

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Romana Kučerková

**LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE DOPANTŮ A NEČISTOT V RYCHLÝCH
SCINTILÁTORECH NA BÁZI KOMPLEXNÍCH OXIDŮ**

Fyzikální ústav UK

Vedoucí diplomové práce: DOC. RNDR. Miroslav Kučera, Csc.
Studijní program: Fyzika, optika a optoelektronika

Ráda bych poděkovala všem, kteří různým způsobem přispěli k této práci. V první řadě svým školitelům Dr. Martinu Niklovi za pomoc při organizačním a materiálovém zajištění mé práce, za mnoho cenných rad a připomínek při provádění experimentů a Doc. RNDr. Miroslavu Kučerovi, CSc. za mnoho rad a pomoci při sepsání práce. Dále děkuji Ing. Janu Pejchalovi za pomoc při měření. V neposlední řadě děkuji též své rodině a svým rodičům za zájem a pochopení pro mou práci.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne

Romana Kučerková

OBSAH:

Zadání	0
Poděkování.....	2
Obsah	3
Český abstrakt.....	5
Anglický abstrakt.....	5
Cíl práce.....	6
Úvod	7
1. Luminiscence	9
1.1. Historie.....	9
1.2. Charakteristika luminiscence.....	9
1.2.1. Rozdělení luminiscence podle formy budící energie.....	9
1.2.2. Intrinsická a extrinsická luminiscence pevných látek.....	12
1.3. Luminofory	12
1.4. Stokesův posun luminiscenčního spektra	13
1.5. Kinetika luminiscence.....	14
1.6. Luminiscenční a absorpční spektra.....	17
1.6.1. Excitační a absorpční spektrum	17
1.6.2. Emisní spektrum	18
2. Scintilátory	19
2.1. Princip scintilátoru.....	19
2.2. Parametry a charakteristika scintilačního materiálu	20
2.2.1. Experimentální metody a postupy při charakterizaci scin. materiálů.....	23
2.3. Využití v praxi	24
2.3.1. Moderní tomografická technika v lékařství.....	24
2.3.2. Rentgenová počítačová tomografie.....	24
2.3.3. Nedestruktivní diagnostika	25
2.3.4. Další aplikace.....	25
3. Vlastnosti materiálů LuAG:Pr a LGAG:Pr	27
3.1. Krystalografické struktury	27
3.2. Energetické hladiny a přechody iontů vzácných zemin ($4f^n$).....	29

4. Metoda přípravy vzorků- „Micro-pulling down,,	33
4.1. Úvod	33
4.2. Princip metody	33
4.3. Charakteristika vzorků	35
5. Experiment	38
5.1. Popis aparatury	38
5.2. Absorpční spektra	43
5.3. Fotoluminiscenční spektra	43
5.4. Kinetika luminiscence	44
5.5. Radioluminiscence a scintilační dosvit	45
5.6. Měření teplotní závislosti intenzit a dob života	46
6. Výsledky měření a jejich diskuze	47
6.1. Absorpce (Absorpční spektra)	47
6.1.1. Přechody 4f-5d iontu Pr ³⁺	47
6.1.2. Přechody 4f-4f iontu Pr ³⁺	48
6.2. Excitační, emisní spektra při RT (fotoluminiscence)	49
6.2.1. 5d-4f nanosekundová luminiscence	49
6.2.2. 4f-4f mikrosekundová luminiscence	54
6.3. Kinetika dosvitu při RT (fotoluminiscence)	60
6.3.1. 5d-4f kinetika dosvitu	60
6.3.2. 4f-4f kinetika dosvitu	62
6.4. Teplotní závislost intenzit a dob života luminiscence	65
μs-dosvit	69
6.5. Radioluminiscence a scintilační dosvit	73
Závěr	81
Literatura	84
Seznam obrázků	87
Seznam tabulek	88
Seznam grafů	88

Název práce: LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE DOPANTŮ A NEČISTOT
V RYCHLÝCH SCINTILÁTORECH NA BÁZI KOMPLEXNÍCH OXIDŮ

Autor: Romana Kučerková

Katedra (ústav): Fyzikální ústav UK

Vedoucí diplomové práce: DOC. RNDR. Miroslav Kučera, Csc.

e-mail vedoucího: Miroslav.Kucera@mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci byla zkoumána závislost na koncentraci iontu gallia v objemových monokrystalech LGAG: Pr a LuAG: Pr, připravených metodou „micro-pulling down,, (μ -PD) na Tohoku univerzitě v Sendaji, v Japonsku. μ -PD metoda dovoluje růst monokrystalu s použitím malého množství vstupního materiálu, typicky menšího než jeden gram, i během jediného dne, jelikož je dosažitelná vysoká rychlost růstu a to až 20mm/min. Scintilační materiály se používají v mnoha aplikacích (např. medicína), které vyžadují vysoké prostorové rozlišení. Předmětem této práce bylo změření absorpčních a fotoluminiscenčních charakteristik centra Pr^{3+} v hostitelské mříži monokrystalu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Pr a také proměření scintilačních charakteristik tohoto souboru vzorků a to konkrétně radioluminiscenční spektra a scintilační dosvit. U monokrystalů pěstovaných metodou μ -PD se objevují antisite defekty, které je možno potlačit pěstováním epitaxních vrstev metodou epitaxe z kapalně fáze. Pro kinetiku luminescence jsou charakteristické doby života v oblasti desítek nanosekund. Excitační spektra 5d-4f luminescence prakticky kopírují 4f-5d absorpční pásy.

Klíčová slova: Luminescence, Scintilátory, LGAG:Pr, LuAG:Pr, Micro-pulling down

Title: LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF IMPURITIES IN FAST OXIDE
SCINTILLATORS

Author: Romana Kučerková

Department: Institute of Physics UK

Supervisor: DOC. RNDR. Miroslav Kučera, Csc.

Supervisor's e-mail address: Miroslav.Kucera@mff.cuni.cz

Abstract: In the present work we studied the dependence on concentration gallium ion in single crystal LGAG: Pr a LuAG: Pr, prepared by „micro-pulling down,, method (μ -PD) at Tohoku University in Sendai, Japan. μ -PD method allows growing a single crystal using small amount of raw material, typically less than 1 g, in time period of one day because of very high growth speed up to 20mm/min. Scintillation materials are necessary for a number of applications (e.g. medicine), in which high spatial resolution is required. The aim of this work was to measure luminescence and scintillation characteristics of the Pr^{3+} doped μ -PD grown $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal host. The absorption, photo- and radioluminescence spectra and both photoluminescence and scintillation decay curves were measured. The photoluminescence decay curves was single-exponential characterized by a lifetime around 17ns. Slow components were present in the scintillation decay curves. This is a consequence of retrapping of the charge carriers on electron traps connected with the anti-site defects, which are generally present in Czochralski od μ -PD grown aluminium garnets. On the other hand, they are completely suppressed in the liquid-phase-epitaxy grown single crystalline films due to lower growth temperature. Excitation spectra of the 5d-4f luminescence completely match the absorption ones.

Keywords: Luminescence, Scintillators, LGAG:Pr, LuAG:Pr, Micro-pulling down

Cíl práce:

Úkolem této práce bylo:

- Seznámit se s problematikou a prostudovat literaturu o optických a luminiscenčních vlastnostech materiálu především komplexních oxidů dopovaných ionty Ce^{3+} a Pr^{3+} .
- Osvojit si metody měření optických vlastností a luminiscence.
- Proměřit spektra vzorků LGAG: Pr, LuAG: Pr v rámci absorpce, emise, excitace, radioluminiscence, dosvitů a teplotních závislostí.
- Přiřadit jednotlivé přechody iontu Pr^{3+} k pozorovaným výsledkům.
- Z křivek dosvitu vyhodnotit doby života pro rychlé (5d-4f) a pomalé (4f-4f) přechody mezi hladinami Pr^{3+} .

Práce je rozdělena do šesti kapitol. V první kapitole je uvedena historie a charakteristika luminiscence. Dále jsou zde popsány luminofory, Stokesův posun a jednotlivé typy spekter luminiscence. Druhá kapitola shrnuje poznatky o principu scintilátorů a jejich aplikací. V třetí části práce je uvedena charakteristika materiálů LGAG: Pr, LuAG: Pr. Čtvrtá kapitola se zabývá popisem metody „micro-pulling down“, kterou byly naše měřené vzorky připraveny. Hlavní částí práce je pátá a šestá kapitola, kde je popsán experiment a jsou zde uvedeny a diskutovány výsledky měření.

Úvod

Wilhelm Conrad Röntgen 8. listopadu 1895 experimentoval s elektrickými výboji ve vakuových trubcích a všiml si, že kus papíru natřený tetrakyanoplattanem barnatým v blízkosti trubice začíná zářit.



Obr. 1.1: "Když člověk drží ruku mezi lampou a stínítkem, jsou vidět tmavší stíny kostí mezi světlejšími stíny ruky."

Převzato z:

<http://www.quido.cz/objevy/rentgen.htm> [20]

Zkusil zakrýt výbojku kusem kartonu, ale papír opět zářil. Objevil neviditelný paprsek, který má schopnost pronikat různými materiály. Když do cesty paprskům vložil vlastní ruku, na stínítku se objevily její kosti...

Při jejich registraci bylo zjištěno, že fotografický film je při přímé registraci poměrně necitlivý. Proto začalo hledání materiálu efektivně konvertující toto záření na viditelné světlo, které by následně exponovalo fotografickou desku. Za rok objevil Pupin práškový CaWO_4 , který se výborně osvědčil a používal se intenzivně přes sedmdesát pět let. Spolu s později uvedenými práškovými sloučeninami na bázi ZnS jde o

nejstarší tzv. scintilační materiály používané pro registraci rentgenového a gama záření.

Tyto materiály (fosfory) mají za úkol účinně transformovat vysokoenergetické fotonové nebo korpuskulární záření na viditelné světlo. Scintilační detektory jsou tvořeny kombinací fotodetektoru a scintilačního materiálu. Na konci 19. století byly tedy k dispozici dva druhy neviditelného fotonového a korpuskulárního záření s obrovským aplikačním potenciálem, a bylo proto třeba vyvinout materiály a technické postupy pro jejich účinnou registraci a využití v praxi.

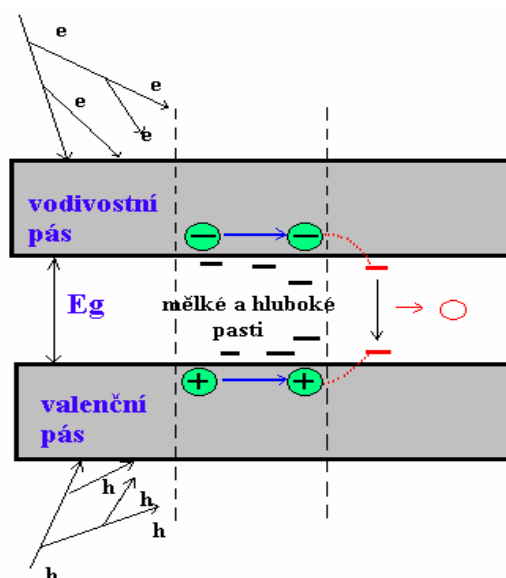
Již v 80. letech 20. století se fenomenologickým popisem scintilační konverze zabýval Robbins. Princip depozice energie v dielektrickém materiálu získané ať už z fotonového, nebo korpuskulárního vysokoenergetického záření a jeho přeměna na viditelné světlo jsou znázorněny na obr. 1.2. Fotony nebo urychlené částice předávají v mnohastupňovém procesu energii do struktury materiálu, přičemž hlavním interakčním mechanismem je fotoefekt, Comptonův rozptyl nebo také tzv. tvorba párů při energiích nad cca 1 až 2 MeV. Výsledkem tohoto procesu je velké množství elektron-děrových párů vytvořených během velmi krátkého časového intervalu (pod 1 ps), které migrují ve vodivostním (elektrony) a valenčním (díry) pásu, dokud se nezachytí v pastech, nežářivých rekombinačních centrech nebo na luminiscenčních centrech, kde při zářivé rekombinaci elektronu a díry vzniká žádoucí foton viditelného světla. Celková účinnost této scintilační konverze je dána jednak energií nezbytnou na vytvoření jednoho elektron-děrového páru (dvoj- až trojnásobek energie zakázaného pásu), dále pak ztrátami při transportu nosičů vlivem zmíněné nežářivé rekombinace a nakonec kvantovou účinností samotného luminiscenčního centra. Mezi neúčinnější materiály patří fosfory na bázi ZnS s účinností kolem 20%. Pro řadu aplikací je také důležitá celková rychlost scintilační konverze, která je určena nejen časovými charakteristikami vlastního luminiscenčního centra (tzv. doba dosvitu), ale také dobou migrace nosičů náboje před jejich zachycením na luminiscenčním centru. Rychlé moderní scintilátory poskytují světelnou odezvu v několika desítkách ns po absorpci vysokoenergetického fotonu. Zásadní roli zde hrají zmíněné pasti a záchytné stavy v zakázaném pásu látky, tj. obecně řečeno jakékoli odchylky od periodické struktury

materiálu. Proto jsou z hlediska strukturní dokonalosti ve většině případů pro scintilační detekci používány monokrystaly dielektrických materiálů.

V některých méně náročných aplikacích se jako scintilační materiál používají kapaliny, amorfní skelné materiály a plastické hmoty. Pro úplné předání energie fotonu nebo částice je potřebná jistá minimální tloušťka materiálu, která se zvětšuje s rostoucí energií záření a silně závisí na hustotě ρ materiálu a jeho efektivním atomovém čísle Z_{eff} , brzdící schopnost materiálu je totiž úměrná součinu $\rho \cdot Z_{eff}$. Při registraci vysokoenergetického gama záření tedy přestávají být tenké vrstvy práškového fosforu efektivní a jejich tloušťku nelze zvětšovat, neboť se stávají vlivem jeho mnohonásobného rozptylu v práškové vrstvě neprůhlednými pro generované světlo. Tím dramaticky klesá světelný tok na externí fotodetektor a účinnost celé detekční soustavy. Proto se pozornost záhy soustředila na vývoj a přípravu monokrystalických materiálů, které umožňují přípravu průhledných scintilačních elementů i při tloušťkách desítek cm.

První takový monokrystal, TI-dopovaný NaI, představil v roce 1949 Hofstadter. V praxi se nyní ve větší míře používají jen některé: TI-dopovaný NaI či CsI, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Ce-dopovaný YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, v posledních deseti–patnácti letech přibyly např. Ce-dopovaný Gd_2SiO_5 a Lu_2SiO_5 a zcela nedávno vysoce účinné, ale velmi hygroskopické Ce-dopované LaCl_3 LaBr_3 .

Vývoj materiálů, ať už ve formě prášků, nebo objemových monokrystalů, pokračuje velmi intenzivně dál. Nejčastěji se jedná o sloučeniny komplexních oxidů, halogenidů, eventuálně sulfidů. Ve většině aplikací se dnes pro registraci generovaného světla nepoužívá fotografický film, ale citlivější detektory na bázi fotonásobičů, lavinových či běžných fotodiod. Tam kde je potřeba získat i plošné rozlišení, jsou k dispozici pozičně citlivé fotonásobiče, CMOS diodové matice, CCD detektory, popřípadě i další pozičně citlivé polovodičové fotodetektory. [5]



KONVERZE TRANSPORT LUMINISCENCE

Obr. 1.2: Princip absorpce energie v dielektrickém materiálu a jeho přeměna na viditelné světlo [5]

1. Luminiscence

1.1. Historie luminiscence

Studium luminiscence má dlouhou historii, během níž se vyvíjela i terminologie. Svítící ztrouchnivělé pařezy či některé druhy luminiskujícího hmyzu a ryb jsou v přírodě známy od nepaměti. Patrně již před více než tisícem let znali Číňané a Japonci luminiscenční barvy. V 17. století byl popsán „boloňský kámen“, který v temnotě vysílal červené světlo po předchozí excitaci slunečním zářením (dnes víme, že to byl siřník barnatý BaS). Tento a jemu podobné kameny byly nazvány fosfory a pro příslušný jev, tj. dlouhodobou emisi světla po ukončení budícího záření, se začalo používat slova fosforescence. Později, pro odlišení od fosforescence, byl zaveden termín fluorescence, a sice pro označení emise světla s „neměřitelně“ krátkým dohasínáním po ukončení excitace. Tento efekt byl poprvé pozorován u fluoritu CaF₂. Koncem 19. století byl konečně zaveden termín luminiscence, který zahrnuje jak fosforescenci, tak fluorescenci. Odpovídající české slovo by bylo světélkování, ale v praxi se (v odborné fyzikální a chemické terminologii) nepoužívá. [12]

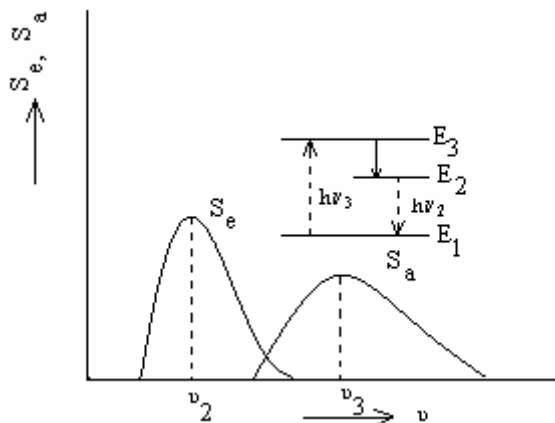
1.2. Charakteristika luminiscence

Luminiscence je vyzařování látky (plynu, kapaliny, krystalu apod.), jejíž termodynamická rovnováha byla porušena vnějším buzením. [3] Luminiscencí pevných látek rozumíme přebytek elektromagnetického (světelného) záření, které látka vysílá, nad zářením rovnovážným popsaným Planckovým vyzařovacím zákonem. Musí platit, že toto záření má dobu dohasínání podstatně delší, nežli je perioda světelných oscilací ($10^{-14} - 10^{-15}$ s). [12]

V dřívějších dobách, kdy nebyly ještě dostatečně rozvinuty metody detekce rychlých dějů, se luminiscence rozdělovala na *fluorescenci* a *fosforescenci*. Luminiscence nesouvisí přímo s teplotou, je tělesy vysílána i při nízkých teplotách na rozdíl od tepelného záření, a bývá proto někdy označováno jako *studené světlo*. V přírodě se s luminiscencí setkáváme v podobě polární záře, světélkování hmyzu a minerálů. [3] Z termodynamického hlediska vyplývá, že luminiscence je nerovnovážným zářením. Znamená to, že látce je zapotřebí dodat jistým způsobem energii (nadbytečnou oproti té, kterou si těleso recipročně vyměňuje se svým okolím pomocí rovnovážného elektromagnetického záření). Tato energie se v látce přemění na světelné luminiscenční záření. Nazývá se excitační či budící energií. [12] a dělíme ji podle formy budící energie na *fotoluminiscenci*, *fluorescenci*, *fosforescenci*, *radioluminiscenci*, *katodoluminiscenci*, *mechanoluminiscenci*, *elektroluminiscenci*, *chemiluminiscenci*, *termoluminiscenci* a *bioluminiscenci*.

