokyčio tendencija panaši - tarp 300 ir 700 ppm, atitinkamai 72 ir $79 \mu\text{m}^2$ ($0,17 \mu\text{m}^2/\text{ppm}$ ir $0,09 \mu\text{m}^2/\text{ppm}$). Fotoluminescencijos intensyvumo kritimas defektų plote varijuoja nuo 12 iki 76 % ir gali būti lemtas duobių gylio skirtumų. Vidutinio bangos ilgio skirtumai lyginant su paviršiumi atkartoja šešiakampių defektų tendenciją: S0 bandinyje padidėjimas yra mažiausias, apie 0,11 nm, o sluoksniuose su magnio koncentracija nuo 100 iki 3000 ppm, jis varijuoja nuo 0,2 iki 6 nm. Duobių vidutinis bangos ilgis yra apie 545 - 546 nm.

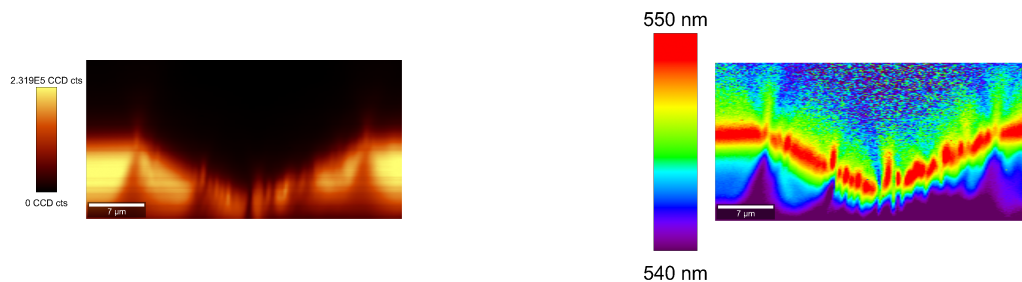
Norint patikrinti ar bangos ilgio skirtumas defektų viduje priklauso nuo medžiagų koncentracijos pokyčio ar sienelės pasvirimo, bandiniai buvo pakreipti apie 15° kampu. Tai leido statmenai sužadinti defektų sienelių plokštumas (14 pav.). Jų vidutiniai bangos ilgiai atitinka bandinio paviršiaus vertes ir priklauso nuo matavimo kampo.

Skystafazės epitaksijos būdu užaugintų sluoksnių paviršiaus defektų dydžio priklausomybė nuo kolegiravimo koncentracijos yra mažai tyrinėta tema, todėl mokslinėje literatūroje nepavyko rasti atitikmenų. Tačiau galimas paaiškinimas yra padėklo kristalinės gardelės nesutapimas su sluoksniu gardele dėl cerio jonų. Cerio joninis spindulys dodekahedrono subgardelėje yra $0,16 \text{ \AA}$ didesnis nei



14 pav. Vidutinio bangos ilgio pasiskirstymas sužadinant defekto sienelės plokštumą S1 bandinyje

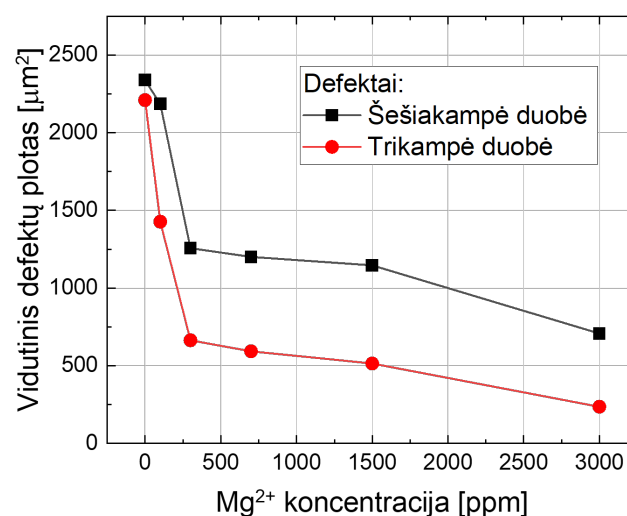
lutecio, todėl sluoksnyje gali susidaryti spaudimo įtampa. Jei ant padėklo paviršiaus yra defektų, jie galimai yra labiau linkę persiduoti į įtemptą sluoksnį ir sumažinti įtempimo jėgą [32]. Kolegiruojant magniu, kurio joninis spindulys dodekahedrono subgardelėje yra 0,08 Å mažesnis už lutecio ir kartu pakeičiant ir dalį cerio, įtempimo jėga yra sumažinama. Tai gali lemti mažesnę duobių defektų tankį ir dydį.



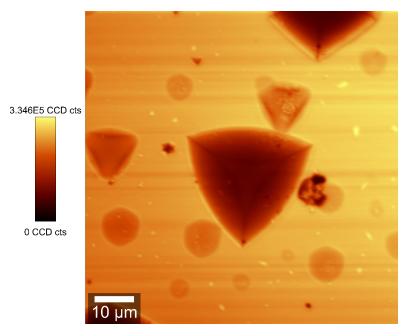
(a) Šešiakampės duobės int. fotoluminescencijos intensyvumo pasiskirstymas

(b) Šešiakampės duobės vidutinio bangos ilgio pasiskirstymas

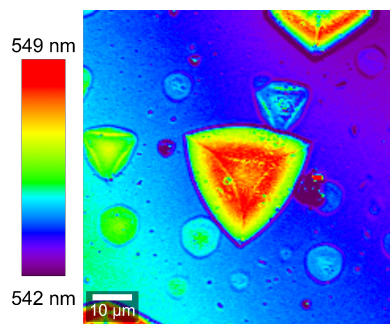
15 pav. Šešiakampio formos paviršiaus duobės skerspjūviai x- z ašyje



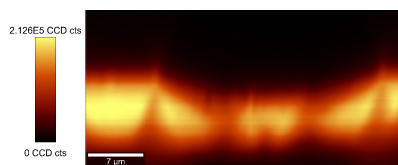
16 pav. Paviršiaus defektų ploto priklausomybė nuo magnio koncentracijos bandiniuose



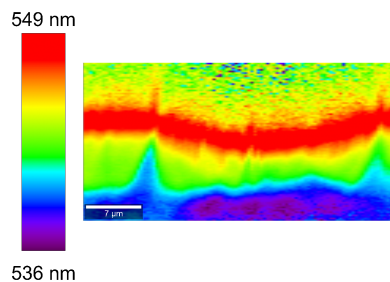
(a) S30 bandinio int. fotoluminescencijos intensyvumo pasiskirstymas



(b) S30 bandinio vidutinio bangos ilgio pasiskirstymas



(c) Trikampio formos duobės defekto int. fotoluminescencijos intensyvumo pasiskirstymas x - z ašyje