1.2.1. Rozdělení luminiscence podle formy budící energie

Fotoluminiscence je buzená optickým zářením (světlem o vlnové délce λ_{ex} , která je obvykle kratší nežli luminiscenční emisní vlnová délka λ_{em} . Relace $\lambda_{\text{ex}} \leq \lambda_{\text{em}}$ se nazývá Stokesův zákon). Foton budícího záření s energií $h\nu_3$, kde ν_3 je frekvence budícího záření, která je blízká excitační energii E_3 luminoforu (viz obr. 1.3), je absorbován a luminofor převeden do stavu s energií E_3 . Potom zpravidla následuje rychlý (trvajících 10^{-12} až 10^{-10} s) nezářivý přechod luminoforu na níže položenou hladinu E_2 luminiscenčního centra. Doba života na této hladině (10^{-9} s až několik hodin) závisí na materiálu. [3]



Obr. 1.3: Absorpční spektrum S_a a emisní spektrum S_e fotoluminiscence: $h\nu_3$ - frekvence absorbovaného záření, $h\nu_2$ - frekvence vysílaného záření; v pravém horním rohu uveden diagram příslušných energetických hladin luminoforu: E_1 , E_2 , E_3 – energetické hladiny. [3]

Fluorescence je luminiscence, která trvá jen krátkou dobu (méně než 10^{-8} s) po přerušení buzení. Pozoruje se v atomárních i molekulárních plynech, v kapalných i pevných roztocích a v některých krystalech. Poprvé byla pozorována u minerálu fluoritu (CaF_2). Podstatou fluorescence bývá spontánní luminiscence, která má dobu trvání určenou dobou života luminiscenčního centra na vzbuzené hladině. [3]



Obr. 1.4: Fluorescence [21]

Fosforescence je luminiscence trávající ještě jistou dobu po přerušení buzení. Doba dosvitu fosforescence může být několik mikrosekund, několik hodin i několik dnů. U některých organických molekul, případně iontů, je dána přechody z metastabilních hladin. Fosforescence krystalofosforů je rekombinačním zářením elektron-děrových párů na luminiscenčních centrech. Zpoždění rekombinace je způsobeno tím, že elektrony nebo díry, které byly buzením vytvořeny, jsou dočasně zachyceny v pastech. Pro jejich uvolnění musí být dodána energie. [3]

Radioluminiscence je luminiscence buzená ionizujícím zářením., tj. částicemi α , protony, neutrony, zářením β nebo rtg. zářením. [3]

Katodoluminiscence vzniká při dopadu vysokoenergetického ($10^2 - 10^3$ eV) elektronového svazku na stínítko. Je pozorovatelná v řadě různých luminoforů. Vysokou konverzní účinností, a tím i vysoký jas, vykazují krystalofosforů. Elektrony urychlené v elektrickém poli na energii 100keV ionizují atomy v krystalové mříži. Vzniklé díry migrují a připojují se k luminiscenčním centrům. Při rekombinaci děr a elektronů na centrech vzniká rekombinační záření. Jeho spektrum je blízké emisnímu spektru záření vznikajícího při fotoluminiscenci. Poměr energie vyzářené k energii dopadajícího elektronového svazku bývá 1 až 10 procent.

Uplatňuje se ve vakuové elektronice, setkáváme se s ní v obrazovkách televizorů a osciloskopů. [3]

Mechanoluminiscence je světlo (obvykle ve formě krátkého záblesku), které se v jistých případech uvolňuje při mechanické deformaci pevné látky.

Elektroluminiscence vzniká v důsledku přiložení elektrického pole a průchodu elektrického proudu látkou. Excitace částic luminoforu probíhá zpravidla v předprůrazovém stádiu elektrického výboje. Při elektroluminiscenci v krystalofosforech dochází k ionizaci aktivátoru, v přechodech PN polovodičů k injekci minoritních nosičů náboje. Luminiscenční záření je důsledkem rekombinačních procesů. V praxi se využívá v indikátorech elektrického pole, v převáděcích obraze a je předpokladem činnosti polovodičových laserů. [3]

Chemiluminiscence doprovází určitý typ exotermních heterogenních reakcí plynů a kapalin – uvolněné reakční teplo či jeho část se vyzáří ve formě světla. Při přestavbě chemických vazeb se část uvolněné vazbové energie přeměňuje na excitační energii některých produktů reakce. Vzniká nerovnovážné rozdělení populace energetických hladin. Relaxace pak probíhá buď zářivými přechody, nebo předáním excitační energie jiným částicím, takže záření vysílají buď přímo produkty reakce, nebo částice jimi excitované. Klasickým příkladem chemiluminiscence je světélkování žlutého fosforu, které je důsledkem jeho pozvolné oxidace na vzduchu (odtud i označení fosforescence). Jas chemiluminiscence je dán rychlostí reakce a kvantovou účinností, již se rozumí poměr počtu vyslaných fotonů k počtu elementárních aktů chemické reakce, a která činí 1 až 20 procent. Chemiluminiscence je podstatou činnosti některých světelných zdrojů bez přívodu energie, které se rozsvěcují směšováním reagentů. Je též předpokladem činnosti chemických laserů. [3]

Termoluminiscence, je luminiscence kdy je těleso nejprve ochlazeno na nízkou teplotu, poté ozářeno krátkovlnným (ionizujícím) elektromagnetickým zářením a konečně se jeho teplota nechá postupně zvyšovat, čímž dochází k emisi luminiscenčního záření v důsledku uvolňování zachycených nosičů náboje (např. elektronů) ze záchytných stavů a jejich zářivé rekombinaci s lokalizovanými náboji opačného znaménka (např. děr).

Bioluminiscence je zvláštním případem chemiluminiscence a podobným způsobem doprovází jisté fyziologické biochemické reakce. Její kvantová účinnost se blíží 1. [3+12]

Druhá část definice luminiscence, hovořící o konečné době dohasínání, odlišuje luminiscenci od jiných typů tzv. sekundárního záření: odraženého světla, různých typů rozptýleného světla (Rayleighův, Ramanův a Brillouinův rozptyl) a Čerenkovova záření. Všechny tyto druhy záření totiž vznikají jako akty velmi rychlé interakce fotonu s hmotou a u rozptýlů de facto nedochází k výměně energie mezi dopadajícím fotonem a elektronovým systémem pevné látky. Naopak při luminiscenci jsou excitovány elektrony do vyšších energetických stavů, dochází tedy k reálné absorpci elektronové excitační energie v látce a její postupné transformaci, což vede k tomu, že posloupnost všech dějů trvá relativně dlouho. Proto po přerušení dodávky excitační energie dohasíná luminiscence ještě po jistou dobu. Dolní hranice této doby se zkracuje úměrně s tím, jak se vyvíjejí metody časově rozlišené spektroskopie. Dnes ji můžeme považovat za stovky femtosekund. (Ovšem časová škála dob dohasínání je mnohem širší a prostírá se přes nanosekundy až po desítky hodin). [12]

1.2.2. Intrinsická a extrinsická luminiscence pevných látek

Luminiscenci pevných látek lze rozdělit na dva základní typy:

- a) intrinsickou (vlastní)
- b) extrinsickou (nevlastní či příměsovou).

Intrinsická luminiscence vzniká v ideálně čisté a neporušené krystalové mřížce, *extrinsická* v poruchách či příměsích mřížky. O atomu nebo molekule příměsi, které jsou luminiscenčně aktivní, hovoříme často jako o příměsovém luminiscenčním centru.

Při extrinsické luminiscenci má matrice více funkcí. Především představuje nosné prostředí, v němž jsou statisticky náhodně rozptýlena a zafixována luminiscenční centra. Kdybychom si představili tatáž centra stejným způsobem rozmístěna ve vakuu, luminiscenční záření by velmi pravděpodobně vůbec nevysílala, popř. by byla tato luminiscence nesrovnatelně slabší a s jiným spektrálním složením. To znamená:

- a) matrice slouží též jako „anténa“, zachycující excitační energii a předávající ji velmi účinným způsobem luminiscenčním centrům.
- b) vlivem interakce elektronového obalu příměsového centra s matricí a jejími kmity dochází k podstatným změnám ve struktuře elektronových energetických hladin centra a tudíž k modifikacím jeho optických spekter.
- c) ve speciálním případě elektroluminiscence musí matrice zajistit vhodnou elektrickou vodivost k vybuzení center.

Typickým příkladem extrinsické emise je luminiscence iontů Cu^+ či Mn^{++} v krystalu ZnS , nejcharakterističtějším příkladem intrinsické emise je luminiscence vznikající zářivým rozpadem volných excitonů.

Podle tvaru, ani šířky emisního spektra nemůžeme jednoduše usoudit na intrinsický či extrinsický původ luminiscence. [12]

1.3. Luminofory

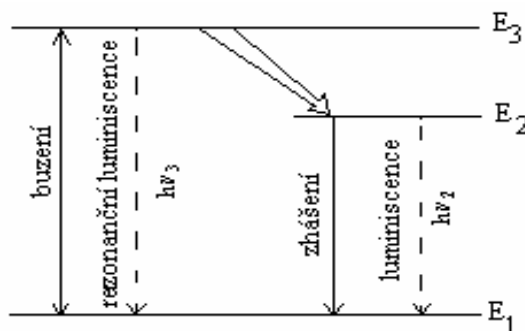
Látky dávající vznik luminiscenci se nazývají *luminofory*. Vyznačují se diskrétními energetickými hladinami. Látky se spojitými spektry energií (např. kovy) luminiscenci obecně nevykazují. Elementární akt luminiscence začíná vzbuzením částice (atomu, iontu nebo molekuly), může pokračovat přenosem excitační energie na jinou částici nebo přechodem na nižší energetickou hladinu (relaxaci) a končí vyzářením luminiscenčního kvanta, viz obr. 1.6. Účinkem buzení je vyvolán přechod ze základního stavu s energií E_1 do stavu s energií E_3 . Dojde-li pak k relaxaci prostřednictvím zářivého přechodu zpět do základního stavu, jedná se o *rezonanční luminiscenci*. Častěji však dochází nejdříve k nezářivému kvantovému přechodu do stavu s energií E_2 (relaxaci) a teprve se zpožděním k zářivému kvantovému přechodu z hladiny E_2 na E_1 . Zpravidla bývá energie E_2 nižší než E_3 a rozdíl energií bývá odevzdáván translačním a vibračním stupňům volnosti částic luminoforu, mění se na teplo. Kvantum energie $h\nu_2$ luminiscenčního záření bývá zpravidla menší než excitační kvantum $h\nu_3$ – *stokesovská luminiscence*, ale vyloučen není ani případ, kdy hladina E_2 je položena výše než E_3 a okolní prostředí luminiscenčnímu centru energii dodává – *antistokesovská luminiscence*. Emisní hladina E_2 může příslušet buď stejné částici jako E_3 , obecně však tyto hladiny energie mohou příslušet i různým částicím. Proces přenosu energie z absorpční hladiny E_3 na emisní hladinu E_2 má v různých materiálech různé podoby. Někdy se uskutečňuje prostřednictvím kmitavého pohybu atomových jader, jindy prostřednictvím volných elektronů nebo párů elektron-díra (tzv. excitonů).

Je-li rekombinace závěrečným procesem luminiscence, označuje se jako *rekombinační luminiscence*. Mezi hladinami E_2 a E_1 dochází též k nezářivým kvantovým přechodům, které se projevují jako zhášení luminiscence. Příčinou je vysoká teplota luminoforu (tzv. *teplotní zhášení*).

Luminiscence má široké praktické využití. Např. při snížení tlaku je možné účinně budít luminiscenci v parách kovů a ve vzácných plynech. Ta umožňuje konstrukci luminiscenčních osvětlovacích těles nebo se využívá při konstrukci plynových laserů. Luminiscence kapalin se vyskytuje především u roztoků organických látek a využívá se ve scintilačních detektorech nebo barvivových laserech. Krystalické luminofory (krystalofosfory) se uplatňují v obrazovkách televizorů pro katodoluminiscenci a jejich fotoluminiscence je předpokladem činnosti všech opticky buzených pevnolátkových laserů. Intenzivní luminiscence některých vybraných látek pomáhá jejich „zviditelňování“ i při poměrně malých koncentracích a stala se základem nové měřicí metody – *luminiscenční analýzy*. Využívá se v defektoskopii, diagnostice, ke značkování tkání apod. [3]



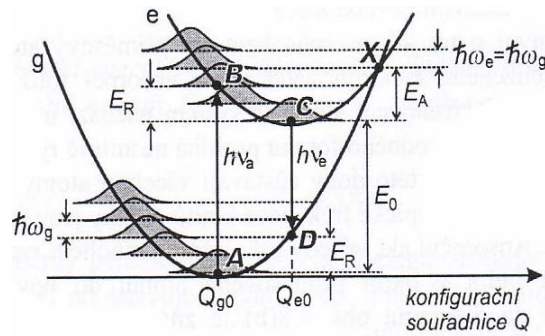
Obr. 1.5 : Polární záře 21.11.03 Vlašim [19]



Obr. 1.6: Energetické hladiny luminoforu; čárkované čáry označují zářivé přechody. [3]

1.4. Stokesův posuv luminiscenčního spektra

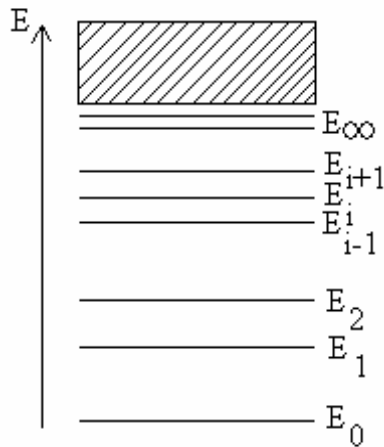
Stokesův posuv je energetická vzdálenost mezi maximy absorpce a emise, je dána výrazem $2S\omega\hbar$, kde S je Huangův-Rhysův parametr, který představuje střední počet fononů $\omega\hbar$ emitovaných při relaxaci centra po dráze $B \rightarrow C$ nebo $D \rightarrow A$. Faktor S je důležitým indikátorem síly interakce mezi centrem a maticí. Čím větší S , tím větší posuv ($Q_{e0} - Q_{g0}$), tudíž tím silněji vzbuzené centrum interaguje s okolím, situace je zachyceny na obr. 1.7.



Obr. 1.7: Energie základního (g) a excitovaného (e) elektronového stavu lokalizovaného centra jako funkce konfigurační souřadnice Q pro Huangův-Rhysův faktor $S = 2$. [12]

1.5. Kinetika luminiscence

Luminiscenční centrum je elementární zářič v luminoforu. Může jím být každá mřížová poloha v případě excitonové luminiscence, porucha krystalové mříže nebo příměsový iont v krystalu apod. Vzhledem k tomu, že podmínkou luminiscence je nerovnovážné obsazení energetických hladin, musí být hladiny luminiscenčních center oddělené od ostatních energetických hladin luminoforu (zejména od vodivostního nebo valenčního pásu krystalu). Luminiscenčními hladinami mohou být metastabilní hladiny volných částic nebo příměsové hladiny v zakázaném pásmu energetických hladin krystalu. Vlastní luminiscenční centra krystalu vznikají také v důsledku přítomnosti vakancí, nebo atomů či iontů v intersticiálních polohách. Cizí ionty nebo atomy zavedené do krystalů, roztoků a skel bývají označovány jako příměsová luminiscenční centra. Leží-li absorpční spektrální čáry luminiscenčního centra v pásmu propustnosti základního materiálu, je luminiscenční centrum současně i barevným centrem. [3]



Obr. 1.8: Energetické hladiny [3]

Energetická hladina je přípustná hodnota energie kvantové soustavy. Energie soustavy mikročástic ve stacionárním stavu (např. atomové jádro, atom, molekula) může nabývat pouze diskrétních hodnot energie $E_0 < E_1 < \dots < E_i < \dots < E_{\infty} = 0$, kde $E_0, E_1, \dots, E_i, \dots, E_{\infty}$ jsou vlastní hodnoty hamiltoniánu soustavy. Graficky se energetické hladiny znázorňují vodorovnými přímkami viz obr. 1.8. Nejnižší položená přímka odpovídá nejmenší možné hodnotě energie E_0 kvantové soustavy a označujeme ji jako základní hladinu. Ostatní hladiny $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots, E_{\infty}$ jsou tzv. vzbuzené hladiny.

Kvantový přechod je změna stavu kvantové soustavy (atomu, molekuly, elektromagnetického pole atd.), která se uskutečňuje skokem. Nejdůležitější jsou kvantové přechody mezi stavy s různými energiemi, tj. kvantové přechody z jedné energetické hladiny na druhou. Při kvantovém přechodu ze stavu s vyšší energií E_n do stavu s nižší energií E_m systém předává rozdíl energie $E_n - E_m$ okolnímu prostředí. V opačném případě systém energii získává. Kvantové přechody atomů a molekul mohou být zářivé nebo nezářivé. Při zářivém kvantovém přechodu je buď vyzařováno nebo absorbováno kvantum energie elektromagnetického pole, tj. foton s energií $\hbar\omega = E_n - E_m$, kde ω je kruhová frekvence záření. Při nezářivém kvantovém přechodu je příslušný rozdíl energie $E_n - E_m$ převáděn nebo odmítán jiným systémem, např. elektronům, atomům nebo molekulám plynu, krystalové mříži apod. [3]

Krystalická matrice je základní materiál pevnolátkového luminoforu, v němž jsou rozmístěny atomy (ionty apod.) luminiscenčních center, např. atomy aktivátoru pevnolátkových iontových laserů. Základní technologické vlastnosti aktivního prostředí jsou určeny především vlastnostmi matrice, a proto jsou na materiál matrice kladeny požadavky chemické stability a mechanické pevnosti, tepelné odolnosti a snadného mechanického opracování do optické kvality. Matrice musí být průhledná pro budící a generované elektromagnetické záření, opticky homogenní a musí být technologicky možné ji uměle vyrábět. Těmto požadavkům vyhovují krystaly, skla a keramika. [3]

Zářivá rekombinace je v ionizovaném plynu nebo plazmatu proces sjednocení kladného iontu s volným elektronem nebo záporně nabitým iontem, při kterém vzniká nabitý iont s nižším kladným nábojem, atom nebo molekula. Uvolňuje-li se přitom vazebná energie ve formě elektromagnetického záření jedná se o zářivou rekombinaci. Kruhová frekvence ω vysílaného záření je rovna $\omega = \left(eV_i + \frac{1}{2}mv^2 \right) / \hbar$, (1)

kde V_i je ionizační potenciál, m hmotnost elektronu, v rychlost nalétávajícího elektronu, \hbar je Planckova konstanta. Spektrum vysílaného záření je spojitě. [3]

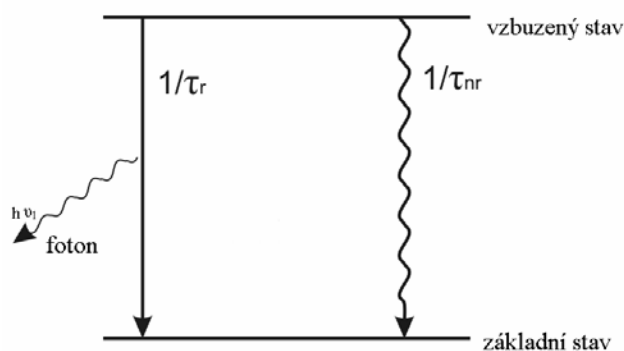
Vzbuzené luminiscenční centrum se nachází v termodynamicky nerovnovážném stavu a po jisté relaxační době ztrácí svou elektronovou excitační energii a přechází do základního stavu. Přechod se může uskutečnit dvěma způsoby. Buďto se excitační energie vyzáří po uplynutí střední doby života τ_r ve formě luminiscenčního fotonu, nebo je tato nadbytečná energie předána po době τ_{nr} ve formě tepla (kmitů) krystalické mřížky, popř. může způsobit fotochemické změny krystalické matrice či tvorbu mřížkového defektu. První typ přechodu se nazývá zářivý přechod, čas τ_r je doba zářivé rekombinace, přechody druhého typu nazýváme nezářivé přechody a τ_{nr} je doba nezářivé rekombinace. Reciproké hodnoty $(\tau_r)^{-1}$ a $(\tau_{nr})^{-1}$ pak tedy mají význam pravděpodobnosti příslušného přechodu za jednotku času („rate“).