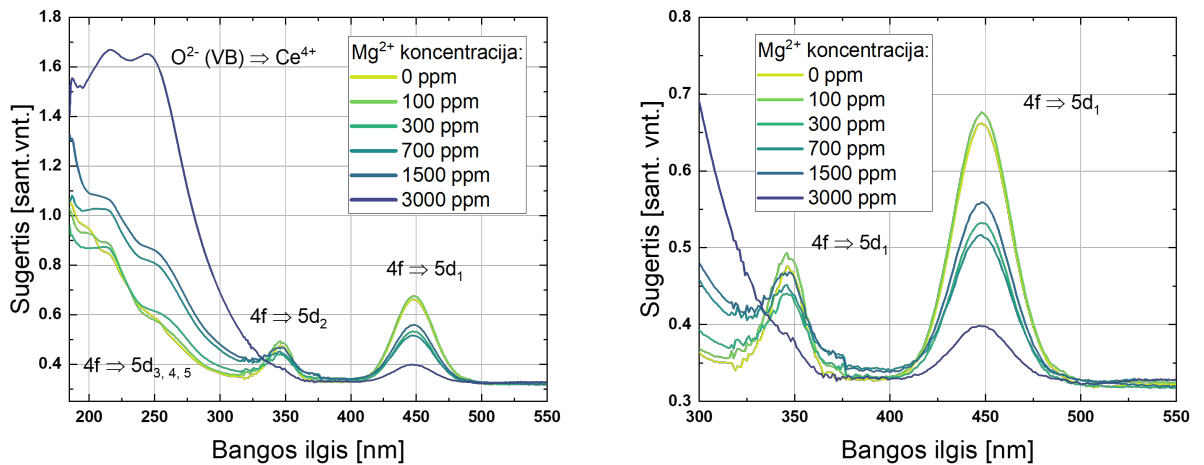
(d) Trikampio formos duobės defekto vidutinio bangos ilgio pasiskirstymas x - z ašyje

17 pav. Trikampio formos paviršiaus duobės

3.2 Sugerties spektrai

18 pav. grafikuose 18a ir 18b pavaizduoti LuAG: Ce, Mg sugerties spektrai. Dvi smailės regimojo spektro dalyje priklauso elektronų šuoliui iš Ce^{3+} 4f pagrindinio lygmens į sužadintą $5d_1$ būseną ties 448 nm (2,27 eV) ir į $5d_2$ būseną ties 345 nm (3,6 eV). Sugertis ultravioletinėje spektro dalyje esant mažoms magnio koncentracijoms yra į cerio $5d_3$, $5d_4$, $5d_5$ energijos lygmenims, kurie šiame darbe nėra tiriami dėl savo persidengimo su LuAG laidumo juosta. Augant magnio koncentracijai turėtų didėti stabilizuotų Ce^{4+} jonų kiekis, kuris sugerties spektre pasireiškia plačia juosta ultravioletinėje srityje. Šios juostos sugerties maksimumas turėtų būti ties 245 nm (5,1 eV). Taip pat turėtų mažėti sugertis į Ce^{3+} $5d_1$, $5d_2$ lygmenis dėl Ce^{3+} stabilizavimo į Ce^{4+} [13, 14]. Šie pasikeitimai buvo užfiksuoti išmatuotuose sugerties spektruose. Lyginant bandinius be ir su didžiausiu magnio kiekiu (3000 ppm), sugertis į $5d_1$ sumažėja 49,8 %. Iš sugerties mažėjimo tendencijos augant magnio kiekiui išsiskiria bandiniai su 100 ppm ir 1500 ppm magnio. S1 bandinio (100 ppm) sugertis yra 2,1 % didesnė nei bandinyje be magnio, S15 bandinio (1500 ppm) sugertis - 8 % didesnė nei S7 (700 ppm) ir 5 % didesnė nei S3 (300 ppm). $5d_2$ smailė, lyginant bandinius su didžiausiu ir mažiausiu magnio kiekiu, sumažėja 20,4 %. Taip pat atsikartoja S1 (100 ppm) ir S15 (1500 ppm) smailių padidėjimai lyginant su mažesnės magnio koncentracijos bandiniais. Šis neatitikimas gali būti nulemtas dėl nevienodo cerio jonų pasiskirstymo sluoksnio paviršiuje skirtinguose bandiniuose, atsiradusio kristalinio sluoksnio augimo metu esant padėklo paviršiaus nelygumams [3]. Dėl techninių priežasčių nebuvo galimybės sužadinti viso bandinių paviršiaus, o tik vieną jo dalį, todėl išmatuotos vietos cerio koncentracija gali lokaliai varijuoti ir lemti didesnę sugertį ties 450 nm. Tačiau yra matomas nuoseklus Ce^{4+} sugerties juostos augimas ultravioletinėje

srityje didėjant magnio kiekiui ir persidengimas su $5d_2$ smaile esant didelei magnio koncentracijai (1500 ppm). Ši sugertis yra priskiriama krūvio perdavimui iš O^{2-} jono, esančio valentinės juostos viršuje, į Ce^{4+} jono laisvuosius lygmenis [13].



(a) LuAG: Ce, Mg granato sugerties spektras

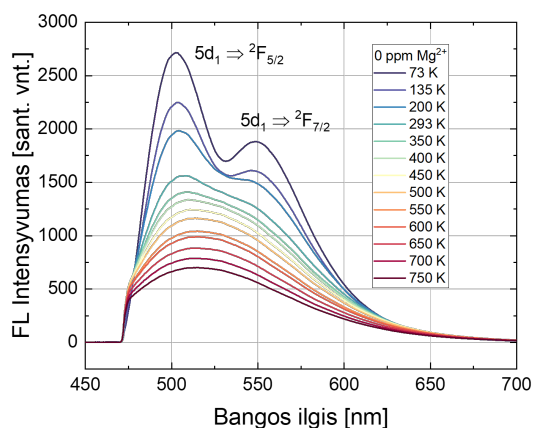
(b) Ce^{3+} sugerties smailės į $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenis

18 pav. LuAG: Ce, Mg sugerties spektrai

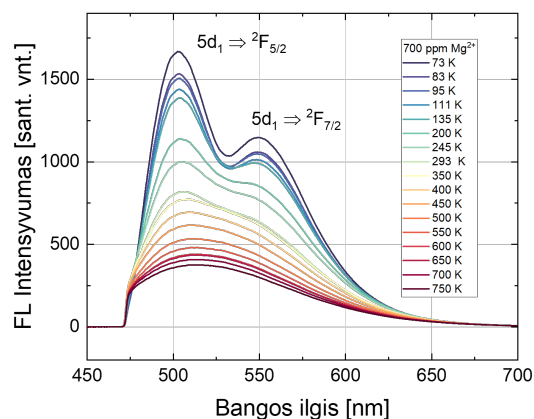
3.3 Fotoluminescencijos spektrai

Fotoluminescencijos spektrai buvo išmatuoti sužadinant bandinius į trivalenčio cerio $5d_1$ ir $5d_2$ energijos lygmenis, temperatūrų intervale nuo 73 K iki 750 K. 19 ir 21 grafikuose yra pateikti spektrų pavyzdžiai iš bandinių su 0 ppm, 700 ppm ir 3000 ppm magnio koncentracijom. Matoma spektrų asimetrija atsiranda dėl spindulinės rekombinacijos iš $5d_1$ į $^2F_{5/2}$ ir $^2F_{7/2}$ pagrindinės būsenos dupletą. Pirmoji smailė, priskiriama rekombinacijai į $^2F_{5/2}$ būseną, stebima ties 505 nm (2,45 eV), o antroji, atitinkanti rekombinaciją į $^2F_{7/2}$ būseną, ties 550 nm (2,25 eV) verte. Energijų skirtumas tarp šių smailių yra 0,2 eV. Tai yra mažiau nei literatūroje minima 0.248 eV (2000 cm^{-1}) vertė [33].