Celková pravděpodobnost přechodu do základního stavu je dána součtem $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$. (2)

Kvantový výtěžek či kvantovou účinnost luminiscence definujeme jako

$$\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} \leq 1 \quad (3)$$

tj. jako poměr pravděpodobnosti zářivé rekombinace ku pravděpodobnosti celkové rekombinace. U silně luminiskujících látek je $\tau_r \ll \tau_{nr}$, to znamená, že dané vzbuzené centrum s mnohem vyšší pravděpodobností přejde do základního stavu s vyzářením fotonu $h\nu_1$ než přechodem nezářivým. Zanedbáním $1/\tau_{nr}$ v (3) pak dostáváme $\eta \rightarrow 1$ (kvantový výtěžek je 100%). Takové látky se však v přírodě moc nevyskytují. O silně luminiscenčních materiálech hovoříme ve skutečnosti již tehdy, je-li η řádu 0,1.



Obr. 1.9: K definici kvantové účinnosti luminiscenci [28]

Slovo „kvantový“ v uvedených definicích označuje implicitně tu skutečnost, že buzení luminiscence i emise světla se realizují v jednofotonových elementárních aktech, např. $\eta = 0,5$ znamená, že na dva pohlcené fotony připadá jeden vyzářený foton. Případné vícefotonové děje zde nejsou uvažovány. Taktéž definice (3) nebere v úvahu rozdíl v energiích excitujícího $\hbar\nu_{ex}$ a emitovaného $\hbar\nu_l$ fotonu – v tomto smyslu se někdy zavádí výkonová účinnost $\eta_p = (\hbar\nu_l / \hbar\nu_{ex})\eta$. (4)

Vzhledem ke Stokesovu zákonu platí $\eta_p \leq \eta$. U injekční elektroluminiscence je η vztaženo nikoli na počet absorbovaných fotonů, nýbrž na počet injektovaných elektron-děrových párů.

Doba τ charakterizuje vyprazdňování hladiny vzbuzeného stavu velkého souboru luminiscenčních center současně zářivými i nezářivými přechody. Ubývání populace na vzbuzené hladině se ovšem právě odráží v poklesu intenzity luminiscence při jejím doznívání po skončení buzení. Doba τ je experimentálně dosažitelnou veličinou – dobou doznívání luminiscence. S její pomocí lze výraz pro kvantovou účinnost (3) přepsat do tvaru

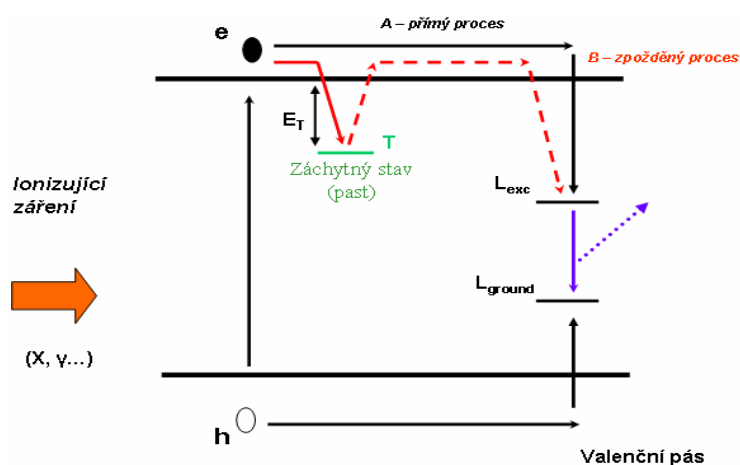
$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} (\leq 1). \quad (5)$$

Případ $\tau_{nr} \ll \tau_r < \infty$, kdy četnost nezářivých přechodů τ_{nr}^{-1} je mnohem vyšší nežli četnost přechodů zářivých, nicméně jisté slabé luminiscenční záření může být přece jen přítomno. Kvantový výtěžek η bude velmi nízký ($\eta \approx \tau_{nr} / \tau_r \ll 1$), jak plyne z (3) a důsledkem (2) je $\tau \approx \tau_{nr}$. Opačným případem je $\tau_r \ll \tau_{nr}$. Kvantový výtěžek je blízký jedné a $\tau \approx \tau_r$. [12]

Procesy záchytu a uvolnění nosiče náboje

Zachycení elektronu v pasti může významně zpozdit jeho příchod na luminiscenční centrum a rekombinaci s již dříve zachycenou dírou, pak hovoříme o tzv. zpožděné zářivé rekombinaci nosičů náboje (fluorescenci), která degraduje časové charakteristiky scintilátoru.

Ce-dopované aluminiové granáty vykazují významnou přítomnost procesů zpožděné zářivé rekombinace, protože celková scintilační účinnost (integrál absolutně měřeného radioluminiscenčního spektra = veškeré světlo vyprodukované materiálem) činí cca 700-800% Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO), jejich světelný výtěžek = světlo vyprodukované materiálem v první mikrosekundě po pohlcení vysokoenergetického fotonu, je jen asi do 300% BGO pro YAG:Ce a do 180% BGO pro LuAG:Ce.



Střední doba nosiče náboje strávená v pasti $\Rightarrow T = C \exp(E_T/kT)$
 Při pokojové teplotě v závislosti na E_T (0.01-1 eV) je měřená
 střední doba velmi různá ($1 \mu s - 10^8$ let)

Obr. 1.10: Procesy záchytu a uvolnění nosiče náboje [29]

1.6. Luminiscenční spektra

Úkolem luminiscenční spektroskopie je rozložit studované luminiscenční záření ve spektrum. Z disperzních zařízení se zde téměř výhradně používají monochromátory. Luminiscenční spektra jsou většinou úzká a potřebují kvalitní spektrální rozlišení. Obecně luminiscenční spektroskopie neklade mimořádné nároky na spektrální rozlišení, ale její specifikou bývá často velmi nízká hladina detekovaného světelného signálu. Spektrální přístroje tedy musí mít co nejvyšší světelnost a je třeba věnovat velkou pozornost výběru citlivého detektoru. [12]

1.6.1. Excitační a absorpční spektrum

Excitačním spektrem fotoluminiscence se rozumí graf závislosti intenzity fotoluminiscence I_{FL} (na pevně zvolené emisní frekvenci $\nu_{em} = c / \lambda_{em}$) na energii fotonu $\hbar\nu_{ex}$ excitačního záření $I_{FL}(\nu_{em}) = f(\hbar\nu_{ex})$, kde ν_{em} je konstantní. Pokud nebudeme uvažovat nelineární efekty, bude intenzita fotoluminiscence úměrná této pohlcené energii:

$$I_{FL}(\nu_{em}) \cong \eta I_0(\eta\nu_{ex})(1-R)(1-e^{-\alpha(\eta\nu_{ex})d}) \quad (6)$$

Zavedený koeficient úměrnosti $\eta \leq 1$ se nazývá *účinností nebo kvantovým výtěžkem* luminiscence a je obecně funkcí řady proměnných: $\eta = \eta(\hbar\nu_{ex}, \hbar\nu_{em}, T, \dots)$

Rozlišujeme dva případy:

a) *slabě absorbující vzorek* $\alpha(\hbar\nu_{ex})d \ll 1$. Pak známou aproximací exponenciální funkce $\exp(-\alpha d) \approx (1 - \alpha d)$ dostáváme z (6):

$$I_{FL}(\nu_{em}) \cong \eta I_0(\eta\nu_{ex})(1-R)d\alpha(\eta\nu_{ex}) \quad (7)$$

což při normování referenčním spektrem excitačního zdroje $I_0(\hbar\nu_{ex})$ dává

$$\frac{I_{FL}(\nu_{em})}{I_0(\eta\nu_{ex})} \approx \alpha(\eta\nu_{ex}). \quad (8)$$

Takto normované excitační spektrum kopíruje průběh absorpčního spektra. Lze toho využít k získání alespoň relativních absorpčních spekter u takových materiálů či vzorků, kde obvyklé použití transmisní optické spektroskopie selhává, např. při studiu optické absorpce v tenkých polovodičových vrstvách na neprůhledném substrátu, při měření nízkých koncentrací luminiskující příměsi na pozadí silné absorpce neluminiscenční matrice apod. Je to jeden z důvodů, proč se měří fotoluminiscenční excitační spektra. Můžeme tak získat optické absorpční spektrum i u vzorků zcela nepravidelného tvaru, u různých úlomků či dokonce u materiálu ve formě prášku.

Druhý důvod pro studium excitačních spekter je ryze praktický. Luminiscenční záření má obecně velmi nízkou intenzitu a je zapotřebí využít všech experimentálních možností k optimalizaci luminiscenčního signálu. Proměření excitačního spektra dá v tomto smyslu jasný návod, jak zvolit nejvhodnější excitační vlnovou délku resp. energii excitačního fotonu, při níž vykazuje excitační spektrum maximum.

b) *silně absorbující vzorek* $\alpha(\hbar\nu_{ex})d \gg 1$, tj. $\alpha \approx 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a $d \geq 10^{-2} \text{ cm}$. Pak platí $\exp[-\alpha(\hbar\nu_{ex})d] \ll 1$ a (6) se redukuje na:

$$I_{FL}(\nu_{em}) \approx \eta I_0(\eta\nu_{ex}). \quad (9)$$

Excitační spektrum kopíruje tvar spektra budícího zdroje a informace o studovaném vzorku se ztrácí. Podmínka $\alpha(\hbar\nu_{ex})d \gg 1$ je splněna skoro u všech polovodičů při buzení fotoluminiscence přechody hluboko z pásu do pásu, tj. když $\hbar\nu_{ex}$ je značně větší než E_g . Tehdy excitační spektrum ztrácí smysl. Zbývá široká škála případů ležících mezi oběma extrémami, kdy je třeba posoudit případy, jakou užitečnou informaci může měření excitačního spektra přinést.

Absorpční spektrum je závislost součinitele absorpce daného prostředí na frekvenci procházejícího elektromagnetického záření. Absorpční spektrum tedy není atributem elektromagnetického záření, ale charakterizuje vlastnosti prostředí. Absorpční spektrum je možné zjistit měřením spektra záření prošlého prostředím. U látek v kondenzované fázi je absorpční spektrum spojitě, u plynů je čárovým spektrem. [12]

Absorpční spektrum kopíruje jen excitační spektrum, nikoli emisní. Tuto souvislost popisuje Stokesův posun, který v pevné látce není nulový.

1.6.2. Emisní spektrum

Excitační zdroj dodává budící energii do studovaného vzorku, emitované luminiscenční záření je rozkládáno ve spektrálním přístroji, detektor převádí optický signál na elektrický, který je dále zpracován elektronickými obvody a měřícím softwarem. Výstup ve tvaru grafické závislosti intenzity luminiscence I_{lum} na vlnové délce λ_{em} luminiscenčního záření se nazývá *emisní spektrum*. [12]

Emisní spektrum je tedy spektrum elektromagnetického záření, které je emitováno daným prostředím. Emisní spektrum plynů je čárovým spektrem, poskytuje informace o složení zářícího plynu. Emisní spektrum pevných a kapalných látek je spojitým spektrem málo závislým na složení dané látky. Umožňuje nepřímé měření teploty zářícího prostředí. Dané Planckovým zákonem, který popisuje spektrální rozdělení energie rovnovážného záření černého tělesa. Spektrální hustota energie $w(\omega)$, tj. množství energie rovnovážného záření v jednotce objemu a v jednotkovém intervalu frekvencí, je dána vztahem

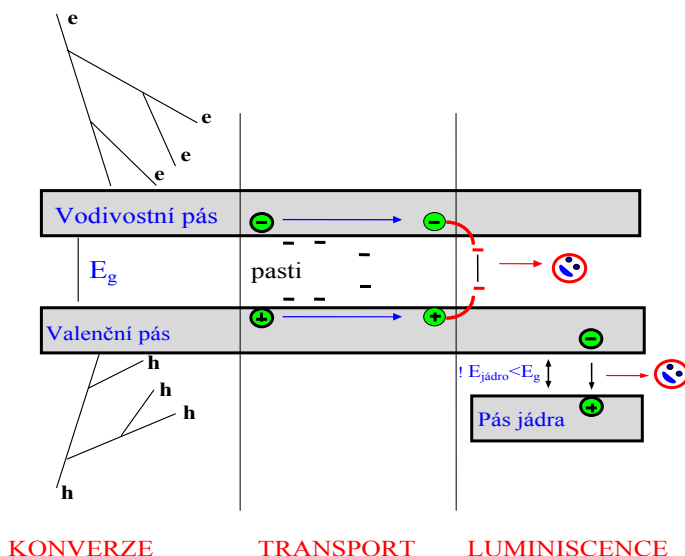
$$w(\omega) = \frac{\eta \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\eta \omega}{kT}\right) - 1} \quad . \quad (10)$$

[3]

2. Scintilátory

Scintilátor je luminofor buzený ionizačním zářením. Každá částice ionizačního záření vyvolává ve scintilátoru záblesk optického záření (scintilaci). Jako scintilátory se chovají některé krystalofosfory, organické krystaly, roztoky organických látek a inertní plyny. [12]

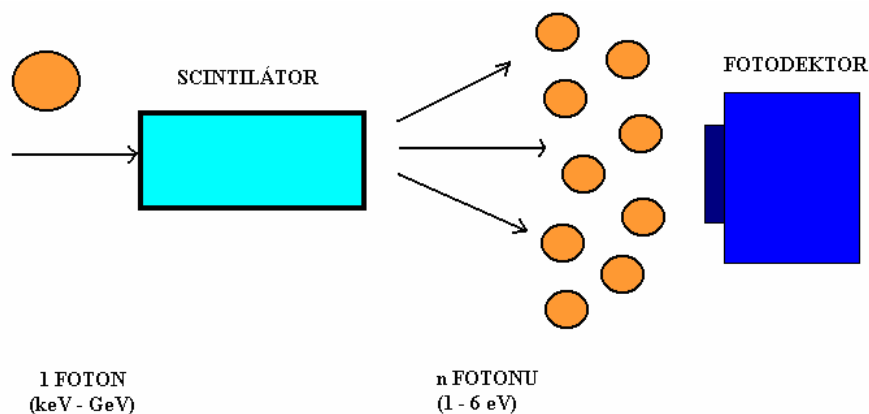
2.1. Princip a funkce scintilátoru



Obr. 2.1: Fyzikální schéma scintilačního mechanismu s naznačenými stadii konverze, transportu nosičů náboje a zářivého přechodu na luminiscenčních centrech [5]

Schematizace pomocí pásového modelu pevné látky je zjednodušeně znázorněna na obr. 2.1. Dopadající foton s vysokou energií (keV-GeV) reaguje s materiálem pomocí Comptonova rozptylu, fotoefektu, příp. tvorby párů, vznikají horké elektrony a díry ve vnitřních pásech, které dále interagují s ionty v krystalové mřížce a jako výsledek tohoto prvotního stadia tzv. scintilační konverze se během velmi krátkého času (méně než 1ps) vytvoří v materiálu silně prostorově nehomogenní koncentrace termalizovaných elektronů a děr ve vodivostním a valenčním páse. Nosiče náboje pak difundují materiálem – stádium transportu, a pokud nejsou zachyceny na hlubokých pastech, centrech nezářivé rekombinace apod., zrekombinují zářivě na luminiscenčních centrech. Luminiscenční centra mohou být buď intrinsického charakteru (exciton, autolokalizovaný exciton, exciton zachycený na intrinsickém bodovém defektu, např. vakanci), nebo vytvořená dopováním materiálu luminiscenčními ionty (např. Tl^+ , Ce^{3+}). Jedním z důležitých požadavků na scintilační materiál, kromě jeho celkové účinnosti, je i rychlost celého procesu, která je dána především časovými charakteristikami transportu a dynamikou excitovaného stavu emisních center. Odtud vyplývá požadavek na minimální defektnost scintilátoru, protože právě bodové defekty materiálu dávají často vzniknout záchytným stavům v zakázaném páse materiálu, které negativně ovlivňují jak celkovou účinnost, tak i časové charakteristiky především ve stádiu transportu. [4] Rychlé moderní scintilátory poskytují světelnou odezvu v několika desítkách ns po absorpci vysokoenergetického fotonu. Nejčastěji se jedná o sloučeniny komplexních oxidů, halogenidů, eventuálně sulfidů.

Scintilační detektory jsou tvořeny kombinací fotodetektoru a scintilačního materiálu, převádějí absorbovanou energii ionizujícího záření na energii fotonů náležející zpravidla do viditelné krátkovlnné nebo blízké ultrafialové oblasti spektra. Vlastní čidlo detektoru představuje scintilátor, v němž dopadající záření způsobuje ionizaci a excitaci. Jejich návrat do základního stavu je doprovázen emisí světelného záření. [30]



Obr. 2.2: Princip scintilačního detektoru [4]

2.2. Parametry a charakteristika scintilačního materiálu

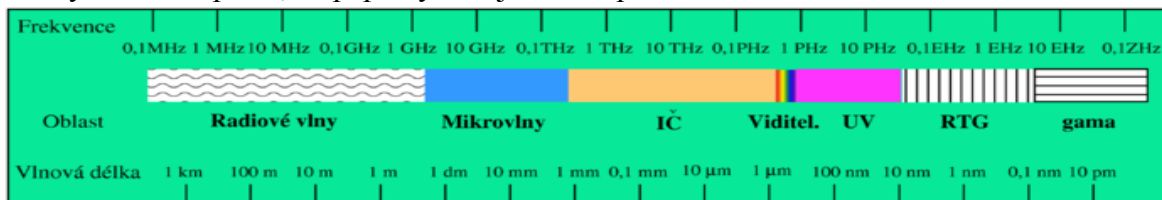
Scintilační materiál konvertuje foton vysokoenergetického záření nebo energii dopadající částice na skupinu fotonů z oblasti ultrafialového-viditelného (UV/VIS) záření, které jsou s velkou citlivostí registrovány běžnými fotodektory (fotonásobiči nebo fotodiodami), blíže na obr. 2.2.

Elektromagnetické spektrum (někdy zvané Maxwellova duha) zahrnuje elektromagnetické záření všech možných vlnových délek. Elektromagnetické záření o vlnové délce λ (ve vakuu) má frekvenci f a jemu připisovaný foton má energii E . Vztah mezi nimi vyjadřují následující

$$\text{rovnice: } \lambda = \frac{c}{f} \text{ a } E = hf, \quad (11,12)$$

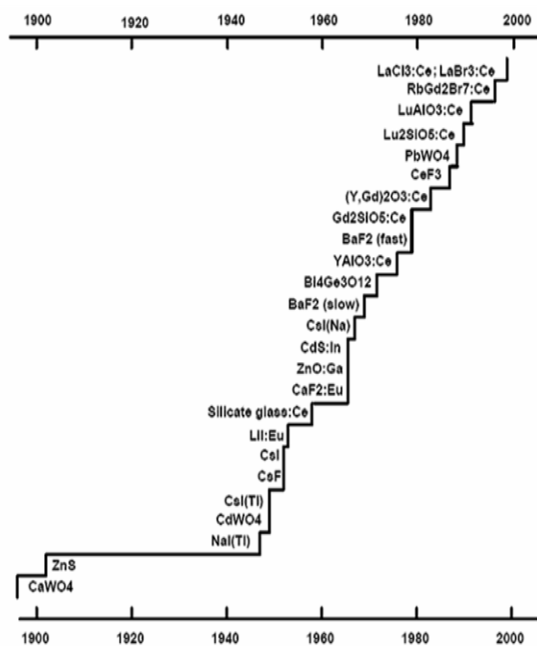
kde c je rychlost světla ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$) a $h = 6.65 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4.1 \mu\text{eV}/\text{GHz}$ je Planckova konstanta.

Přestože je dělení celkově přesné, může občas dojít k překryvům sousedních typů. Překryv nastává proto, že paprsky určujeme dle původu a nikoli dle frekvence.