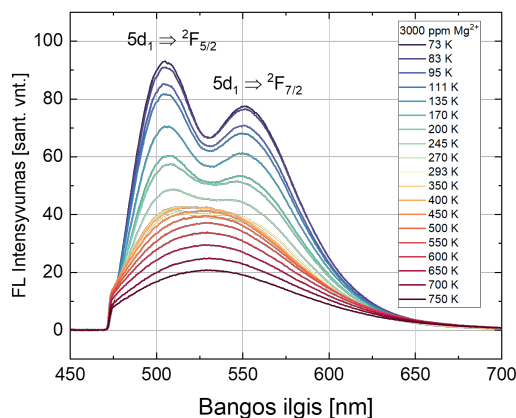
Augant temperatūrai fotoluminescencijos spektro smailės persidengia. Tai vyksta dėl didėjančių gardelės jonų šiluminių virpesių, kurie reiškia, kad yra užpildomi aukštesnės energijos $5d_1$ vibroniniai lygmenys, o žemesni ištuštėja. Dėl elektronų - fononų sąveikos emisija gali vykti elektronui nespėjus relaksuoti į $n=0$ vibroninį lygmenį. Todėl galima rekombinacija ir į aukštesnės $4f$ pagrindinio lygmens vibronines juostas. Taip yra užpildoma spektrinė dalis tarp dviejų Ce^{3+} smailių [34]. Ta pati tendencija kartojasi ir sužadinant cerį į $5d_2$ lygmenį.



(a) Fotoluminescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros S0 bandinyje



(b) Fotoluminescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros S7 bandinyje

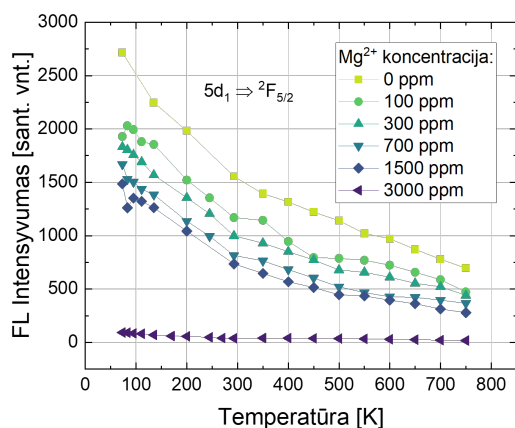


(c) Fotoluminescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros S30 bandinyje

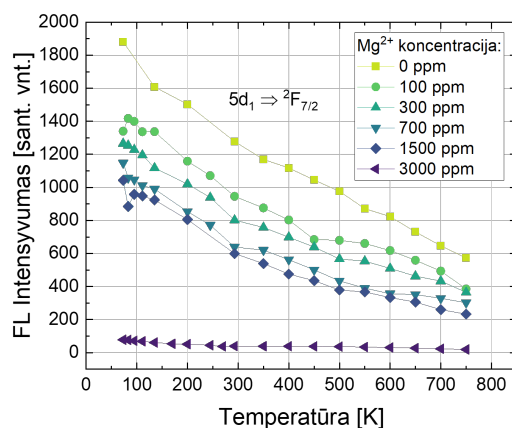
19 pav. Fotoluminescencijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros sužadinant į $5d_1$ lygmenį

Išmatuotas fotoluminescencijos intensyvumas priklauso nuo temperatūros ir magnio koncentracijos bandiniuose. Duomenys, sužadinant į cerio $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenis, pateikti 20 ir 22 grafikuose. Sužadinant į $5d_1$ lygmenį ir analizuojant rekombinacijos smailių priklausomybę nuo temperatūros, intensyvumas per visą matavimo temperatūrų intervalą sumažėja nuo 3,9 karto bandinyje be magnio iki iki 5,3 karto bandinyje su 1500 ppm koncentracija. Kai magnio yra 3000 ppm, visas intensyvumo kritimas yra mažesnis - 5,1 karto. Tai atsikartoja ir $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ smailėje: nuo 3,3 iki 4,5 karto ir 4 kartai 3000 ppm bandinyje.

Intensyvumo kritimo sparta mažėja augant temperatūrai visuose bandiniuose. Esant žemoms temperatūroms iki 350 K, didžiausia mažėjimo sparta yra bandinyje be magnio: 6,2 sant. vnt./K $5d_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ smailėje bei 3,4 sant. vnt./K $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Ji sumažėja 100 ir 300 ppm magnio bandiniuose, pradeda vėl augti 700 ir 1500 ppm bandiniuose ir nukrenta iki 0,3 ir 0,22 sant. vnt./K 3000 ppm bandinyje, atitinkamai rekombinuojant į ${}^2F_{5/2}$ ir ${}^2F_{7/2}$. Aukštose temperatūrose intensyvumo kritimo sparta yra 2,1 sant. vnt./K bandinyje be magnio ir 0,1 sant. vnt./K bandinyje su daugiausia magnio.



(a) Fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros $5d_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ smailėje

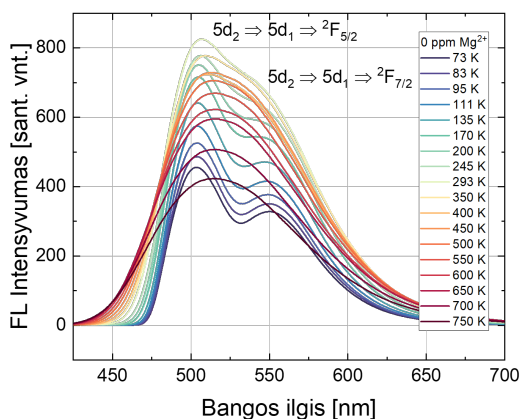


(b) Fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ smailėje

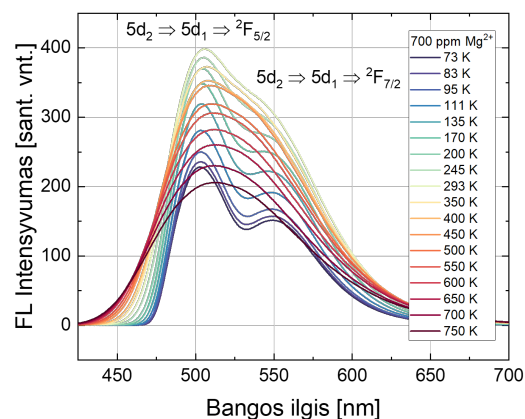
20 pav. Fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros

Sužadinant bandinius į cerio $5d_2$ lygmenį, vyksta ultragreita elektronų relaksacija į $5d_1$ būseną iš kurios vyksta emisija. Iš pateiktų grafikų matyt, kad fotoluminescencijos intensyvumas šiuo atveju yra didžiausias kambario temperatūroje visuose bandiniuose išskyrus su 1500 ppm magnio, kurio intensyvumo maksimumas yra ties 245 K. Ta pati tendencija atsikartoja ir $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ smailėje. Tai būtų galima paaiškinti tuo, kad elektronai į $5d_1$ lygmenį gali relaksuoti iš $5d_2$ potencinės energijos kreivės minimumo dėl elektronų - fononų sąveikos, tačiau šių lygmenų energetiniai minimumai gali nesutapti dėl elektronų sukinių ir kampinio momento sąveikos dodekahedro subgardelėje [5,9]. Tokiu atveju lygmenų vibracinės banginės funkcijos stipriai persidengia kitame potencinės energijos kreivių taške, kurį kylant temperatūrai elektronams yra lengviau pasiekti dėl didėjančių gardelės vibracijų (elektronų - fononų sąveikos). Tai galėtų lemti didesnę elektronų populiaciją $5d_1$ lygmenyje ir dėl to išaugantį fotoluminescencijos intensyvumą [35].

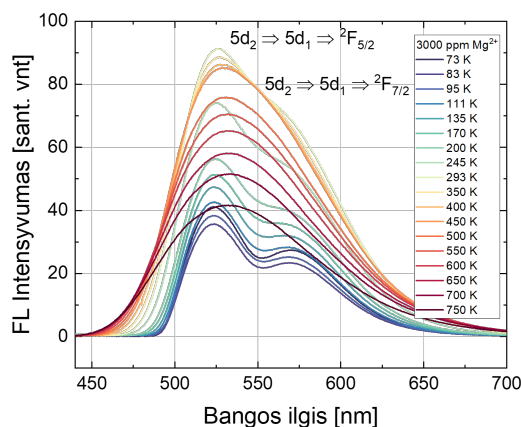
Pasiekus kambario temperatūrą tikėtina, kad pradeda dominuoti šiluminio gesinimo mechanizmas kaip ir tiesiogiai sužadinant į $5d_1$ lygmenį ir fotoluminescencijos intensyvumas pradeda mažėti. Šis mechanizmas labiausiai pasireiškia per vibroninę relaksaciją ir terminę jonizaciją. Vibroninė relaksacija įvyksta kai į $5d_1$ lygmenį sužadintas elektronas ne taip efektyviai ekranuoja cerio jono branduolį ir pritraukia arčiau O^{2-} esančius aplink. Sumažėjęs jonų atstumas pastumia $5d_1$ potencinės energijos kreivės persidengimą su 4f pagrindinio lygmens kreive į mažesnę energiją. Kylant temperatūrai dėl elektronų - fononų sąveikos ji tampa lengviau pasiekama ir atsiranda nespindulinės rekombinacijos kelias [36]. Terminė jonizacija vyksta kai elektronai iš $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenų yra jonizuojami į laidumo juostą ir kurios patenka į pagavos centrus ir relaksuoja per sąveiką su fononais [36].



(a) Fotoluminescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros S0 bandinyje



(b) Fotoluminescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros S7 bandinyje



(c) Fotoluminescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros S30 bandinyje

21 pav. Fotoluminescencijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros sužadinant į $5d_2$ lygmenį

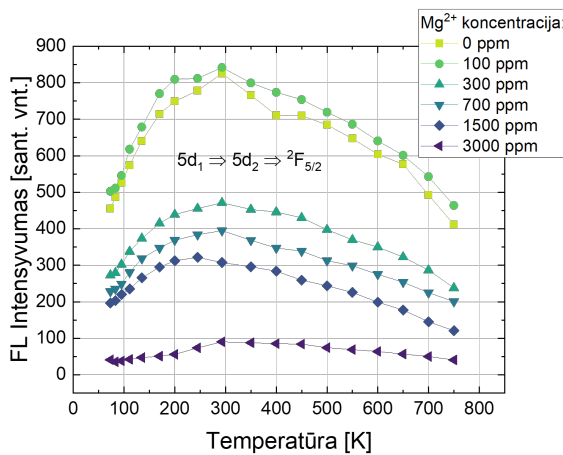
Lyginant žemiausią ir aukščiausią temperatūrą, intensyvumas nukrenta apie 1,1 karto rekombinuojant iš $5d_2$ ($5d_1$) į $^2F_{5/2}$, tačiau išauga apie 1,05 karto rekombinuojant į $^2F_{7/2}$. Išimtis yra S15 bandinys, kuriame intensyvumas sumažėja atitinkamai 1,6 ir 1,4 karto. Lyginant skirtumą tarp didžiausios intensyvumo vertės ir intensyvumo žemiausioje temperatūroje, daugumoje bandinių stebimas maždaug dvigubas intensyvumo sumažėjimas, o S15 bandinyje jis siekia apie 2,6 karto. Didžiausia intensyvumo kritimo sparta stebima žemų temperatūrų srityje iki 170 K ir koreliuoja su magnio koncentracija. Intensyvumo kitimo sparta mažėja augant magnio kiekiui ir atitinkamai siekia 3; 2,3; 1,4; 1,1; 1 ir 0,1 sant. vnt./K. Ta pati tendencija stebima ir $5d_1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ smailėje.

Lyginant fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybę nuo Mg^{2+} koncentracijos, galima matyti skirtumus tarp skirtingų lygmenų sužadinių. Rekombinuojant iš $5d_1$, didesni skirtumai matosi tik tarp bandinių be magnio ir su didžiausia magnio koncentracija. Didžiausias pokytis stebimas tarp bandinių su 0 ppm ir 100 ppm magnio, kur intensyvumas mažėja vidutiniškai 3,41 sant. vnt./ppm. Tarp likusių bandinių augant magnio kiekiui, pokyčio sparta atitinkamai mažėja: 0,6; 0,4 ir 0,1 sant. vnt./ppm. Tarp bandinių su 1500 ppm ir 3000 ppm magnio stebimas nežymus intensyvumo kritimo spartos

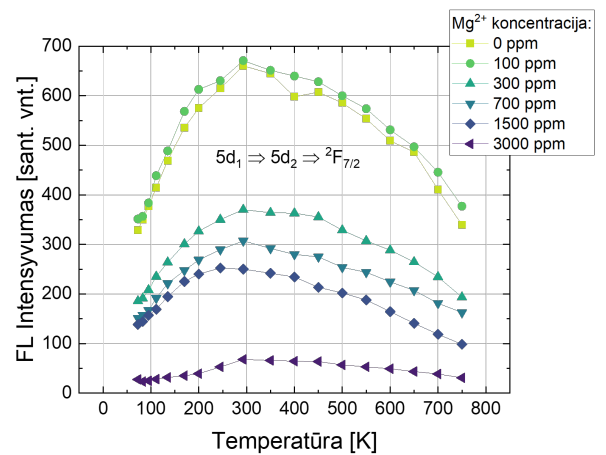
išaugimas iki 0,4 sant. vnt./ppm. Visuose bandiniuose intensyvumo kritimo sparta mažėja su augančia temperatūra. Tos pačios tendencijos atsikartoja ir $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ smailėje.

Sužadinant į $5d_2$ energijos lygmenį galima išskirti tris intensyvumo sritis: bandiniuose su 0 ir 100 ppm, bandiniuose su 300, 700 ir 1500 ppm ir bandinį su 3000 ppm. Skirtingai nei tiesiogiai rekombinuojant iš $5d_1$, intensyvumas tarp bandinių su 0 ppm ir 100 ppm magnio padidėja, o ne sumažėja, 0,4 sant. vnt./ppm. Toliau augant magnio kiekiui intensyvumas pradeda kristi ir tarp 100 ir 300 ppm bandinių yra 1,5 sant. vnt./ppm. Tai yra daugiau nei dvigubai daugiau nei tiesiogiai sužadinant į $5d_1$. Tarp 300, 700 ir 1500 ppm bandinių kritimas atitinkamai yra 0,2 ir 0,1 sant. vnt./ppm. O tarp 1500 ppm ir 3000 ppm magnio koncentracijų intensyvumo kritimas vėl nežymiai išauga iki 0,12 sant. vnt./ppm. Analogiška tendencija stebima ir $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ smailėje.