Obr. 2.3: Elektromagnetické spektrum [22]

Dnes máme k dispozici relativně širokou paletu materiálů – obr. 2.4. Z obr. 2.4 je současně vidět, že naprostá většina uvedených materiálů je na bázi monokrystalických materiálů se širokým zakázaným pásem – binárních či ternárních halogenidů a oxidů. Tento fakt je dán tím, že jakékoli defekty ve struktuře materiálu mají za následek degradaci scintilačních parametrů a monokrystalické struktury patří bezesporu k nejuspořádanějším (a tedy nejméně defektním) systémům, které jsou k dispozici.



Obr. 2.4: Historie scintilačních materiálů [4]

Mezi hlavní parametry scintilačního materiálu patří jeho celková (integrální) účinnost nebo častěji uváděný tzv. světelný výtěžek, dále pak rychlost scintilační odezvy a její spektrální složení, radiační odolnost, energetické rozlišení, hustota a chemické složení materiálů, jeho mechanická a chemická stabilita a samozřejmě i výrobní cena.

Celková účinnost materiálu je dána součinem účinností subprocessů konverze, transportu a vlastní luminiscence. Zatímco účinnost procesů transportu a luminiscence může být teoreticky blízká jedné, pro stadium konverze je známo, že na generaci jednoho termalizovaného elektron-děrového páru (který při zářivé rekombinaci poskytne jeden UV/VIS foton) je zapotřebí energie $2\div 3E_g$ (E_g je šířka zakázaného pásu). Je zřejmé, že energetická účinnost scintilátoru je vždy alespoň několikrát menší než jedna.

	CsI:Tl	BAF ₂	PbWO ₄	YAlO ₃ :Ce	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	Lu ₂ SiO ₅ :Ce
max. emise [nm] rychlá/pomalá komp.	400/565	220/310	410/500	340-380	530-580	490	420
svět. Výt. [fot/MeV] rychlá/pomalá komp.	4-5×10 ⁴	1,4/9×10 ³	1-3×10 ²	2-2,2×10 ⁴	2-2,6×10 ⁴	cca 8,5×10 ³	2,7-3×10 ⁴
doba života rychlá [ns] a pomalá [μs] komp.		0,6ns	2-10ns	20-38ns	55-65ns		40ns
	0,6μs	0,62μs	0,1-10μs	1,1-10μs	0,1-1μs	0,3μs	
hustota [g/cm ³]	4,51	4,88	8,23	5,36	4,56	7,13	7,41

Tab. 2.1: Vybrané parametry scintilačních materiálů (hodnoty světelného výtěžku z různých laboratoří se velmi odlišují, takže uváděné hodnoty je nutno brát orientačně)

Světelný výtěžek je definován jako počet generovaných (detekovaných) fotonů na 1 MeV pohlčené energie, který je registrován během určité krátké doby (typicky 1μs nebo méně) po pohlčení vysokoenergetického fotonu nebo částice. Pro praktické aplikace mají totiž význam především materiály, které jsou dostatečně rychlé. Nejúčinnější scintilační materiály produkují cca 40-60 000fot./MeV, za zmínku stojí např. zveřejněné charakteristiky LaBr₃:Ce, LuI₃:Ce, které patří k účinnějším monokrystalickým scintilačním materiálům.

Pozice *scintilačního (radioluminiscenčního) spektra* je důležitá především pro volbu použitého fotodetektoru: běžné fotonásobiče jsou vhodné pro materiály emitující v blízké UV

a modré oblasti spektra (350-450nm), zatímco fotodiody či CCD detektory jsou nejcitlivější v zelené a červené oblasti spektra (500-700nm).

Rychlost scintilační odezvy je po světelném výtěžku nejzásadnější charakteristikou materiálu, která je pro řadu aplikací určujícím parametrem. Průběh a trvání výstupního světelného pulsu je dáno jednak rychlostí vysvěcování samotného luminiscenčního centra, ale také časovými charakteristikami migrace nosičů náboje ve fázi transportu.

Pro praktické využití jsou zpravidla žádány rychlé scintilační materiály, které jsou schopny poskytnout světelnou odezvu během několika desítek až stovek nanosekund, nejčastěji jsou využívány sloučeniny na bázi komplexních halogenidů či oxidů dopovaných ionty Ce^{3+} . Některé speciální aplikace však vyžadují i subnanosekundové scintilační odezvy.

Pomocí tzv. indukované absorpce vznikající po definovaném ozáření materiálu se nejčastěji kvalifikuje *radiační odolnost* materiálu. Pokud se tato indukovaná absorpce překrývá se scintilačním spektrem, dochází k reabsorpci generovaného spektra vedoucí ke snížení světelného výtěžku a jeho časovým nestabilitám. Je třeba si uvědomit, že z principu činnosti scintilátoru vyplývá, že pracuje v prostředí s určitou intenzitou vysokoenergetického (ev. korpuskulárního) záření, které pevné látky poškozují relokací generovaných nosičů náboje do záchytných stavů v zakázaném pásu, čímž často vznikají tzv. barevná centra. V případě korpuskulárního záření může docházet i k posunu iontů mříže z jejich pravidelných poloh a komplexnějším poruchám. Tento parametr je důležitý především pro aplikace s vysokou intenzitou radiace, speciálně ve fyzice vysokých energií.

Energetické rozlišení je definováno schopností rozlišit (různým počtem emitovaných fotonů) dva energeticky blízké monitorované fotony nebo částice. V praxi používané materiály poskytují při pokojové teplotě energetické rozlišení v mezích cca 6-15% pro energie fotonů kolem 1MeV, špičkou je zmíněný $LaBr_3:Ce$. Ten dosahuje rozlišení 2,9%, které je již srovnatelné např. s chlazeným germaniovým detektorem.

Hustota scintilačního materiálu je důležitá v aplikacích, kde je třeba detekovat fotony o velmi vysokých energiích, anebo v situacích, kde je zapotřebí velmi tenká destička (vrstva) scintilačního materiálu, např. při nutnosti vysokého prostorového rozlišení v tzv. imaging screens. Jako materiály o vysoké hustotě jsou v těchto případech uvažovány ty, kde tento parametr převyšuje 6-7g/cm³. Lze zmínit $Bi_4Ge_3O_{12}$, $Lu_2SiO_5:Ce$, $PbWO_4$ nebo $LuAlO_3:Ce$.

Chemická a mechanická stabilita materiálu je důležitá pro vlastní aplikace, protože často definuje dobu jeho praktické použitelnosti. U scintilátoru na bázi halogenidů je např. častým problémem hygroskopičnost, materiály je nutné hermeticky pouzdřit a to jejich využití pochopitelně prodražuje. Mechanická stabilita je zásadní v terénních aplikacích, kde je materiál vystaven chvění, vibracím, nárazům apod. (např. karotážní sondy v geologických vrtech), jako příklad velmi odolného materiálu lze uvést $Gd_2SiO_5:Ce$.

Chemické složení materiálu je někdy diktováno specifickými požadavky, především narůstající počet aplikací, ve kterých se detekují tepelné či rychlé neutrony. Při průchodu neutronu scintilátorem je potřeba nejprve vyvolat jadernou reakci se specifickým chemickým prvkem přítomným v něm a teprve produkty této reakce (gama záření a energetické alfa částice) jsou registrovány materiálem. Účinné průřezy těchto jaderných reakcí se pro jednotlivé elementy periodické tabulky prvků, resp. jejich izotopy, dramaticky liší a praktickou důležitost pro detekci např. tepelných elektronů má jenom několik z nich (6Li , ${}^{10}B$, ${}^{155,157}Gd$). Materiálů používaných v praxi pro detekci neutronů je relativně málo a kvalitní monokrystalický scintilátor s vysokou účinností zatím není k dispozici.

Cena materiálu je určujícím především v aplikacích, kde jsou potřeba velké objemy scintilačního materiálu (např. v detektorech na velkých urychlovačích ve fyzice vysokých energií se někdy jedná o objemy v řádu m^3). Zatímco klasické scintilátory na bázi NaI:Ti, CsI:Ti, nebo v posledních deseti letech intenzivně studovaný $PbWO_4$, lze realizovat za ceny několika USD za cm^3 monokrystalu, materiály na bázi sloučenin lutecia, s vysokou teplotou tání a komplikovanou technologií výroby mohou být 10-100 krát dražší, což může limitovat praktické využití i přes jejich špičkové parametry. [4]

2.2.1. Experimentální metody a postupy při charakterizaci scintilačních materiálů

Při popisu způsobů charakterizace je potřeba rozlišit situace, kdy se jedná o zjištění užitných parametrů materiálů zmíněných výše a kdy je cílem hlubší fyzikální studium procesů přenosu a záchytu energie v materiálu včetně studia defektních stavů, které tyto procesy mohou zásadním způsobem ovlivnit.

Testování užitných parametrů scintilátoru (celková účinnost, světelný výtěžek, energetické rozlišení, scintilační dosvit a radiační odolnost) se provádí standardizovanými postupy na bázi optické a časově rozlišené luminiscenční spektroskopie s použitím excitačních zdrojů produkující rtg. nebo gama záření, eventuálně urychlené elektrony či jiné nabitě částice a konečně pak i neutrony.

Procesy a mechanismy přenosu energie, včetně dynamiky vlastní luminiscence, se studují především v systémech, kde je více luminiscenčních center, která mezi sebou interagují, anebo v případech, kdy je dynamika excitovaného stavu luminiscenčního centra neelementární. Nejefektivnější metodou je časově rozlišená fotoluminiscenční spektroskopie, aplikovaná v širokém rozmezí teplot (v extrémních případech již od 0,4K až do 350K či výše), která umožňuje selektivně a definovaně budit jednotlivá emisní centra a sledovat v čase vývoj jejich emisních intenzit. Vyhodnocením křivek dosvitu luminiscence lze pak získat detailnější informace o zmíněných procesech a vlastnostech center včetně jejich teplotních závislostí.

Jak již bylo řečeno, defekty materiálů mohou zásadně ovlivňovat (a často znehodnocovat) scintilační parametry, a proto je studiu především bodových defektů věnována velká pozornost. Měření termoluminiscence (TSL) v širokém oboru teplot (typicky 10-700K) poskytuje informaci o přítomnosti a koncentraci záchytných stavů v zakázaném pásu (s hloubkou od cca 10MeV až do 1-2eV), které se podílejí na modifikaci časových a účinnostních charakteristik materiálu. Nezbytnou podmínkou úspěšné aplikace termoluminiscenční metody je přítomnost rekombinačních center, která umožňují v celém teplotním rozsahu měření zářivé rekombinace elektronů a děr uvolňovaných ze záchytných stavů, protože metoda je založena na registraci světla produkovaného materiálem při jeho lineárním ohřevu od teploty, při které byl ozářen. Procesy a záchytné stavy, které nelze tímto způsobem monitorovat, lze charakterizovat s pomocí elektrických metod impedanční spektroskopie, měření fotoproudu, termostimulovaných proudů ap. Tyto elektrické metody mají obecně nižší citlivost ve srovnání se zmíněnou termoluminiscencí. Pro určení vlastní podstaty defektů a jejich zabudování v materiálu mají zásadní důležitost metody magnetické rezonance, jako je elektronová paramagnetická rezonance (EPR) a odvozené techniky. Vzhledem k tomu, že zaplněné záchytné stavy obvykle disponují nepárovým spinovým momentem (zachycený elektron nebo díra), je možné je s velkou citlivostí monitorovat s pomocí zmíněné magnetické rezonance a detailní (poměrně složitá a komplikovaná) analýza rezonančních spekter může poskytnout unikátní informace o podstatě a povaze záchytných stavů. [4]

2.3. Využití v praxi

V běžném životě jsou pro nás jistě bližší aplikace např. v medicíně. Tady je zajímavé zmínit, že úhrnná potřeba veškerých scintilačních materiálů je cca 120 tun ročně. Výrazně přibývá moderních zobrazovacích metod lidského těla a jeho částí, kde se pro vlastní registraci rentgenového či gama záření nepoužívá fotografický film, ale scintilátor, který ve spojení se zmíněnými diodami či fotonásobičem umožňuje přímý záznam obrazu do počítače a jeho další počítačové zpracování.

Příklady aplikací využívající zdroje rentgenového nebo gama záření

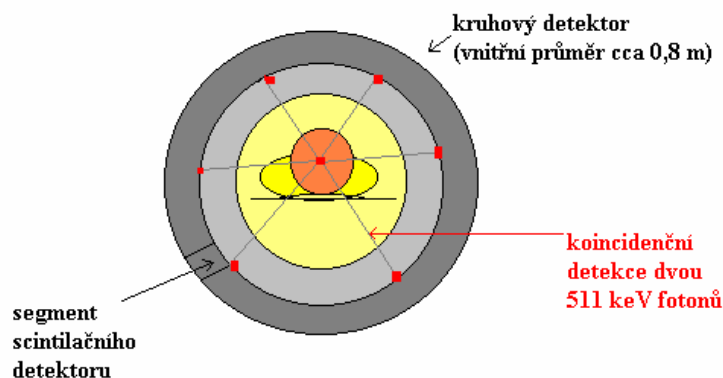
- Moderní tomografická technika v lékařství
- Rentgenová počítačová tomografie
- Nedestruktivní diagnostika
- Bezpečnostní opatření („prosvěcování“ zavazadel na letišti)

2.3.1. Moderní tomografická technika v lékařství

Zde se standardní radiografické metody převádějí z klasické, na filmu založené registrace, na zcela digitální, elektronickou formu, kde je na detekci záření prošlého tělem pacienta použit tzv. plochý panel o rozměrech identických s fotografickou deskou. Jeho jádrem je vrstva scintilátoru o tloušťce 0,5 až 1,0mm, je tvořen CsI:TI se speciální morfologií ve formě tenkých paralelních jehliček o průměru jen několik mikronů, které v této tloušťce spolehlivě zachytí rentgenové záření až do energií cca 100keV a generované světlo vedou jako optické vlákno na základnu plochého panelu tvořenou fotodetektorem – maticí fotodiod v tenké vrstvě amorfního křemíku opticky navázaného na scintilační materiál. Takový plochý panel umožňuje i při rozměrech cca 40x40cm rozlišení v ploše kolem 0,1mm a při stejném kontrastu zobrazení je potřebná ozařovací dávka i několikrát menší než při použití klasického detektoru na bázi fotografického filmu s fosforovým konvertorem. [5]

2.3.2. Rentgenová počítačová tomografie

Je to zobrazovací metoda, která umožňuje rekonstruovat i trojdimenzionální obrazy orgánů a částí lidského těla, a především pak unikátní tzv. *pozitronovou emisní tomografii* (PET). Scintilátory používané v lékařských aplikacích musí mít co největší světelný výtěžek, ale v případě PET je vyžadována dále ještě co největší rychlost scintilační odezvy a také vysoká hustota, aby bylo dosaženo co nejlepšího prostorového rozlišení. Je to špičková metoda, kterou najdeme v ČR pouze v nemocnici na Homolce v Praze. Tato technika s prostorovým rozlišením 1-2mm umí monitorovat místa v lidském těle, kde dochází k elektron-pozitronové anihilaci vyvolané záměrným shromážděním radioizotopu přivedeného krevním řečištěm. Tímto způsobem lze určit např. polohu různých nervových center v lidském mozku, v reálném čase lze monitorovat distribuci léčiv v lidském těle a různé jiné dynamické procesy v živých organismech. Pacientovi je do krve vpraven krátce žijící beta (pozitrony emitující) radioizotop chemicky upravený tak, aby se vázal spolu s kyslíkem na hemoglobin. Potom je vhodným způsobem drážděno příslušné mozkové nervové centrum (např. oční nerv světlem), které vyžaduje pro svou činnost zvýšený přísun kyslíku, takže se v něm začne hromadit i příslušný radioizotop a probíhá anihilace produkovaných pozitronů se všude přítomnými elektrony. Produkty této anihilace (dva fotony 511keV) se rozlétají po přímce v opačných směrech a detekují se v kruhovém, pozičně citlivém scintilačním detektoru kolem pacientovi hlavy. Zde je úkolem detektoru monitorovat tyto dva současně dorazivší fotony a může být rekonstruována přímka, na níž původně došlo k elektron-pozitronové anihilaci, tj. na níž leží i zkoumané nervové centrum. Z průsečíku mnoha takových přímek lze pak rekonstruovat třidimenzionální obraz příslušného nervového centra v lidském mozku s přesností do cca 2mm.



Obr. 2.5: Pozitronová emisní tomografie [5]

V PET se standardně používá BGO, ale nová generace přístrojů bude patrně používat výrazně rychlejší a účinnější (také dražší) $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, ve vývoji pro tuto aplikaci jsou ale např. i scintilační materiály na bázi $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$.

2.3.3. Nedestruktivní diagnostika

Nedestruktivní diagnostika skrytých vad především kovových materiálů je neodmyslitelnou součástí mnoha technologických procesů např. v automobilovém průmyslu, při konstrukci potrubí v ropném a chemickém průmyslu a mnoha dalších. Další rozvíjející se technikou v polovodičovém průmyslu (kontrola leptaných a kontaktoých reliéfů na polovodičových deskách při výrobě integrovaných obvodů), ale třeba i při sledování miniaturních biologických objektů je dvojdimenzionální zobrazování s vysokým rozlišením, které dosahuje hodnot až kolem jednoho μm . V těchto případech je scintilační materiál ve formě velmi tenké destičky o tloušťce několika μm opticky navázána na maticový CCD či CMOS detektor přes svazek světlovodných vláken. Významné místo mají scintilační detektory i v oblasti bezpečnostních opatření, ať už při prosvětlování a kontrole osobních zavazadel na letištích, nebo celých kamiónů při přejezdech hranic států. Pro účinnou ochranu před pašováním především drog, výbušnin a radioaktivních materiálů se v současné době vyvíjejí pro tyto účely kombinované expoziční zdroje. Kromě obvyklých rentgenových paprsků umožňujících monitorovat jen hustotu a průměrované atomové číslo materiálů, zde budou použity i generátory termálních neutronů. [5]

2.3.4. Další aplikace

Oblasti lidské činnosti, kde je třeba registrovat a monitorovat energetické záření nebo urychlené nabitě částice či neutrony, jsou velmi rozmanité a neustále jich přibývá.

I v menších nemocnicích v oddělení nukleární medicíny dnes najdeme tzv. „cetěčko“ neboli *Computer Tomography (CT)*, kde se pacient snímkuje v několika pozicích uprostřed kruhově uspořádaného zdroje záření a pozičně citlivého scintilačního detektoru, a následně počítačové zpracování umožňuje vytvořit i třídimenzionální obraz zobrazované části lidského těla.



Obr. 2.6: Obráz lidského těla získaný (CT)

Dalším příkladem těchto zobrazovacích technik je mamograf, který je stále více používán i pro preventivní vyšetření ženského prsu a zachycení počátků možného rakovinného bujení. Pronikající rentgenové paprsky jsou registrovány ve scintilačním detektoru, jenž je tvořen maticí scintilačních segmentů o rozměru cca 2x2x10mm nebo i menších, které jsou po delších stranách spojeny do plošného detektoru o rozměrech 10x10cm nebo i větších. Spojení je přitom uděláno tak, aby generované scintilační světlo nemohlo pronikat mimo svůj segment, a ve spojení s pozičně citlivým fotonásobičem se tak dosahuje prostorového rozlišení i pod 2mm.

V CT a mamografech velmi dobře vyhoví např. $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$.



Obr. 2.7: Mamograf Ústřední vojenské nemocnice v Praze [21]

Zajímavou aplikací, která klade velké nároky na teplotní odolnost a mechanickou a chemickou stálost scintilačního materiálu, je hledání nových ložisek ropy, zemního plynu nebo rud. Do geologického vrtu se spouští karotážní sonda obsahující radionuklidový zdroj a za ním dobře odstíněný scintilační detektor. Scintilátor registruje buď rozptýlené záření zdroje, nebo záření vybuzevané v jednotlivých prvcích obsažených v hornině obklopující sondu. Získáme tak informace o složení hornin v okolí vrtu.