Fotoluminescencijos intensyvumo kritimas dėl augančios magnio koncentracijos yra aiškinamas O^- skylių pagavos centrų stabilizavimu arba $Ce^{3+} - Mg^{2+}$ porų susidarymo, kurie sukuria nespindulinės rekombinacijos kelius. O^- skylių pagavos centrai susidaro dėl krūvio disbalanso kristalinėje gardelėje kai yra įterpiamas Mg^{2+} jonas. Dėl to deguonis gali pakeisti valentingumą iš O^{2-} į O^- . Tai sukuria elektronams kelią rekombinuoti nespinduliniu būdu. Tačiau literatūroje yra minima, kad šie centrai yra stabilūs tik iki 280 - 293 K [19]. Tai galėtų paaiškinti kodėl augant temperatūrai, intensyvumo kritimo sparta mažėja. Kitas galimas paaiškinimas yra dėl $Ce^{3+} - Mg^{2+}$ porų susidarymo, kurios sumažina aktyvacijos energiją ir atveria nespindulinės rekombinacijos kelią [20]. Dėl aukštesnės $5d_2$ lygmens energijos, sumažėjusi aktyvacijos energija gali turėti didesnę įtaką intensyvumo kritimui (22 grafikai), nes ne visi elektronai spėja relaksuoti į $5d_1$ lygmenį ir yra jonizuojami arba rekombinuoja nespinduliniu keliu.



(a) Fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros $5d_2 \rightarrow 5d_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ smailėje

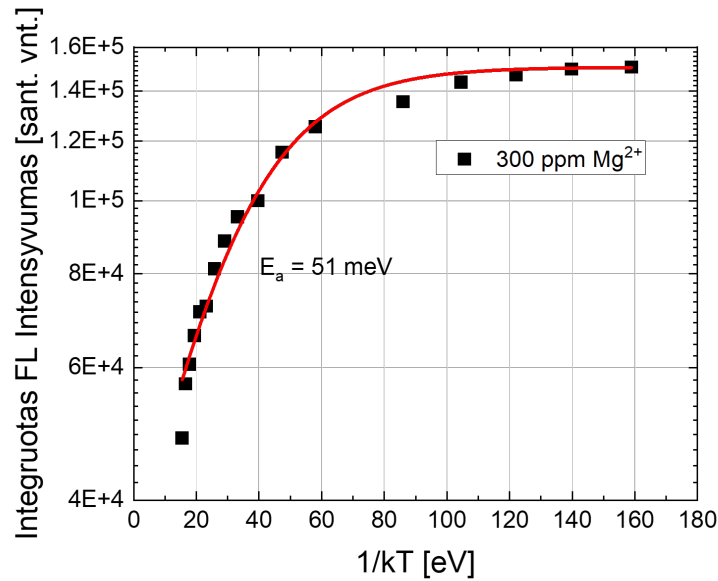


(b) Fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros $5d_2 \rightarrow 5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ smailėje

22 pav. Fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros

Apskaičiavus integruotą fotoluminescencijos intensyvumą ir nubraižius jo priklausomybę nuo atvirkštinės temperatūros parametro $1/k_B T$, buvo siekiama įvertinti aktyvacijos energijos priklausomybę nuo magnio koncentracijos. Pavyzdinis grafikas pateiktas 23 paveiksle. Gauti duomenys buvo

aproksimuoti naudojant Arenijaus lygtį: $V(T) = \frac{V_{lowT}}{1+A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}$, kur A yra aproksimavimo konstanta, V_{lowT} - fotoluminescencijos intensyvumas žemose temperatūrose, E_a - aktyvacijos energija, k_B - Bolcmano konstanta. Literatūroje pateikta LuAG: Ce aktyvacijos energija be magnio siekia apie 300 meV [37], tačiau atlikus duomenų aproksimaciją didžiausia gauta vertė buvo apie 100 meV. Tai galėjo lemti techniniai apribojimai, neleidžiantys pasiekti didesnės temperatūros nei 750 K. Iki šios temperatūros fotoluminescencijos intensyvumo gesinimą tikėtina lemia daugiau nei vienas šiluminis procesas, todėl tampa sudėtinga tiksliai išskirti aktyvacijos energiją. Tai patvirtina ir integruoto intensyvumo kreivė, kuri logaritminėje skalėje nėra tiesinė.

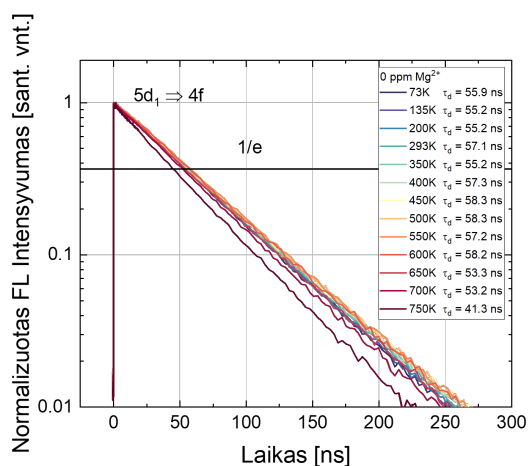


23 pav. Aktyvacijos energijos skaičiavimas naudojant Arenijaus funkciją, S3 bandinyje

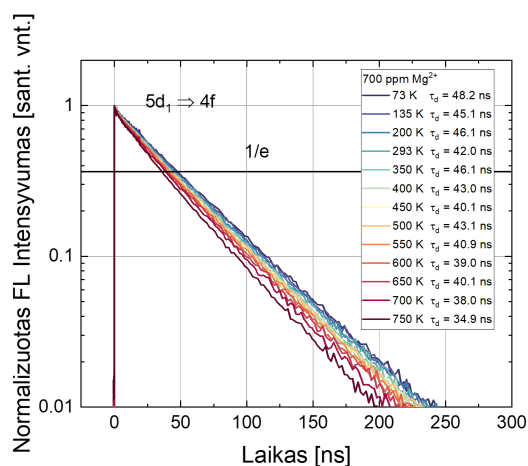
3.4 Fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimai

LuAG: Ce, Mg bandinių fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybės nuo Mg^{2+} koncentracijos ir temperatūros sužadinant į $5d_1$ ir $5d_2$, pavaizduotos 24 ir 25 grafikuose. Gesimo trukmė šiame darbe apibrėžiama kaip laikas per kurį maksimali intensyvumo vertė sumažėja per I_{max}/e . Sužadinant į skirtingus cerio lygmenis tendencija yra panaši.

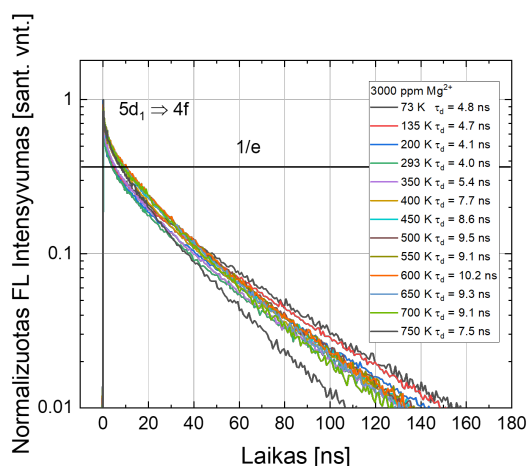
Bandiniuose su nuline ir santykinai maža magnio koncentracija (iki 300 ppm) pastebima, kad gesimo trukmės pradeda kristi tik ties aukštomis temperatūros vertėmis, maždaug nuo 600 K. Sužadinant į $5d_1$ lygmenį, gesimo trukmė laikosi 56 - 53 ns intervale, o sužadinant į $5d_2$ lygmenį, nuo 55 iki 51 ns intervale. Temperatūrai išaugus virš 600 K gesimo trukmė sumažėja iki maždaug 41–44 ns nepriklausomai nuo sužadinimo lygmens. Esant didesniai magnio kiekiui (700 ir 1500 ppm) fiksuojamas tolydesnis gesimo trukmės kritimas. 700 ppm bandinyje jis nukrinta 1,3 karto, o 1500 ppm bandinyje 1,8 ir 2 kartus atitinkamai sužadinant į $5d_1$ ir $5d_2$ lygmenis. Bandinyje su daugiausia magnio (3000 ppm) gesimo trukmė rekombinuojant iš $5d_1$ pailgėja nuo 4,8 iki 10,2 ns ties 600 K ir tik tada pradeda kristi. Ties 750 K jos vertė yra 7,5 ns. $5d_2$ lygmens matavimuose gesimo trukmė krenta nuo 14,8 ns iki 11,5 ns ties 200 K, išauga iki 15,2 ns ties 350 K ir sumažėja iki 8,8 ns ties 750 K.



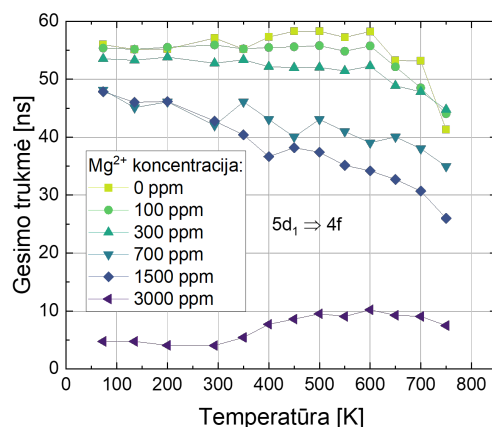
(a) Fotoluminescencijos gesimo kinetikos išmatuotos prie skirtingų temperatūrų S0 bandinyje



(b) Fotoluminescencijos gesimo kinetikos išmatuotos prie skirtingų temperatūrų S7 bandinyje



(c) Fotoluminescencijos gesimo kinetikos išmatuotos prie skirtingų temperatūrų S30 bandinyje



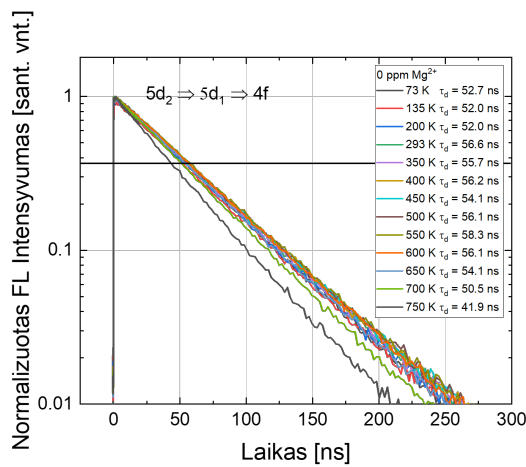
(d) Gesimo trukmės priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros

24 pav. Fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybės sužadinant $5d_1$ lygmenį

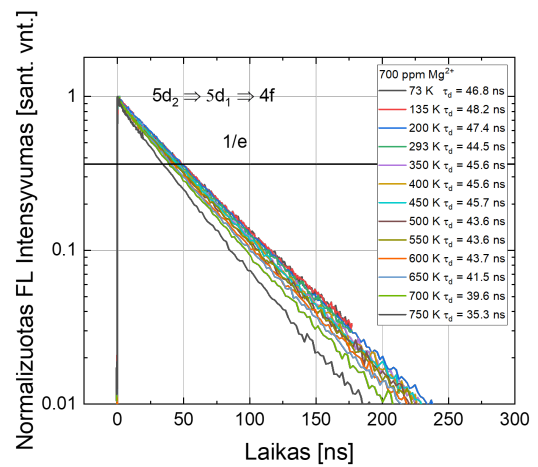
Gesimo trukmės priklausomybėje nuo magnio koncentracijos taip pat išsiskiria tos pačios trys grupės: mažų koncentracijų, vidutinių ir didelės. Vidutinis gesimo trukmės skirtumas tarp 0 ir 100 bei 300 ppm bandinių, atitinkamai yra 1,3 ns ir 3,7 ns. Magnio koncentracijai padidėjus iki 700 ir 1500 ppm, skirtumas nuo 0 ppm bandinio atitinkamai tampa 13 ns ir 17 ns. Bandinyje su 3000 ppm magnio, skirtumas išauga iki 47,8 ns. Gesimo trukmės sparta taip pat didėja su magnio koncentracija iki 700 ppm bandinio: 0,012; 0,018; 0,032 ns/ppm. 1500 ppm bandinyje ji sumažėja iki 0,021 ns/ppm ir vėl išauga iki 0,032 ns/ppm bandinyje su daugiausia magnio. Sužadinant į $5d_2$ matosi panaši tendencija, todėl verta tik paminėti fotoluminescencijos gesimo spartą. Ji bandiniuose pradedant nuo mažiausios koncentracijos atitinkamai yra: 0,009; 0,019; 0,24; 0,023 ir 0,027 ns/ppm. Tai yra vidutiniškai apie 1.16 karto mažiau nei sužadinant į $5d_1$ lygmenį, bet atkartoja tą patį sumažėjimą 1500 ppm bandinyje.

Gesimo trukmės sumažėjimas net esant nedidelėms temperatūroms kai magnio koncentracija padidėja gali būti nulemtas Ce^{3+} stabilizacijos į Ce^{4+} . Keturvalentis ceris jį sužadinus tampa Ce^{3+*} ir jau turi skylę savo pagrindinėje 4f būsenoje, skirtingai nei tiesiogiai sužadinant trivalentį cerį [16].