Jako poslední zmíníme *high-tech* přístrojovou aplikaci, a to použití scintilátoru pro detekci urychlených elektronů nebo nízkoenergetických rentgenových paprsků v tzv. *imaging screens*, kde se dosahuje vysokého prostorového rozlišení (i pod $10\mu\text{m}$). Velmi tenká monokrystalická destička (5-50 μm , nejčastěji se používá $\text{YAG}:\text{Ce}$) je opticky spojena s kolmým svazkem optických vláken. Tloušťka destičky ovlivňuje prostorové rozlišení (prostorové rozlišení světelného kužele je dáno tloušťkou destičky a mezním úhlem totální reflexe), a to je důvodem, proč je snaha tyto destičky připravovat co nejtenčí. Pro zvýšení absorpce materiálu je tedy žádoucí zvyšovat jeho hustotu, a proto se v tomto případě vyvíjejí monokrystalu $\text{LuAG}:\text{Ce}$, kde hustota matrice stoupá až na $6,73\text{g}/\text{cm}^3$, což je téměř o 50% více oproti YAG ($4,56\text{g}/\text{cm}^3$). [4]

3. Vlastnosti materiálů LuAG:Pr a LGAG:Pr

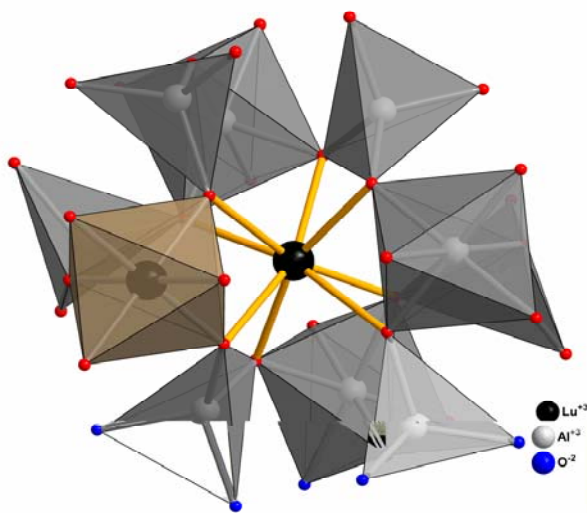
Mezi defekty související se záchytnými stavy v zakázaném pásu patří záchyt jednoho elektronu v aniontové vakanci v oxidech, dávající vzniknout F^+ centru a záchytem dvou elektronů pak vzniká F centrum. Záchyt díry kolem kationtové vakance většinou vede na centrum typu O^- , tj. jeden elektron chybí na orbitále 2p kyslíku.

Intrinsické (vnitřní) bodové poruchy, jako aniontová a kationtová vakance, se ve všech materiálech objevují následkem všeobecných termodynamických podmínek a jsou navíc doplněny vnějšími poruchami (náhodné nečistoty) nebo více rozšířenějšími dislokacemi.

3.1. Krystalografické struktury

LuAG a LGAG jsou zkratky pro lutecium aluminium granát $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ a lutecium galium aluminium granát $\text{Lu}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$. Dopováním Pr vznikají poměrně rychlé scintilátory s výbornou mechanickou a chemickou odolností a mohou být rozřezány do různých tvarů. Excitované elektrony mají krátkou dobu života. To je výhodou při měření časových závislostí. Maximum emise je v blízké ultrafialové oblasti spektra. Je mnoho aplikací používajících LGAG:Pr a LuAG:Pr: skenery pozitronové emisní tomografie, detekce nabitých částic, senzory pro detekci urychlených elektronů nebo nízkoenergetických rentgenových paprsků v tzv. *imaging screens* (kde je velmi tenká monokrystalická destička opticky spojena s kolmým svazkem optických vláken) atd. (viz kapitola 2.3.)

Scintilátor LuAG:Pr má velmi dobré vlastnosti, což jsou např. vysoká hustota $6,7\text{g/cm}^3$, rychlá odezva, dobrá poloha emisního spektra mezi 300 a 400nm, absence zhášení až do teplot vysoko nad pokojovou teplotou, vysoký světelný výtěžek. V křivkách dosvitu se ale vyskytují nežádoucí pomalé komponenty, způsobené záchytem nosičů náboje na mělkých pastech během jejich transportu k luminiscenčnímu centru. Tyto pasti nejspíše souvisí s tzv. anti-site defekty (AD), kdy si Lu a Al v mřížce vymění pozice. [13] Tyto anti-site defekty jako Lu_{Al} vznikají v materiálové struktuře viz obr. 3.1, jako výsledek výskytu iontu Lu^{3+} v octahedronové poloze Al^{3+} . Tyto defekty jsou obecně přítomny ve většině granátů a ukázalo se, že je lze potlačit pěstováním krystalických vrstev epitaxi z kapalně fáze vzhledem k nižší teplotě růstu.



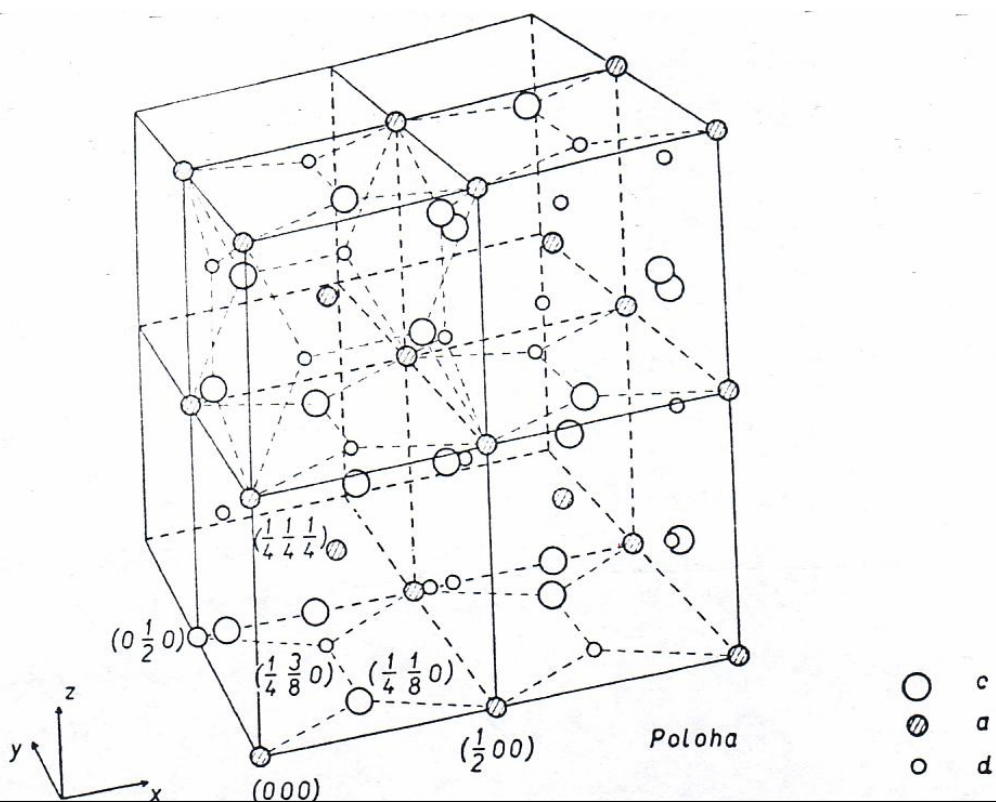
Obr. 3.1: Struktura granátu lutecium aluminium. Ve středu obrázku je černě nakreslen iont Lu^{3+} v dodekahedrové pozici. Plné pozice iontů Al^{3+} v centrech octahedrů a tetrahedrů. Ionty O^{2-} jsou umístěny v rozích polyhedronů. Iont Lu^{3+} antisite defektu v poloze Al^{3+} (Lu_{Al}) je znázorněn ve středu levého octahedru. [13]

Granátová struktura

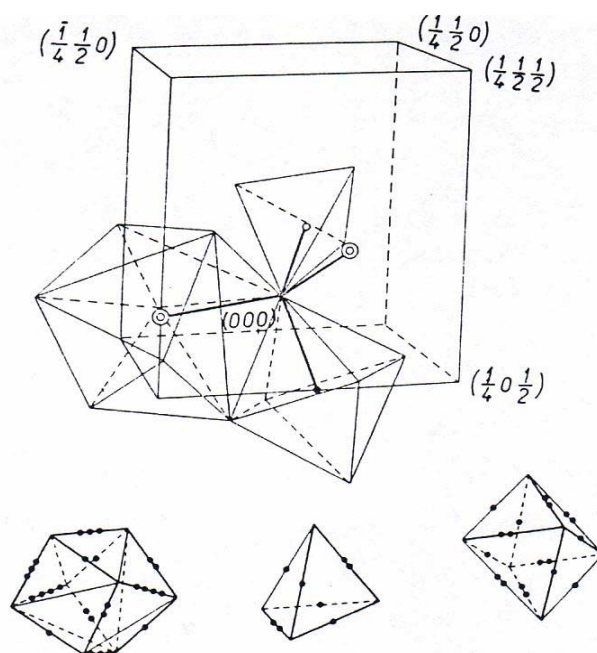
Granát má kubickou prostorovou symetrii O_h^{10} a jeho elementární buňka obsahuje 8 molekul (160 atomů, 96 kyslíkových iontů a 64 kationtů). Kationty mohou být obsaženy na třech různých pozicích: dodecahedr (c, {}), octahedr (a, []) a tetrahedr (d, ()), viz obr. 3.2. Typickým chemickým vzorcem granátu je $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ s třemi druhy kationtů ve třech typech pozic. Každý kationt je umístěn uprostřed polyhedronu, v rozích obklopený ionty O^{2-} . Koordinance polyhedronu jsou nakresleny na obr. 3.3.

V LuAl obsazují ionty Lu^{3+} dodecahedrové pozice, Al^{3+} zaplňují pozice octahedru a tetrahedru. Důležitým faktorem je velikost iontů. Uprostřed dodekahedronu je mnohem více prostoru pro ionty s širším poloměrem, např. ionty Y (iontový poloměr 1,06Å) nebo RE^{3+} (=vzácné zeminy). V tetrahedronu pro ně není dostatek prostoru a z tohoto důvodu jsou tyto strany vyplněny malými ionty, např. ionty Al^{3+} (iontový poloměr 0,5Å), Ga^{3+} (iontový poloměr 0,62Å) atd. [26]

Je-li mřížka LuAG dopovaná Ce, pak ionty Ce^{3+} nahradí ionty Lu^{3+} v pozicích symetrie D_2 dodecahedronu.



Obr. 3.2: Pozice kationtů v granátu. c je dodecahedrová, a octahedrová a d tetrahedrová pozice. Kyslíkové ionty nejsou znázorněny. [25]



Obr. 3.3: Koordinace polyhedronu a uspořádání v granátové struktuře. [25]

3.2. Energetické hladiny a přechody iontů vzácných zemin ($4f^n$)

Ionty vzácných zemin se vyznačují neúplným obsazením slupky $4f$. Orbitály $4f$ jsou stíněny obsazenými stavy $5s^2$ a $5p^6$. Proto účinek hostitelské mříže na optický přechod uvnitř $4f^n$ konfigurace je malý, ale přesto podstatný. Obr. 3.4 prezentuje podstatnou část energetických hladin vznikající z $4f^n$ konfigurace pro štěpení $n = 2$. Tloušťka čárky na obr. 3.4 udává řádovou hodnotu rozštěpení krystalovým polem, kterou je možné vidět velmi málo ve srovnání s přeměnou kovových iontů.

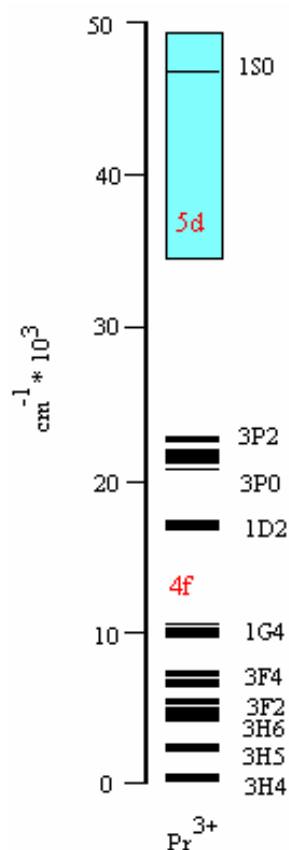
Spin-orbitální (SO) vazba štěpí hladinu $4f$ na dvanáct komponent (ddělené cca $\Delta E = 23\ 000\text{cm}^{-1}$) a krystalové pole štěpí $5d$ stavy na komponenty s max. vzdáleností $35\ 000\text{cm}^{-1}$ nad zakázaným stavem.

$5d$ stavy jsou tvořeny širokým spojitým pásmem $5d^1$ - $5d^5$. Naopak stavy $4f$ jsou složeny z jednotlivých úzkých pásů, kde hladinu 3H_4 nazýváme základním stavem.

Emisní pásy pro přechody z $4f^2$ hladin jsou úzké a jejich poloha nezávisí na hostitelské mříži. $4f$ - $5d$ přechody jsou dovolené, rychlé, mají velkou intenzitu a nacházejí se v ultrafialové (UV) oblasti. Pro ionty vzácných zemin jsou $5d$ stavy prázdné a $4f$ částečně obsazené.

Energetické hladiny trojvalentních iontů vzácných zemin, které vzniknou z $4f^n$ konfigurace pro iont Pr^{3+} jsou ukázány na obr. 3.4. Ve schématu uspořádání souřadnice se objevují tyto hladiny jako paralelní paraboly ($\Delta R = 0$), jelikož elektrony $4f$ jsou dobře chráněné před okolím. Přechod emise proto přináší ostrou čáru ve spektru. Protože se rovnost v takovém přechodu nemění, je doba života excitovaného stavu dlouhá ($\sim 10^{-3}\text{s}$).

Energetické hladiny představované na obr. 3.4 jsou rozštěpené krystalovým polem. Ve skutečnosti je štěpení velmi malé kvůli stínění $5s^2$ a $5p^6$ elektronů. Intenzita krystalového pole v případě přechodů iontů kovu (d^n) je charakteristicky několik $10\ 000\text{cm}^{-1}$, na rozdíl od intenzity v iontech vzácných zemin (f^n), kde činí několik 100cm^{-1} .



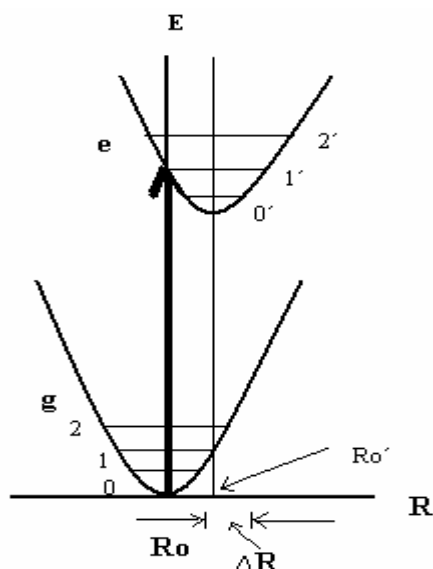
Obr. 3.4: Energetické hladiny $4f^n$ konfigurace trojvalentního lantan. iontu Pr^{3+} ($4f^2$)

Přechody

Důležitější jsou nestejně složky pole krystalu, které jsou přítomné, když ionty vzácných zemin naplní krystalografickou polohu bez inverzní symetrie. Tyto nerovnoměrné složky se smíchají s velmi malým množstvím opačné parity vlnové funkce (jako 5d) do vlnové funkce 4f. Tímto způsobem konfigurace $4f^n$ přechodů získáme alespoň nějakou intenzitu. Zakázaný přechod 4f-4f získá trochu intenzity od dovoleného přechodu 4f-5d. Jsou-li absorpční spektra iontů vzácných zemin měřena při dostatečně vysoké energii, je možno pozorovat dovolené přechody.

Dovolené optické přechody iontů vzácných zemin zmíněné výše jsou mezi-konfigurace a skládají se ze dvou odlišných typů:

- přechody přenosu náboje ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1} L^{-1}$, kde L = ligand)
- přechody $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$



Obr. 3.5: Konfigurační koordinační diagram. Základní stav (g) má rovnovážnou vzdálenost R_0 a $v = 0, 1, 2$ jsou vibrační stavy. Excitované stavy (e) mají rovnovážnou vzdálenost R_0' a vibrační stavy jsou naznačeny $v' = 0, 1, 2$. Parabola kompenzace je $\Delta R = (R_0' - R_0)$.

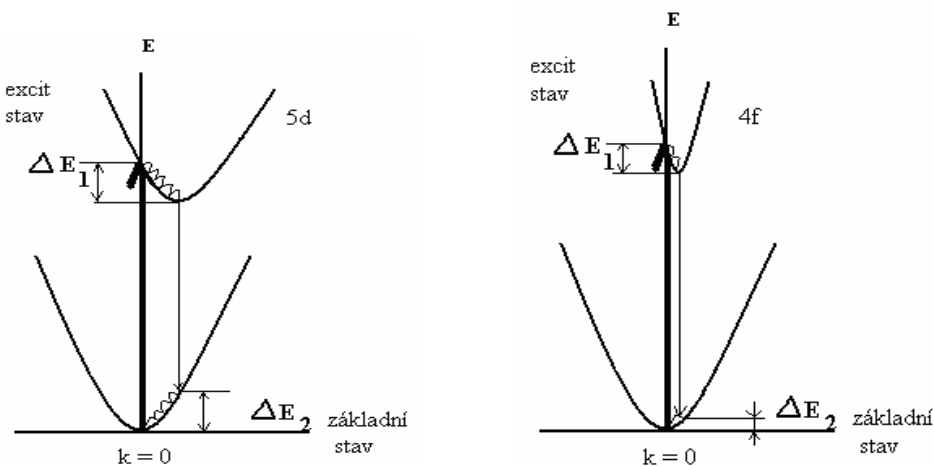
V následujícím odstavci diskutujeme trojvalentní ionty (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}).

Trojvalentní ionty

Ion Ce^{3+} ($4f^1$) je nejjednodušší příklad, jelikož se jedná o jedno-elektronový případ. Excitovanou konfigurací je $5d^1$ a základní stav konfigurace $4f^1$ je rozštěpen vlivem spin orbitální interakce do hladin $^2F_{5/2}$ a $^2F_{7/2}$, které jsou oddělené cca $\Delta E = 2000\text{cm}^{-1}$. Konfigurace $5d^1$ silně závislá na působení sousedních iontů, tedy na působení krystalového pole, které ji štěpí na 2 až 5 komponent a způsobuje jejich rozšíření.

Ce^{3+} má pouze jeden široký emisní pás odpovídající přechodu z nejnižší energetické hladiny $5d^1$ do základního stavu s velmi krátkou dobou života ($<10^2$ ns). Kvantová účinnost luminiscence (počet absorbovaných kvant k počtu emitovaných kvant) iontu Ce^{3+} se blíží jedničce a tedy i při zanedbatelných koncentracích je luminiscence Ce^{3+} dobře pozorovatelná ve spektrech. [27]

U $5d$ stavu je Stokesův posun mezi absorpcí a emisí maximem větší než v případě stavu $4f$, kde je Stokesův posun nepatrný. Ukázáno na obr. 3.6.



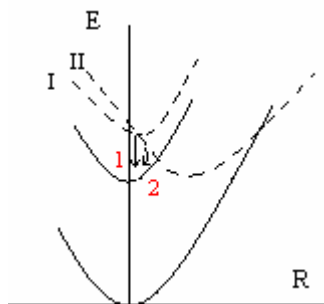
Obr. 3.6: Znárodnuje Stokesův posun daný součtem $\Delta E_1 + \Delta E_2$

Emise Ce^{3+} se obvykle nachází v ultrafialové nebo modré oblasti spektra, ale v případě $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ se vyskytuje v zelené a červené oblasti (tzv. efekt krystalového pole) a v CaS se objevuje v červené části spektra (tzv. efekt kovalence).