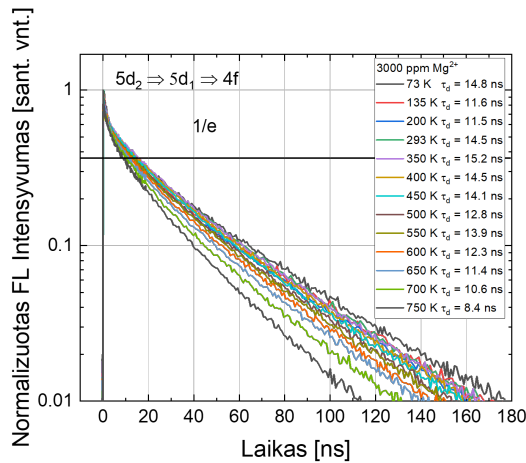
Dėl to pagreitėja rekombinacija. Tačiau Ce^{4+} stabilizavimas ir gesimo trukmės sumažėjimas dažnai yra siejami per didesnę tikimybę prisitraukti elektronus iš laidumo juostos, dėl aukštesnio teigiamo oksidacijos laipsnio geriau konkuruojant su elektronų pagavos centrais [17]. Tačiau tai veikia tik radioluminescencijos atveju, kai yra sužadinama visa kristalinė gardelė, o ne tik luminescencijos centrai (Ce^{3+}). Todėl kitas paaiškinimas galėtų būti Ce^{3+} - Mg^{2+} porų susidarymas, kurios manoma, kad sukuria nespindulinės rekombinacijos kelią. Dėl jų taip pat gali priklausyti gesimo trukmės mažėjimas augant temperatūrai. Ce^{3+} - Mg^{2+} poros yra siejamos su mažėjančia aktyvacijos energija, taip palengvinant jonizaciją [20]. Šios poros taip pat galimai gali veikti taip pat kaip Ce^{3+} ir O^{2-} , dėl sumažėjančio jonų atstumo skurti $5d_1$ ir $4f$ potencinės energijos kreivių persidengimą ir vibroninę relaksaciją [38]. Kadangi relaksacija iš $5d_2$ į $5d_1$ yra ultra greita (femtosekundinės - atosekundinės eilės) nėra įmanoma užfiksuoti aiškaus skirtumo tarp šių lygmenų gesimo trukmių.



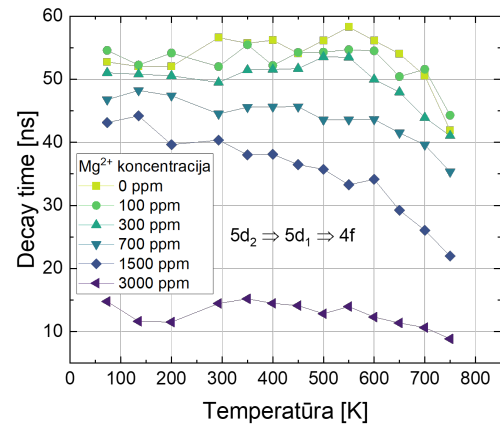
(a) Fotoluminescencijos gesimo kinetikos išmatuotos prie skirtingų temperatūrų S0 bandinyje



(b) Fotoluminescencijos gesimo kinetikos išmatuotos prie skirtingų temperatūrų S7 bandinyje



(c) Fotoluminescencijos gesimo kinetikos išmatuotos prie skirtingų temperatūrų S30 bandinyje



(d) Gesimo trukmės priklausomybė nuo magnio koncentracijos ir temperatūros

25 pav. Fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybės sužadinant $5d_2$ lygmenį

Išvados

1. Skystafazės epitaksijos metodu užaugintame lutecio aliuminio granate legiruotame ceriu ir magniu buvo užfiksuoti šešiakampio ir trikampio formos paviršiaus duobių defektai, kurių susidarymą augimo metu galėjo lemti $\text{BaO-B}_2\text{O-3-BaF}_2$ tirpalas. Defektų plotas ir tankis mažėja su augančiu magnio kiekiu bandiniuose.
2. Augant magnio koncentracijai, sugertis išauga ultravioletinėje spektro dalyje ir sumažėja į $4f \rightarrow 5d_1$, $4f \rightarrow 5d_2$ lygmenis. Tai siejama su cerio stabilizacija Ce^{4+} būsenoje.
3. Fotoluminescencijos intensyvumas sužadinant $5d_2$ lygmenį labiau priklauso nuo magnio koncentracijos ir temperatūros pokyčių nei sužadinant tiesiogiai į $5d_1$. Tai galimai patvirtina teoriją, kad $\text{Ce}^{3+} - \text{Mg}^{2+}$ poros sumažina aktyvacijos energiją ir sukuria nespindulinės rekombinacijos kelią.
4. Fotoluminescencijos gesimo trukmė mažėja augant magnio koncentracijai ir temperatūrai. Manoma, kad tai gali lemti stabilizuotas Ce^{4+} dėl rekombinacijos efektyvumo ir $\text{Ce}^{3+} - \text{Mg}^{2+}$ porų susidarymas, kurios sukuria nespindulinės rekombinacijos kelią.

Literatūra

- [1] X. Chen, Z. Hu, M. Cao, *et al.*, Influence of cerium doping concentration on the optical properties of Ce,Mg:LuAG scintillation ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**, 3246–3254.
- [2] P. Pruša, M. Kučera, V. Babin, *et al.*, Garnet scintillators of superior timing characteristics: Material, engineering by liquid phase epitaxy, *Advanced Optical Materials*, 2017, **5**, 1600875.
- [3] E. Kuphal, Liquid phase epitaxy, *Applied Physics A*, 1991, **52**, 380–409.
- [4] M. Lucchini, O. Bugarov, E. Auffray, *et al.*, Measurement of non-equilibrium carriers dynamics in Ce-doped YAG, LuAG and GAGG crystals with and without Mg-codoping, *Journal of Luminescence*, 2018, **194**, 1–7.
- [5] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C. Stanek, J. Mares, and K. Blazek, Development of LuAG-based scintillator crystals – a review, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2013, **59**, 47–72.
- [6] P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, and C. Pedrini, *Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering*. Particle Acceleration and Detection, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [7] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 4th ed., 2010.
- [8] P. Lecoq, A. Gektin, and M. Korzhik, *Scintillation Mechanisms in Inorganic Scintillators*, 125–174. Springer International Publishing, 2017.
- [9] M. Tyagi, F. Meng, M. Koschan, S. B. Donald, H. Rothfuss, and C. L. Melcher, 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*, oct 2013, **46**.
- [10] Z. Xia and A. Meijerink, Ce^{3+} -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 275–299.
- [11] A. Markovskiy, Y. Syrotych, N. Majewska, *et al.*, A comparative analysis of structural and luminescence properties of homoepitaxially and quasi-homoepitaxially grown LuAG:Ce single crystalline films under ambient and high pressure, *CrystEngComm*, 2025, **27**, 256–268.
- [12] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, O. Sidletskiy, A. Fedorov, P. Bilski, and A. Twardak, High-performance Ce-doped multicomponent garnet single crystalline film scintillators, *Physica Status Solidi RRL*, 2015, **9**, 489–493.
- [13] S. Liu, X. Feng, Z. Zhou, M. Nikl, Y. Shi, and Y. Pan, Effect of Mg^{2+} co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics, *Physica Status Solidi RRL – Rapid Research Letters*, 2013, **8**, 105–109.
- [14] K. Bartosiewicz, A. Markovskiy, T. Horiai, *et al.*, A study of Mg^{2+} ions effect on atoms segregation, defects formation, luminescence and scintillation properties in Ce^{3+} doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ single crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **905**, 164154.

- [15] O. Lalinský, P. Schauer, and M. Kučera, Influence of Mg-to-Ce concentration ratio on cathodoluminescence in LuAG and LuGAGG single-crystalline films, *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 2019, **216**, 1801016.
- [16] M. Nikl, V. Babin, J. Pejchal, *et al.*, The stable Ce^{4+} center: A new tool to optimize ce-doped oxide scintillators, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2016, **63**, 433–438.
- [17] V. Babin, P. Herman, M. Kucera, M. Nikl, and S. Zazubovich, Effect of Mg^{2+} co-doping on the photo- and thermally stimulated luminescence of the $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ epitaxial films, *Journal of Luminescence*, 2019, **215**, 116608.
- [18] M. Nikl, K. Kamada, and V. Babin, Defect engineering in Ce-doped aluminum garnet single crystal scintillators, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 4827–4833.
- [19] C. Hu, S. Liu, M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, X. Feng, and Y. Pan, O^- centers in LuAG:Ce,Mg ceramics, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2015, **9**, 245–249.
- [20] S. Nargelas, A. Solovjovas, Y. Talochka, Podlipskas, M. Kucera, Z. Lucenicova, and G. Tamulaitis, Influence of heavy magnesium codoping on emission decay in ce-doped multicomponent garnet scintillators, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 12007–12015.
- [21] H. Nelson, Epitaxial growth from the liquid state and its application to the fabrication of tunnel and lasar diodes, *RCA Review*, Dec. 1963, **XXIV**.
- [22] P. Průša, M. Kučera, V. Babin, *et al.*, Tailoring and optimization of LuAG:Ce epitaxial film scintillation properties by Mg co-doping, *Crystal Growth & Design*, 2018, **18**, 4998–5007.
- [23] K. Tada, Y. Kuhara, M. Tatsumi, and T. Yamaguchi, Liquid-phase epitaxial growth of bismuth silicon oxide single-crystal film: a new optically activated optical switch, *Applied Optics*, 1982, **21**, 2953–2959.
- [24] E. Bauser, L. Schmidt, K. S. Loechner, and E. Raabe, Liquid phase epitaxy apparatus for multiple layers utilizing centrifugal forces, *Japanese Journal of Applied Physics*, jan 1977, **16**, 457.
- [25] R. Tamošiūnas, *Šiuolaikinės mikroskopijos metodai medžiagotyrai*. Vilnius: Progreto, 2008.
- [26] M. Minsky, Memoir on inventing the confocal scanning microscope, *Scanning*, 1988, **10**, 128–138.
- [27] W. G. J. Jerome and R. L. Price, *Basic Confocal Microscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2nd ed. 2018. ed., 2018.
- [28] B. M. Tissue, *Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
- [29] N. H. Schiller, The streak camera, *Laser Focus*, May 1982, **18**, 43–45.
- [30] Hamamatsu Photonics K.K., *C10910 Universal Streak Camera Instruction Manual, Ver.1.19E*. Hamamatsu Photonics K.K., May 2018. Instruction manual for the C10910 Universal Streak Camera.
- [31] M. Kučera, K. Nitsch, M. Nikl, and M. Hanuš, Defects in Ce-doped LuAG and YAG scintillation layers grown by liquid phase epitaxy, *Radiation Measurements*, 2010, **45**, 449–452.

- [32] D. Lu, Q. Jiang, X. Ma, Q. Zhang, X. Fu, and L. Fan, Defect-related etch pits on crystals and their utilization, *Crystals*, 2022, **12**.
- [33] L. Seijo and Z. Barandiarán, Large splittings of the 4f shell of Ce^{3+} in garnets, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 3830–3834.
- [34] A. R. Touil, L. Guerbous, M. Derbal, Z. Akhrib, and K. Lebbou, Temperature-dependent photoluminescence spectroscopy of Ce^{3+} -doped LuAG garnet material: A comparative study of bulky single-crystal and nanoscale powder, *Ceramics International*, 2025, **51**, 45225–45238.
- [35] Z. Su, Z. Xue, X. Li, D. Sun, Y. Zhou, F. Tang, and S. Xu, Unraveling the excitation-dependent pathways: competing thermal mechanisms of Ce^{3+} emission in LuAG transparent ceramics, *J. Mater. Chem. C*, 2026, **14**, 1085–1092.
- [36] Y.-C. Lin, M. Bettinelli, and M. Karlsson, Unraveling the mechanisms of thermal quenching of luminescence in Ce^{3+} -doped garnet phosphors, *Chemistry of Materials*, 2019, **31**, 3851–3862.
- [37] B. Xue, S. Liu, H. Hu, *et al.*, Origins of heat and luminous saturation in LuAG:Ce thin films for high-power laser lighting, *Journal of Advanced Ceramics*, 2026, **15**, 9221238.
- [38] Y.-C. Lin, M. Bettinelli, and M. Karlsson, Unraveling the mechanisms of thermal quenching of luminescence in Ce^{3+} -doped garnet phosphors, *Chemistry of Materials*, 2019, **31**, 3851–3862.

4 Summary

Study of Magnesium Co-Doping Effects on the Optical Properties of LuAG:Ce Scintillator Layers

Mikas Iršėnas

Cerium-doped lutetium aluminum garnet (LuAG:Ce) exhibits high light yield and strong resistance to ionizing radiation. These properties make this material attractive for applications in high-energy particle detectors, medical diagnostics, and radiation safety systems. However, one of the major limitations of LuAG:Ce scintillators is the relatively long scintillation decay time caused by antisite defects such as Lu_{Al} formed in the crystal lattice. Long decay times may lead to signal overlap, reducing the temporal resolution of detectors and distorting the measured particle energy. In addition, the detector dead time increases, preventing the registration of subsequent signals. One possible solution to this problem is the growth of scintillator crystalline layers using the liquid-phase epitaxy (LPE) method. Due to the lower growth temperature, this technique reduces the probability of defect formation and enables the growth of monocrystalline layers. Another possible approach is the co-doping of garnet scintillators with Mg^{2+} ions. Magnesium ions accelerate recombination processes and introduce non-radiative recombination pathways, in this way shortening the luminescence decay time.

The aim of this Master's thesis was to investigate the dependence of the photoluminescence properties of liquid-phase epitaxy grown lutetium aluminum garnet doped with cerium (LuAG:Ce) on magnesium co-doping concentration at different temperatures using different experimental techniques.

During the study, six LuAG:Ce,Mg samples with magnesium concentrations ranging from 0 to 3000 ppm relative to lutetium were investigated. Surface area images of the samples were acquired to estimate defect density. Confocal microscopy measurements were performed to evaluate defect size, topography, and photoluminescence properties. Absorption spectra were measured using a UV-Vis spectrometer. Photoluminescence decay kinetics were measured in the temperature range from 73 to 750 K by exciting the Ce $5d_1$ or $5d_2$ levels using a *Streak* camera system, photoluminescence spectra were recorded using a time-integrated photoluminescence setup.

Study results showed that liquid-phase epitaxy grown cerium and magnesium doped lutetium aluminum garnet exhibited hexagonal and triangular surface pit defects, which were likely formed due to the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ flux used during crystal growth. The defect area and density decreased with increasing magnesium concentration in the samples. Increasing Mg concentration resulted in enhanced absorption in the ultraviolet spectral region and reduced absorption corresponding to the $4f \rightarrow 5d_1$ and $4f \rightarrow 5d_2$ transitions, which is associated with the stabilization of cerium in the Ce^{4+} charge state. The photoluminescence intensity under $5d_2$ excitation showed a stronger dependence on magnesium concentration and temperature, supporting the hypothesis that $\text{Ce}^{3+}\text{-Mg}^{2+}$ pairs reduce the activation energy and introduce non-radiative recombination pathways. Furthermore, the photoluminescence decay time decreased with increasing magnesium concentration and temperature, which is likely related to the stabilization of Ce^{4+} due to improved recombination efficiency and the formation of $\text{Ce}^{3+}\text{-Mg}^{2+}$ pairs that create additional non-radiative recombination channels.