Pro daný přechod je doba dosvitu τ úměrná čtverci vlnové délky emise λ : $\tau \sim \lambda^2$.

Za určitých podmínek byla pozorována emise 5d-4f také pro Pr^{3+} ($4f^2$) a Nd^{3+} ($4f^3$). [2]

Různým, ale srovnatelným, příkladem, je iont Pr^{3+} ($4f^2$). Zde je excitovaná 4f-5d konfigurace viz obr. 3.7. Jestliže kompenzace 4f-5d stavu je malá, zářivý návrat do $4f^2$ konfigurace má větší pravděpodobnost než nezářivý přechod do stejné konfigurace.



Obr. 3.7: Schéma konfigurčního souřadnicového diagramu pro Pr^{3+} ($4f^2$) ve dvou různých mřížkách. Plné paraboly znázorňují konfiguraci $4f^2$; čárkované paraboly ukazují dvě možné situace pro $4f5d$ konfiguraci (I a II). Excitace do I vynáší $d \rightarrow f$ emisi od I (ukazatel 1). Excitace do II (s většími nesoulady) vynáší nezářivý přechod konfigurace $4f^2$ (ukazatel 2), který může být následovaný mezikonfigurační emisí $4f^2$.

Barva emise Pr^{3+} ($4f^2$) silně závisí na hostitelské mřížce. Jestliže emise začíná od hladiny $^3\text{P}_0$, může být zelená ($^3\text{P}_0$ - $^3\text{H}_4$) jako v $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$, ale červené čáry mohou také být silné ($^3\text{P}_0$ - $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) jako v případě $\text{LiYF}_4:\text{Pr}$. Jestliže emise začíná od hladiny $^1\text{D}_2$ vyskytuje se v červené a blízké infračervené oblasti. Doba dosvitu emise $^3\text{P}_0$ je krátká pro iont vzácné zeminy a to desítky mikrometrů. Nejenom tam není aktivní spinové výběrové pravidlo, ale také 4f orbitály jsou pravděpodobně více rozloženy v lehčích vzácných zeminách, které mají nižší náboj atomového jádra, což usnadňuje smíchání se stavy opačné parity. [2]

4. Metoda přípravy vzorků: „Micro-pulling-down”

4.1. Úvod

Monokrystaly jsou klíčovými produkty pro mnoho průmyslových aplikací a výrobu různých elektrických a optických zařízení. Přípravují se většinou tažením z vysokoteplotní taveniny tzv. Czochralského nebo Bridgmanovou metodou. Aplikování těchto technik pro vyhledávání nových monokrystalických materiálů je ale časově a ekonomicky náročné.

Metoda „micro-pulling down”(μ-PD) dovoluje růst monokrystalu, s použitím malého množství vstupního materiálu typicky menšího než jeden gram i během jediného dne, protože je dosažitelná vysoká rychlost růstu a to až 20mm/min. Další výhodou této metody je možnost vyrábět krystaly v podobě tyčinek s tvarovaným průřezem s rozměry vyhovujícími pro danou aplikaci, čímž se sníží ztráty řezáním a obráběním. Především je ale tato metoda unikátní nástroj pro vyhledávání materiálů [8]

Historický vývoj techniky μ-PD růstu krystalu jak z hlediska použité technologie, tak připravovaného materiálu je v tabulce tab. 4.1: [24]

Rok	Dění/Inovace	Ohřev	Krystal
1993	růst vlákna	RES	LiNbO ₃
1995	grafitový tavicí kelímek, mnohokanálový	RF	Si-Ge objem.
1996	grafitový tavicí kelímek	RF	Si-Ge vlákno
1996	optimalizace tání při μ-PD	RES	Ca ₃ (Li,Nb,Ga) ₅ O ₁₂
1997	souosý tavicí kelímek	RES	Mn:LiNbO ₃
1998	Ir tavicí kelímek a ohřívač	RF	Eutektikum
1998	oxid. krystal, Ir tavicí kelímek	RF	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
1998	růst krystalu tavením	RES	KNbO ₃
1998	korekce na místě orientace	RES	KNbO ₃
1999	růst objem. krystalu s průměrem 10mm	RF	Tb ₃ Ga ₅ O ₁₂
2000	dekorativní polykrystalické vlákno	RES	Bi ₂ Sr ₂ CaCuO _y
2003	růst fluoridového vlákna	RF/RES	PrF ₃ , LiF
2003	aplikace růstové komory	RF/RES	PrF ₃ , LiF
2005	použití Re tavicího kelímku	RF	Y ₂ O ₃
2005	měření hmotnosti krystalu	RF	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
2005	1 m dlouhý vláknový krystal	RF	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
2006	průměr kontrolovaný při vypařování	RES	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂
2006	průměr 50 μm, nepohyblivý růst	RES	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂
2006	profilový (neválcový) růst	RF	Safír
2006	více-krystalový růst	RF	Pr:Lu ₃ Al ₅ O ₁₂
2006	nepřetržitě posouvání	RF	Pr:Lu ₃ Al ₅ O ₁₂

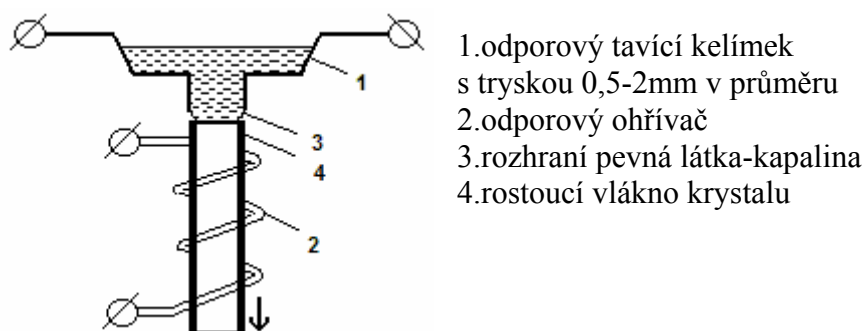
RES...odporový ohřev , RF...radiofrekvenční ohřev

Tab. 4.1: Vybrané události a/nebo výsledné inovace ve vývoji μ-PD zařízení a metodiky od roku 1993 do současné doby. [24]

4.2. Princip metody „micro-pulling down”

Schéma μ-PD metody je relativně jednoduché a může být považováno jako logické pokračování Czochralského myšlenky táhnutí krystalu z taveniny s Gomperz. prací na růstu z kovového vlákna skrz vstupní otvor v slídovém disku plovoucím na povrchu taveniny (později tzv. Stepanovova technika). Kim a další navrhli převrácenou Stepanovovu techniku k táhnutí křemíkových listů z nesmáčečících křemíkových nebo smáčečících grafitových štěrbin na dně tavicího kelímku. Nakonec tato „micro-pulling down” metoda byla rozvinuta

v laboratoři Prof. Fukudy, v Institutu materiálového výzkumu na Tohoku univerzitě v Sendaji, v Japonsku. Tato metoda je zobrazena na obr. 4.2.



Obr. 4.1: μ -PD zařízení s vnitřním odporovým ohříváním. [8]

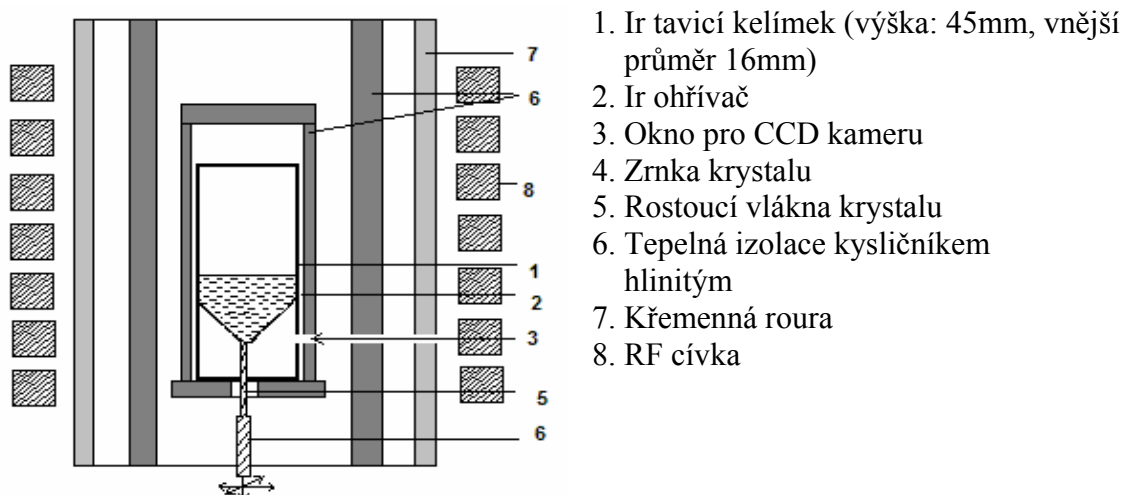
Surovina je umístěna do kelímku vyrobeného z kovu stabilního při vysoké teplotě (Pt nebo Pt/Rh), odpovídající bodu tání cílového krystalického materiálu. Kelímek má na dně koncovku (výlevku) s kapilárou. Kelímek je přímo odporově ohříván a po dosažení bodu tání materiálu se visící kapky u koncovky dotkne tenký zárodečný krystal a rychlostí 0,01-20mm/min je směrem dolů vytahováno vlákno. Růst probíhá obvykle ve vzduchu.

Uspořádání zárodka a trysky je kontrolováno X-Y mikroposuvem. Aplikace aktivního ohřívače má za následek dobrou ovladatelnost průměru krystalu, který se může měnit v rozmezí 0,15-2,0mm. Visuální monitorování procesů je provedeno použitím optického mikroskopu. μ -PD metoda poskytuje vynikající podmínky pro pozorování rozhraní pevná fáze-kapalina i v případě růstu transparentního systému jako např. PbWO_4 .

Během dosavadního výzkumu byly ustanoveny následující vlastnosti μ -PD metody:

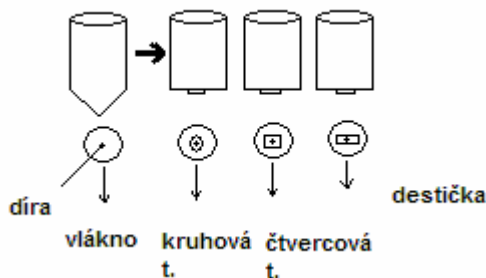
- a) V důsledku vysokého teplotního gradientu, až do $300^\circ\text{C}/\text{mm}$ a malého průměru vlákna krystalů, může být toto pěstováno při velmi vysoké rychlosti růstu se zamezením přirozeného podchlazení.
- b) Proudění taveniny je potlačené použitím úzké trysky. S použitím vysoké rychlosti táhnutí to vede k efektivnímu segregáčnickému koeficientu blízko jedné a dovoluje růst dokonce i z nekongruentního složení taveniny.
- c) Je snadné kontrolovat průměr krystalu nebo tvar změnou trysky kapiláry.

μ -PD metoda velmi rychle získala uznání jako užitečný nástroj pro základní výzkum mnohasložkových materiálů. Hlavní krystalizační parametry jako kinetika růstu, kompoziční stabilita a čírost mohou být studovány před uskutečněním objem. růstu. Takový přístup je velmi efektivní pro první zkoušky ve vývoji nových materiálů. Metoda byla dále vyvinuta, byly navrženy modifikace dvojité trysky pro dotování na místě povrchu/jádra. Radiofrekvenční (RF) ohřev uhlíkového tavicího kelímku byl navržen a aplikace μ -PD metody pro růst vysoko-tajících (nad 1700°C) materiálů byly pak provedeny z iridiového tavicího kelímku. Použití uhlíku a iridia jako materiálu tavicího kelímku požadujícího přesnou kontrolu atmosféry růstu k zabránění oxidace tavicího kelímku. Kuželovité dno tavicího kelímku má centrální otvor kapiláry v průměru 0,3-0,5mm a 1mm na délku. Růst krystalu probíhá v neutrální Ar/N_2 nebo mírně oxidující/redukující atmosféře přidáváním vhodného množství O_2/H_2 .



Obr. 4.2: μ -PD zařízení pro RF-ohřívání [8]

Tato technika umožňuje růst tenkých podlouhlých vláken krystalu, které nalézají rozsáhlé aplikace v konstrukci miniaturizovaných zařízení např. laserové zdroje a Faradayovy izolátory, kvůli snadnému zpracování. Avšak různé tyčové-, deskovité-, trubcovité profily krystalů jsou také žádané kvůli možnosti použít je jako konečný produkt bez dalšího zpracování nebo s minimálním obráběním. Tvarové profily se dají získat díky tvarované trysce ve dně kelímku, jak je vidět na obr. 4.4.



Obr. 4.3: Modifikace tavicího kelímku pro tvarovaný růst krystalu [8]

Růst materiálů metodou μ -PD a jejich případnou charakterizaci lze rozdělit na:

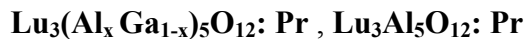
- a) oxid. krystaly
- b) neoxid. krystaly

Viz tab. 4.2:

4.3. Charakteristika vzorků

V této práci jsou prezentovány výsledky měření na vzorcích scintilačních objemových oxid. krystalů. Jedná se o objemové monokrystaly připravené metodou „micro-pulling down“ na Tohoku univerzitě v Sendaji, v Japonsku. K dispozici byly vzorky Lutecium Aluminium Galium granáty a Lutecium Aluminium granáty. Jedná se o granáty dopované různými procenty Pr.

Chemický vzorec:



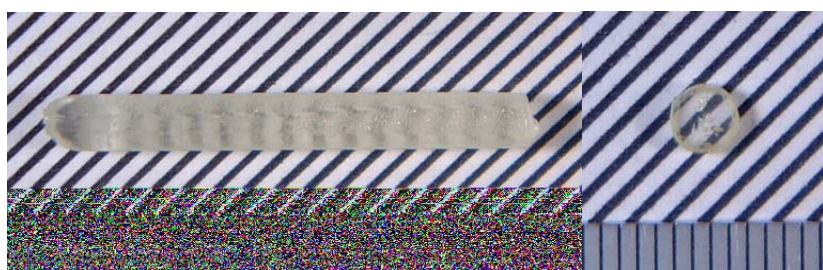
Zkratka: LGAG: Pr, LuAG:Pr

Pro měření byly použity vzorky s různými koncentracemi iontů Ga^{3+} , Pr^{3+} a zjišťovali jsme jejich vliv na vlastnosti materiálu.

Měření bylo provedeno na konkrétních vzorcích tvaru kvádříku o rozměrech 8mm na výšku, 4mm na délku a 1mm tloušťky, vyříznutých z vypěstovaného krystalu tvaru válečkovitého profilu:

- | | |
|--------------------|--------------------|
| ■ LGAG Ga10%Pr0,3% | ■ LGAG Ga40%Pr0,5% |
| ■ LGAG Ga40%Pr0,3% | ■ LuAG:Pr1% |
| ■ LGAG Ga60%Pr0,3% | ■ LGAG Ga5%Pr1% |
| ■ LGAG Ga10%Pr1% | ■ LGAG Ga10%Pr1% |
| ■ LGAG Ga100%Pr1% | ■ LGAG Ga20%Pr1% |
| ■ LGAG Ga60%Pr1% | |

Fotografie krystalů a jejich příčný řez jsou prezentovány na obr. 4.4.



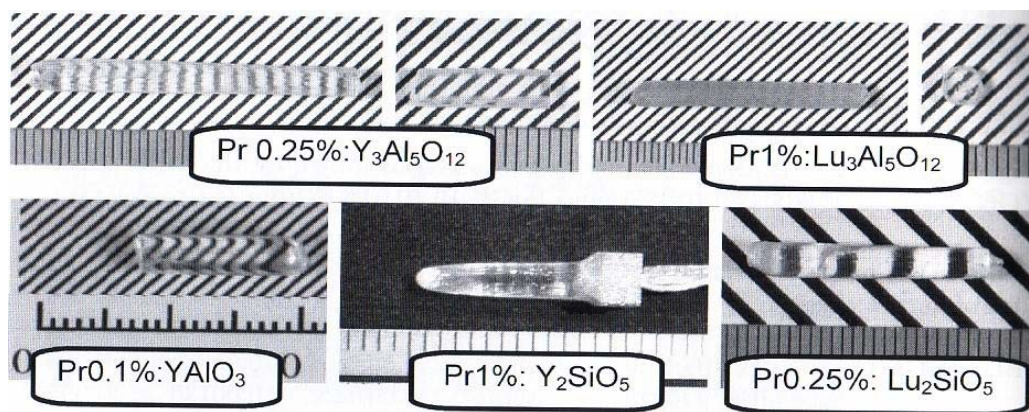
Obr. 4.4: 0.25-1mol% Pr-dopovaný $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ rostlý metodou „micro-pulling down“, IMRAM, na Tohoku univerzitě v Sendaji, v Japonsku. [8]

V této kapitole je zhodnoceno použití metody μ -PD k růstu scintilačních objemových krystalů (nad 1mm v průměru nebo příčném řezu), a studium jejich optických a luminiscenčních vlastností. Tato technika dovolí vytvořit relativně velké krystalické vzorky během krátké časové periody, které zcela dostačují k charakterizaci všech vlastností, tj. absorpce, foto- a radioluminiscence, jejich kinetiky dosvitu a světelného výtěžku. Růst a následující charakterizace scintilačních vlastností Yb-dopovaných $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , Bi-dopovaných $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Pr-dopovaných $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 byly oznámeny nedávno. Schopnost kontrolovat tvar krystalu je další výhodou μ -PD metody.

μ -PD metoda dovoluje růst monokrystalů používajících zanedbatelné množství vstupního materiálu ve srovnání s tradičními technikami růstu krystalů. Méně než 1g vstupního materiálu je typické množství potřebné k vypěstování krystalu. Krystal je vypěstován během 5-12 hodin díky extrémně vysoké rychlosti růstu (0,05 – 1mm/min) povolené μ -PD systémem. Obě tyto výhody dělají μ -PD metodu unikátním nástrojem pro přípravu a vyhledávání monokrystalických materiálů.

μ -PD metoda je technika růstu z taveniny a může být rozříděna podle metody tvaru růstu krystalu.

Pr dopované oxid. krystaly patří mezi perspektivní scintilační materiály. Rychlá a intenzivní emise je předpokládána od přechodu 5d-4f iontu Pr^{3+} , pokud na substituční poloze v nosné mřížce je alespoň středně silné krystalové pole, které posune nejnižší 5d stav pod 1 S_0 hladinu Pr^{3+} a umožní tak 5d-4f zářivý přechod. Proto byly Pr dopované $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , Y_2SiO_5 a Lu_2SiO_5 připraveny metodou μ -PD.



Obr. 4.5: Pr dopované monokrystaly YAG, LuAG, YAP, YSO a LSO pěstované metodou μ -PD [24]

oxid. Krystaly	scintilační a laserové materiály	scintilační objem. oxid. krystaly	Yb-dopované Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ , YAlO ₃
			Bi-dopované Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ , Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ , Lu ₃ Ga ₅ O ₁₂
			Pr-dopované Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ , YAlO ₃ , Y ₂ SiO ₅ , Lu ₂ SiO ₅
		scintilační krystaly	Ce ³⁺ :YAlO ₃
			Yb ³⁺ :Lu ₃ Al ₅ O ₁₂
		růst Czochralski a μ -PD	Nd ³⁺ :YAG
		vysokotající vzácné zeminy seskvioxidů	Y ₂ O ₃
			Lu ₂ O ₃
			Sc ₂ O ₃
		MgAl ₂ O ₄ korundové laserové krystaly	Čisté a Ti-, Mn-, nebo Ni-dopované
	smíšené materiály	K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ vláknové a deskové krystaly	
		piezoelektrické „langasite“ typy krystalů	
		tvárovaný safir: tyčovitý, trubicovitý a deskovitý	
		dopované krystaly LiNbO ₃	
		růst krystalů Olivine a Wústite	
bezoxidové krystaly	křemíkové vláknové krystaly		
	LiF, LiYF ₄ a Nd-a Er- dopované LiYF ₄ fluoridové vlákna		
	dvojsložkové fluoridy	(Gd, Y)F ₃	
		K(Y, Lu) ₃ F ₁₀	
	tvárované fluoridy		
	kovové slitinové vlákna		

Tab. 4.2: Přehled oxid. a bezoxid. krystalu, které lze pěstovat metodou μ -PD [24]

5. Experiment

V této práci byly použity optické metody pro vyšetření optických vlastností LGAG:Pr a LuAg:Pr pěstovaných metodou μ -PD ve spektrální oblasti od 200nm do 780nm a to při pokojové teplotě, ale i v rozmezí -83K až 456K . V kapitole č.6 byly uvedeny výsledky z měření absorpce, fotoluminiscence, radioluminiscence a scintilačního dosvitu, kinetiky luminiscence, teplotních závislostí a dob života. Všechna data byla nejdříve zpracována pomocí programu „Spectra Solve“ a příslušné grafy udělány v programu „Kaleida Graph“. Všechna měření kromě grafů teplotních závislostí byla provedena při pokojové teplotě.

5.1. Popis aparatury

1) Měřicí aparatura pro měření emise, excitace, radioluminiscence, dosvitů a teplotních závislostí se skládala ze zdroje žhavení, lampy, emisního a excitačního monochromátoru, komory s držákem na vzorek, zdroje pro detektor a detektoru, řídicí jednotky pro krokování monochromátorů a počítače pro sběr dat.

Lampa: 1) pro emisi a excitaci se používá kontinuální vodíková UV lampa
2) pro nanosekundový dosvit pulsní vodíková lampa
3) pro mikrosekundový dosvit pulsní xenonová lampa
4) pro scintilační dosvit Na^{22} radioizotop
5) pro radioluminiscenci se využívá rentgenky

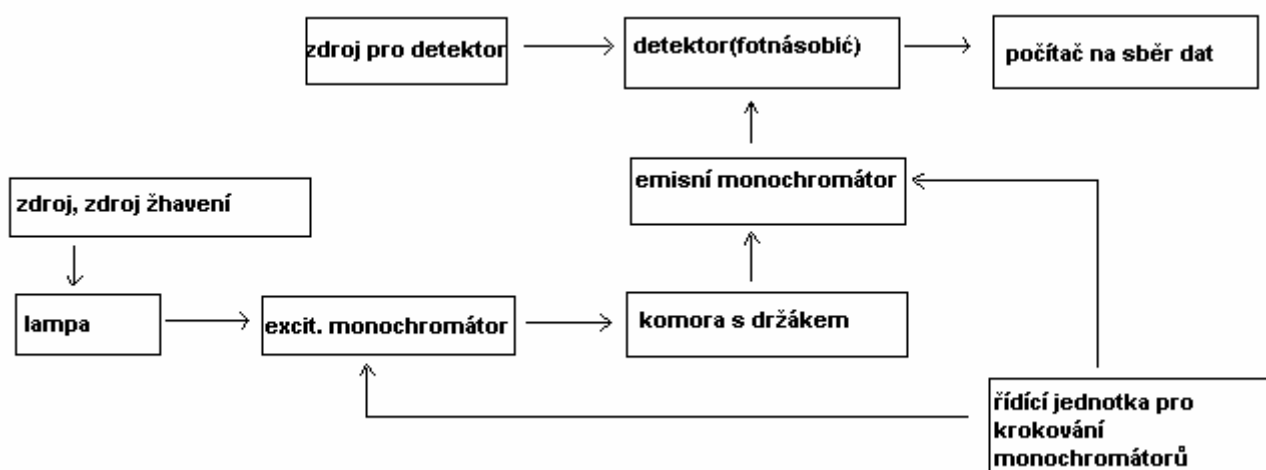
Emisní monochromátor je jednoduchý mřížkový monochromátor s předřazeným držákem filtrů, aby se vybraly nebo potlačily určité intervaly vlnových délek.

Detektor, v našem případě fotonásobič, který počítá jednotlivé fotony.

Zdroj pro detektor: TBX-PS detektor zdroje energie

Řídicí jednotka pro krokování monochromátoru MODEL 5000 MC ovládá excitační nebo emisní monochromátor.

Počítač: program pro získávání dat „IBH data station“



Obr. 5.1: Schéma měřicí aparatury pro měření emise, excitace, radioluminiscence, dosvitů a teplotních závislostí [31]

EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘÍCÍ TECHNIKY

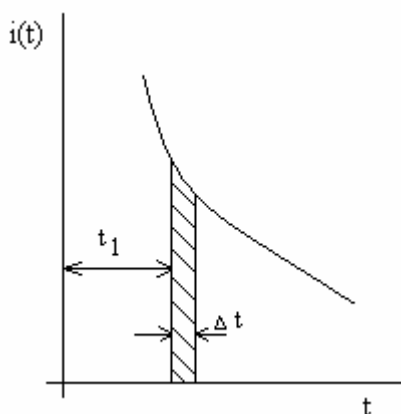
Existují dvě základní metody, jak měřit fluorescenční odezvu materiálu, tj. křivky dosvitu luminiscence, případně přímo dobu života excitovaného stavu donoru nebo akceptoru odpovídající zářivému přechodu do základního stavu.

Jedná se o:

- a) Metodu klíčového integrátoru („multichannel scanning“)
- b) Metodu registrace prvního fotonu („single photon counting“)

Jako první bude popsána metoda klíčového integrátoru. Uspořádání optické části aparatury je na obr. 5.3. Vzorek je pulsně nebo kvazistacionárně excitován a dosvit jeho luminiscence je vzorkován způsobem naznačeným na obr. 5.2. Elektronické obvody spouští detekční fotonásobič po zvolené době t_1 od definovaného počátku měřicího cyklu (náběžná hrana excitačního pulsu při pulsní excitaci nebo sestupná hrana pulsu při kvazistacionární excitaci) na dobu Δt , která je také volitelná. V časovém intervalu Δt integrují měřící obvody vstupní signál z detekčního fotonásobiče, takže velikost získaného signálu v jednom měřicím cyklu je úměrná ploše vyšrafované v obr. 5.2. Je zřejmé, že rozlišovací schopnost elektronických obvodů je dána šíří časového intervalu Δt , který v kvalitních aparaturách bývá pod 1ns. Při použití pulsního excitačního zdroje s dostatečně velkou opakovací frekvencí lze v poměrně krátkém čase postupnou změnou času t_1 odvzorkovat bod po bodu křivku dosvitu, přičemž jeden bod (resp. interval Δt při pevně zvoleném t_1) může být měřen několikrát a zprůměrován, což přispívá k potlačení šumu na naměřené bodové závislosti $i(t)$.

Tato metoda se používá především ve spojení s laserovými excitačními zdroji, neboť již z jejího principu plyne, že nelze použít pro slabě emitující vzorky, protože je poměrně málo citlivá – především pro malé hodnoty Δt . Její výhodou je, že poskytuje reálnou křivku dosvitu luminiscence. Nutnou podmínkou úspěšného a reprodukovatelného experimentu je konstantní tvar i amplituda pulsu excitačního zdroje v průběhu celého měření.

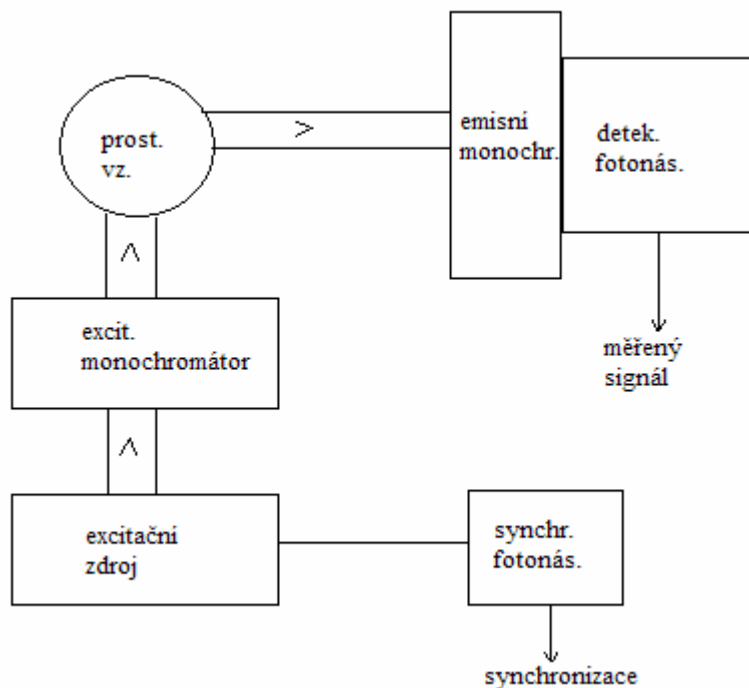


Obr. 5.2: Vzorkování křivky dosvitu – metoda klíčového integrátoru [31]

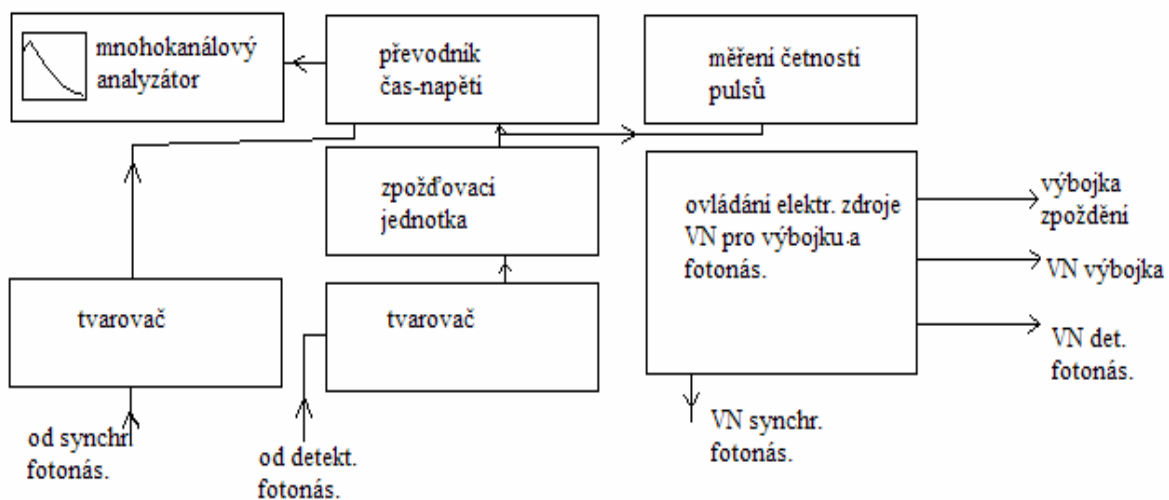
Druhou metodou zde popsanou je metoda „registrace prvního fotonu“ neboli „single photon counting (SPC)“. Její princip spočívá v měření časového intervalu mezi pulsní excitací vzorku ($\Delta t_{\text{puls}} \ll \tau_{\text{DO}}$) a detekcí prvního emitovaného fotonu na detekčním fotonásobiči. Je-li intenzita excitace natolik nízká, že pravděpodobnost detekce více než jednoho emitovaného fotonu na jeden excitační puls je zanedbatelná (v praxi menší než asi 10^{-4}) a celý měřicí cyklus se mnohokrát opakuje, rozdělení počtu fotonů detekovaných detekčním fotonásobičem v závislosti na čase odpovídá právě křivce dosvitu luminiscence po pulsní excitaci.

Schéma optické části experimentální aparatury je na obr. 5.3, na místě excitačního zdroje bývá umístěna speciální výbojka s měnitelnou plynovou náplní (nejčastěji se užívá vodík,

deuterium nebo dusík). Výbojka poskytuje světelné pulsy o minimální šířce až 1ns a opakovací frekvenci až 100kHz. Na obr. 5.4 je schematicky znázorněna elektronická vyhodnocovací a řídicí část aparatury.



Obr. 5.3: Schéma optické části aparatury – metoda klíčového integrátoru nebo „single photon counting„ [31]



Obr. 5.4: Schéma elektronického vyhodnocovacího řetězce metody „single photon counting„ [31]

Startovací puls pro měření časového intervalu je odvozen při záblesku výbojky ze synchronizačního fotonásobiče, před zavedením do převodníku čas-napětí je ještě upraven v tvarovači. Po příletu prvního fotonu na detekční fotonásobič je na jeho pracovním odporu vzniklý puls také ztvarován a zpožděn. Pak je přiveden jako stopovací puls do převodníku čas-napětí. Tak je přiveden časový interval mezi excitačním pulsem a detekcí prvního fotonu na určitou hodnotu na napětí, které se přivádí na vstup mnohokanálového analyzátoru a do kanálu, mezi jehož vstupní napěťové meze spadá přivedené napětí, je připočtena jednička. Tímto způsobem se při velkém počtu opakování vytvoří na obrazovce mnohokanálového analyzátoru již zmíněná závislost počtu detekovaných fotonů na čase.

Ve srovnání s dříve popsanými metodami je SPC zřejmě nejlepší, neboť kombinuje výhodu získání reálné křivky dosvitu a vysokou citlivost. Jistou nevýhodou proti metodě klíčového integrátoru je omezení způsobů excitace na excitaci pulsní, protože kvazistacionární excitace umožňuje získat další, nezávislou informaci o migraci energie uvnitř donorového systému, takže kombinováním obou způsobů lze spolehlivěji určit mechanismus přenosu energie ve zkoumaném materiálu.

Níže jsou popsány deformace naměřených křivek dosvitu, které mohou vznikat při užití metody SPC. Fakt, že naměřená křivka neodpovídá křivce dosvitu luminiscence zkoumaného materiálu, může být způsoben několika vlivy:

- a) Není-li střední doba života excitovaného stavu dostatečně dlouhá ve srovnání s šířkou excitačního pulsu (alespoň 20-50x delší), je nutné uvažovat změřenou křivku jako konvoluci hledané křivky dosvitu s přístrojovým profilem excitačního pulsu.
- b) Za určitých podmínek daných především vlnovou délkou excitace a emise vzorku, nastavením štěrbin monochromátorů a geometrií držáku vzorku může dojít k průniku rozptýlených excitačních fotonů do detekční části a tím k zdeformování měřené křivky.
- c) Vlivem nelinearity převodníku čas-napětí a A-D převodníku v mnohokanálovém analyzátoru, které mají za následek proměnlivou časovou šířku kanálů, může také dojít ke zkreslení křivky dosvitu.

Vzhledem k tomu, že minimální dosažitelná šíře excitačního pulsu je cca 1ns, je nutné uvažovat případ a) pro všechny systémy, jejichž střední doba života v excitovaném stavu je kratší než asi 50 ns. Změřenou křivku $I(t)$ lze matematicky vyjádřit jako

$$I(t) = \int_0^t P(t') F(t-t') dt', \quad (13)$$

kde $P(t)$ je přístrojový profil excitačního pulsu a $F(t)$ je hledaná křivka dosvitu.

K určení $F(t)$ je nutné změřit za stejných podmínek $I(t)$ i $P(t)$ a provést dekonvoluci. Profil $P(t)$ je obvykle měřen na vlnové délce excitace λ_{ex} , kdežto $I(t)$ na vlnové délce emise λ_{em} zkoumaného materiálu. Je známo, že časová odezva detekčního fotonásobiče je spektrálně závislá, takže přístrojové profily $P(t)$ změřené na λ_{ex} a λ_{em} nejsou totožné, což je nezbytná podmínka pro korektní provedení dekonvoluční procedury. Pro rychlost fotoelektronů vyletujících z fotokatody lze totiž psát vztah:

$$v_e = \sqrt{\frac{2}{m_e} \left(\frac{hc}{\lambda_e} - \phi \right)}, \quad (14)$$

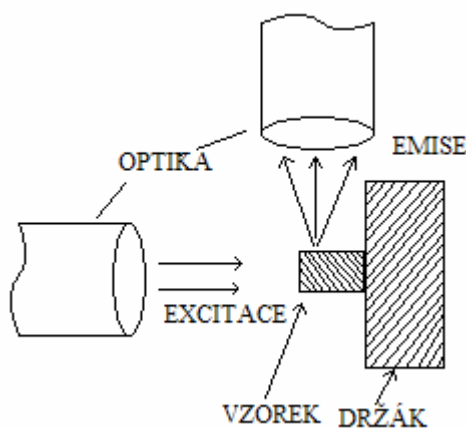
kde Φ je výstupní práce materiálu fotokatody. Protože vždy $\lambda_{ex} < \lambda_{em}$, bude pro λ_{ex} počáteční rychlost fotoelektronů vyšší a přístrojový profil excitačního pulsu se bude předsunovat před změřenou emisní křivku dosvitu. Tento posun může činit při velkém rozdílu λ_{ex} , λ_{em} u některých typů fotonásobičů až 1 ns. Byly vyvinuty korekční techniky pro odstranění této systematické chyby, v určitých experimentálních podmínkách se však lze této komplikaci jednoduše vyhnout. Excitujeme-li vodíkovým výbojem a emise vzorku leží v oblasti, kde má ještě vodíkový výboj spektrum, lze změřit profil excitačního pulsu na emisní vlnové délce. Protože u vodíku prakticky nezávisí tvar pulsu na vlnové délce, je takto možné obejít výše zmíněnou korekci.

Minimální střední doba života, kterou lze ještě s vyhovující přesností určit, závisí na přesnosti určení $I(t)$, $P(t)$ a provedení dekonvoluční procedury. Pro exponenciální křivky

dosvitu lze, pokud jsou profily $I(t)$, $P(t)$ změřeny alespoň přes tři řády, určit doby života o půl řádu až řád kratší, než je šířka $P(t)$ s přesností do 10%. Pro neexponenciální doznívání je však v podobných případech velmi těžké rozhodnout, který model nejlépe odpovídá změřené křivce. Jednotlivé modely přenosu energie jsou sice matematicky odlišné, mohou však v určitých situacích dávat podobné křivky dosvitu a správná interpretace experimentálních dat vyžaduje značnou přesnost měření.

Průnik excitačního fotonů (případ b) vždy sníží přesnost měření, takže je žádoucí ho maximálně omezit, jednak volbou co nejužších štěrbin, případným zařazením filtrů před emisní monochromátor, ale především vhodnou volbou geometrie držáku vzorku. Nejvýhodnější je pravoúhlé uspořádání dle obr. 5.5.

Dalším zdrojem nepřesností při měření je nelinearita převodníku čas-napětí a A-D převodníku v mnohokanálovém analyzátoru. Její velikost lze zjistit jednoduchým testem. Na detekční fotonásobič necháme pronikat rozptýlené denní světlo, takový zdroj má konstantní pravděpodobnost dopadu fotonů na detekční fotonásobič v čase. Přitom periodicky spouštíme převodník čas-napětí, např. pulsním generátorem, rychlost čítání fotonů nastavíme menší než cca 2% spouštěcí frekvence. Na obrazovce počítače připojeného k mnohokanálovému analyzátoru se má vytvářet odpovídající rozložení načítaných pulsů – zašuměná přímka rovnoběžná s časovou osou. Odchytky jsou způsobeny výše zmíněnou nelinearitou převodníku. Největší odchytky se vyskytují v prvních několika desítkách kanálů analyzátoru, takže v praxi většinou stačí volbou dostatečně velkého zpoždění v detekčním řetězci posunout začátek měřené křivky až za tyto kanály.



Obr. 5.5: Geometrie držáku vzorku [31]

2) Měřicí aparatura pro absorpci se skládala ze spektrometru modelu UV3101(PC)CE, UV-VIS-NIR firmy SHIMADZU a počítače MPC 3100.

MODEL UV 3101 (PC)CE, UV-VIS-NIR – SCANINIG SPECTROPHOMETER

Jedná se o šesti-mřížkový skenovací spektrofotometr. Používá dvou souprav tří mřížek k pokrytí širokého rozsahu vlnové délky od ultrafialové do blízké infračervené oblasti. Udává relativně konstantní energii a poměr signál-šum.

S doplňkem MPC-3100 se rozšiřují schopnosti měření objektů pevných látek a objemových krystalů. MPC-3100 umožňuje mnoho připojení pro měření reflektance a transmittance v několika úhlech, dovoluje měření při vysokých energiích a v rozsahu vlnových délek 190nm ~ 3200nm. [16]



Obr. 5.6: Spektrometr UV3101 (PC)CE firmy SHIMADZU [18]

Šířku spektrálního pásma (štěrbiny) lze měnit pomocí 9 kroků v ultrafialové/viditelné oblasti (0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1; 2; 3; 5; 7,5nm) nebo 12 kroků v blízké infračervené oblasti (0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 2; 3; 4; 6; 8; 12; 20; 30nm). Spektrometr disponuje rozlišením 0,1nm a přesností vlnové délky $\pm 0,3\text{nm}$ (ve štěrbině šířky od 0,2nm) v ultrafialové/viditelné oblasti, $\pm 1,6\text{nm}$ (ve štěrbině šířky od 1,2nm) v blízké infračervené oblasti.

Světelné zdroje jsou spínány automaticky ve spojení se skenováním vlnové délky. Vlnová délka, při které jsou spínány zdroje světla, je volitelná v rozsahu od 282nm do 393nm.

Rychlost snímání vlnové délky lze nastavit v rozsahu 50nm/min – 2100nm/min a rozptyl světla je menší než 0,00008% pro 220nm a 10g/L vodního roztoku NaI,
menší než 0,00005% pro 340nm a filter UV-39,
menší než 0,08% pro 1690nm a 10mm CH₂Br₂,
menší než 0,08% pro 2740nm a křemíkovou destičku tloušťky 6mm.

Tento spektrometr obsahuje dvou-paprskový přímý měřicí systém. Pro ultrafialovou/viditelnou oblast se používá dynodový regulační obvod jako fotometrický systém a štěrbinový řídicí program/systém regulace zesílení pro blízkou infračervenou oblast.

Nejvhodnější odezva je udána automaticky podle tloušťky spektrální štěrbině a skenovací rychlosti. Nejrychlejší odezva je 0,1s. [18]

5.2. Absorpční spektra

Měří se pomocí spektrometru. Poskytují základní informaci o materiálu. Identifikují, jak je dopadající elektromagnetické záření absorbováno materiálem v určité spektrální oblasti a může být použito k identifikaci nečistot přítomných v materiálu.

Nejdříve byla změřena křivka bez vzorku a pak byl umístěn příslušný vzorek do držáku a změřen. Data byla vyexportována a udělány grafy. Byla změřena absorpce pro vlnové délky v rozmezí 275-285nm.

5.3. Fotoluminiscenční spektra

Jedná se o spektra emisní a excitační buzená UV lampou. Zkoumáme vlastnosti luminiscenčních center (např. Pr). Luminiscenční spektra jsou detailní zdroje informací o optických přechodech v materiálu.

- a) Excitační spektra ilustrují luminiscenci produkovanou v určitém rozsahu vlnových délek dopadajícího světla, jsou závislostí intenzity luminiscence při vybrané fixované emisní vlnové délce na vlnové délce excitovaného světla. Intenzita záření lampy se

mění s vlnovou délkou. Před vstupní štěrbinu emisního monochromátoru byl umístěn optický filtr zychycující prošlé excitační záření. Vzorky byly excitovány v rozsahu vlnových délek (mezi 200-700nm) se spektrálním rozlišením 1nm. Emise byla monitorována mezi 300nm až 620nm.

- b) Emisní spektra mohou být použita k určení nečistot v materiálu. Vzorek je excitován při fixované vlnové délce. Emisní spektrum je závislost intenzity luminiscence na vlnové délce. Emisní spektra byla získána na aparatuře popsané viz kapitola 5.1, excitující v několika vlnových délkách (mezi 200nm až 285nm), využívající dvou filtrů.

5.4. Kinetika luminiscence

Měří se dosvit luminiscenčních center excitační pulsní vodíkovou výbojkou a je buď nanosekundový nebo mikrosekundový.

Fotoluminiscenční dosvit, tzv. kinetika luminiscence je měřena při pulsní excitaci přímo do absorpčního pásu luminiscenčního centra. V případě nanosekundového dosvitu z hladiny $5d^1$ metodou „single proton counting“ spočívá princip v měření časového intervalu mezi pulsní excitací vzorku a detekcí prvního emitovaného fotonu na detekčním fotonásobiči. Cyklus se mnohokrát opakuje a vytvoří se histogram četnosti měřených časových intervalů, který tvarově odpovídá křivce dosvitu luminiscence.

Vlastností dosvitu je, že luminiscence může být pozorována ještě dlouhou dobu po ukončení excitačního pulsu. Dlouhá doba je zde definována jako čas mnohem delší, než doba dosvitu τ_R luminiscence. Pro určité aplikace by měla být hladina dosvitu zanedbatelně malá.

Důsledkem dosvitu je, že zářivá rekombinace elektronů a děr je občas značně zpožděná a to zásluhou zachycování elektronů a děr. Polovodič obsahuje vedle luminiscenčních center také centra zachytávající elektrony. Excitace s energií nad E_g dává volné elektrony a díry. Můžeme předpokládat, že díry jsou uvězněny luminiscenčním centrem, zatímco elektrony rekombinují ve vodivostním pásu s děrami. Část elektronů je ovšem uvězněna ve středu elektronové pastí, odkud po delší době tepelně uniká. Odpovídající emise nastane se značným zdržením a nazývá se dosvitem.

1) *Velmi krátký (nanosekundový) dosvit* se měří pulsní nanosekundovou vodíkovou lampou, jako excitačního zdroje s délkou pulsu 1ns a opakovací frekvencí 24kHz, v režimu „single foton counting“ tedy režimu jednotlivých fotonů. Tvar pulsu vycházející z lampy nezávisí na nastavené vlnové délce.

Světlo vycházející při záblesku výbojky směřuje do startovacího fotonásobiče, který detekuje puls výbojky. Světlo z lampy prochází skrz excitační monochromátor a zasahuje vzorek pod úhlem 90° . Emitované luminiscenční záření ze vzorku prochází emisním monochromátorem do fotonásobiče, kde je zaregistrován první dopadající foton.

S přibývajícím časem vygeneruje „TAC“ konvertor vyšší napětí na výstupním kabelu, kterým se napětí vede do počítače. Ten obsahuje mnohokanálový analyzátor, který přiřazuje přicházející napětí dle velikosti k odpovídajícímu kanálu, s vyšším napětím se zapisuje do vyššího kanálu. Použili jsme 1024 kanálů. Tento proces je opakován do té doby, než se na obrazovce počítače vykreslí křivka dosvitu luminiscence. Křivka odpovídá závislosti počtu detekovaných fotonů za časovou jednotku a je úměrná intenzitě emise na snímané vlnové délce. Podrobněji viz kapitola 5.1.

Detekovaný signál musí splňovat podmínku, že počet fotonů dopadajících na fotonásobič během 1s nesmí převyšovat 2-3% frekvence pulsů zdroje. Při použití lampy s frekvencí 24 kHz nesmí být detekováno více než 60 Hz.

Nanosekundový dosvit byl měřen při excitační délce v oblasti 270-285nm a emisi 300-620nm, vždy při pokojové teplotě.

2) *Dlouhý mikrosekundový dosvit.* K měření tohoto dosvitu sloužila jako excitační zdroj mikrosekundová pulsní vodíková lampa v režimu „multichannel scallening“.

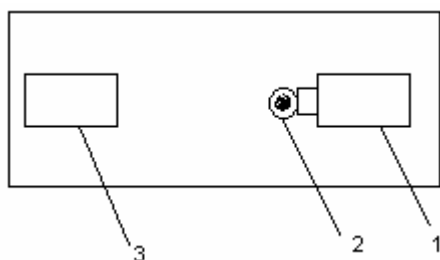
Uspořádání optické části aparatury je shodné s obr. 5.3. Pulsy z detekčního fotonásobiče byly po zesílení a ztvarování v tvarovači vedeny přímo na vstup mnohokanálového analyzátoru, který v tomto režimu pracoval jako spouštěný čítač impulsů. V okamžiku záblesku excitační výbojky jsou po předem nastavený časový interval čítány všechny přicházející pulsy do jediného kanálu analyzátoru, po jeho uplynutí jsou stejným způsobem načítány do nejbližšího vyššího kanálu atd., takže touto cestou lze ovzorkovat celou křivku dosvitu a mnohonásobným opakováním celého cyklu se docílí dostatečného odstupu signálu od šumu. Podrobněji viz kapitola 5.1.

5.5. Radioluminiscence a scintilační dosvit

U *radioluminiscence* a *scintilačního dosvitu* studujeme vlastnosti materiálu jako celku (tedy luminiscenční centra i matrice). Radioluminiscence je buzená rentgenkou, kterou se vzorek ozáří a elektrony dopadnou do všech možných pastí. Vzorek se v aparatuře zahřívá. *Scintilační dosvit* se měří při excitaci vysokoenergetickými fotony 511 keV z radioizotopu ^{22}Na , které se pohlcují v hostitelské mříži, přičemž je nutný přenos energie na emisní centrum.

Princip měření scintilačního dosvitu je stejný jako u metody „single photon counting“. Startovací super rychlý scintilátor (obsahující fotonásobič) měří, kdy zdroj Na^{22} vyše foton. První scintilační foton se detekuje stopovacím detekčním fotonásobičem.

Zářič Na^{22} je betaplus zářič, který vyše pozitron, ten zanihiluje s elektronem v materiálu zářiče a vzniklé 2 gama fotony o 511keV vyletí od sebe. Jeden z fotonů vletí do beta plastového scintilátoru a vyše impuls do startovacího fotonásobiče, který pošle signál do „startovacího“ TACU. Druhý foton anihiluje a dopadá na vzorek, jenž vyše fotony. První z nich se detekuje stopovacím fotonásobičem a následuje do „stopovacího“ diskriminátoru, který změří čas. Získaný výsledek je zpracován v počítači s mnohokanálovým analyzátozem.



1. startovací super rychlý scintilátor
2. zářič ^{22}Na
3. stopovací scintilátor

Obr. 5.7: Schéma aparatury pro měření scintilačního dosvitu

Radioluminiscenci byla měřena při různých teplotách. Nejdříve bylo změřeno spektrum při pokojové teplotě a pak byl kryostat, ve kterém byl umístěný vzorek, ochlazen a následně zahříván po 30K v rozmezí od 83K až do 296K.

5.6. Měření teplotní závislosti intenzit a dob života

Pro měření teplotní závislosti byla použita vodíková pulsní lampa a metoda „single photon counting“. Excitaci byla nastavena na 280nm a emise na 310nm, jen byl postupně zahříván kryostat se vzorkem od 83K do 456K.

Z emisního spektra byly zjištěny polohy píků a z fotoluminiscenčního dosvitu příslušné doby života odpovídající píkům, které byly určeny z emisního spektra.

Pro získání teplotních závislostí maxim intenzit a dob života bylo zapotřebí změřit dosvit při postupně rostoucí teplotě. Vzorek uložený v kryostatu, který byl předem vyčerpán na potřebné vakuum, byl ochlazen na teplotu kapalného dusíku 80K a při postupném ohřívání byly změřeny křivky dosvitů až do teploty 456K. V našem případě bylo postupováno po 30K. Teplotní závislost maxim intenzit emise v rozmezí teplot 77K-336K byla získána postupnou integrací jednotlivých křivek dosvitů pro různé hodnoty teplot. Pro získání grafu teplotní závislosti dob života u zkoumaných krystalů LGAG:Pr byly použity hlavní doby života pro každou měřenou teplotu, které byly získány z dosvitových křivek a byly znázornili grafem v závislosti na teplotě.

6. Výsledky měření a jejich diskuze

Luminiscence iontů vzácných zemin vykazuje:

- přechody 4f-4f jako úzké linie, mající dlouhé doby života, jelikož jsou paritně a ev. spinově zakázány a nejsou citlivé na intenzitu krystalového pole hostitelské mříže;
- přechody 5d-4f, pouze pro ionty Ce^{3+} , Pr^{3+} , které jsou dovolené a proto rychlé, jejich emisní pásy jsou široké a jejich poloha závisí na hostitelské mříži;

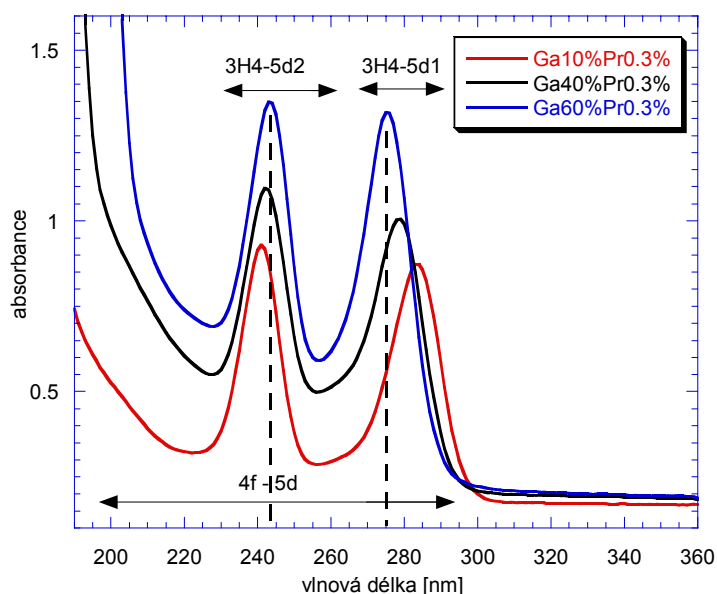
6.1. Absorpce (Absorpční spektra)

Absorpční spektra byla měřena při pokojové teplotě, v oblasti 200 až 600nm. Absorpční přechod probíhá vertikálně (beze změny vlnového vektoru k elektronu) mezi energetickými hladinami iontu Pr^{3+} , který je dopován v našich zkoumaných vzorcích LuAG:Pr, LGAG:Pr ionty Pr^{3+} . Viz obr. 3.4, kde jsou hodnoty pásů uvedeny v inverzních centimetrech a je třeba je převést na vlnovou délku v nm.

6.1.1. Přechody 4f-5d iontu Pr^{3+}

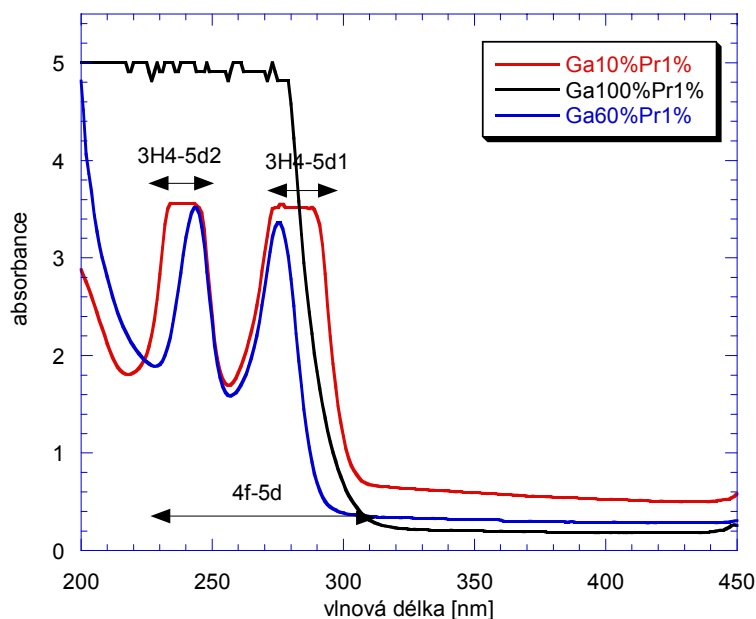
Tyto přechody v mříži LuAG, LGAG byly pozorovány v ultrafialové oblasti 200-430nm a vykazují silnou absorpci. Výchozím stavem byl nejnižší $3H_4$ term. U absorpce je pozorovatelný přechod z $3H_4$ do pásu 5d a to dle emisních vlnových délek.

Bylo viděno znatelné přiblížení maxim piků absorpce do hladin $5d^1$ a $5d^2$ vlivem rostoucího procentuálního obsahu příměsi Ga (10%, 40%, 60%) při stejném množství Pr (0,3%) (graf č.1). K posunu došlo z důvodu mírné změny krystalového pole v poloze Pr^{3+} . Přechod 4f-5d se v našem případě skládal z přechodu $3H_4-5d^2$ s maximem kolem 240nm a $3H_4-5d^1$ s maximem u 280nm, protože přechody do vyšších 5d stavů jsou již překryty stavy ve vodivostním pásu.



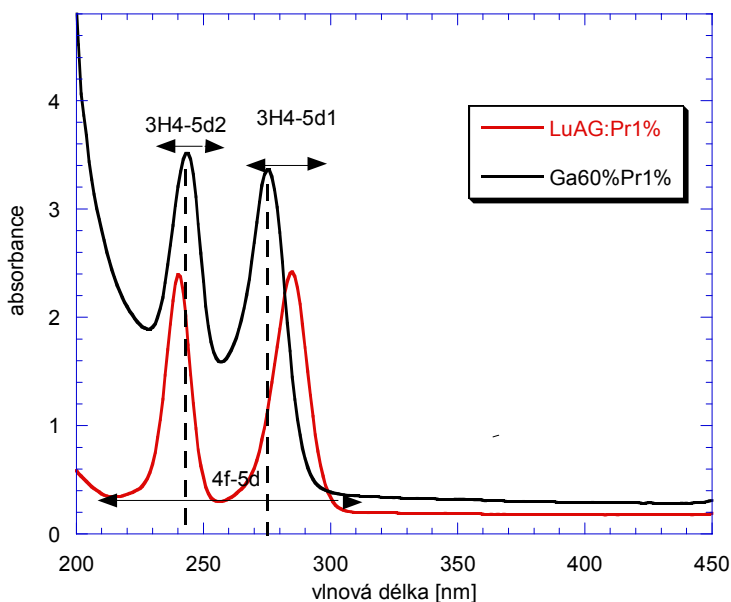
Graf. č.1: Absorpční spektra LGAG 10%, 40%, 60% Ga a 0,3% Pr

U vzorku LGAG: Ga100% Pr1% jsou již absorpční přechody do hladiny 5d zcela překryty stavy vodivostního pásu. Měřené vzorky s 10% a 60%Ga si zachovaly dvě maxima u 240nm a 280nm (graf č.2).



Graf č.2: Absorpční spektra LGAG 10%, 60%, 100% Ga a 1% Pr

Srovnání absorpčních spekter čistého LuAG: Pr 1% s krystalem LGAG obsahujícím 60%Ga a 1%Pr opět ukázalo, že příměs Ga měla za následek posun pásu odpovídajícího přechodu na stav $5d^1$ k nižším vlnovým délkám, zatímco pás přechodu do stavu $5d^2$ se posune k vyšším vlnovým délkám (grafu č.3). Pozorovaná změna absorpčního spektra byla důsledkem snížení intenzity krystalového pole v pozici Lu^{3+} a jeho interakce s okolní mřížkou díky vyšší kovalenci vazeb mezi Ga^{3+} a O^{2-} . Byl zjištěn též vyšší Stokesův posun a tedy nižší reabsorpce emitovaného záření.

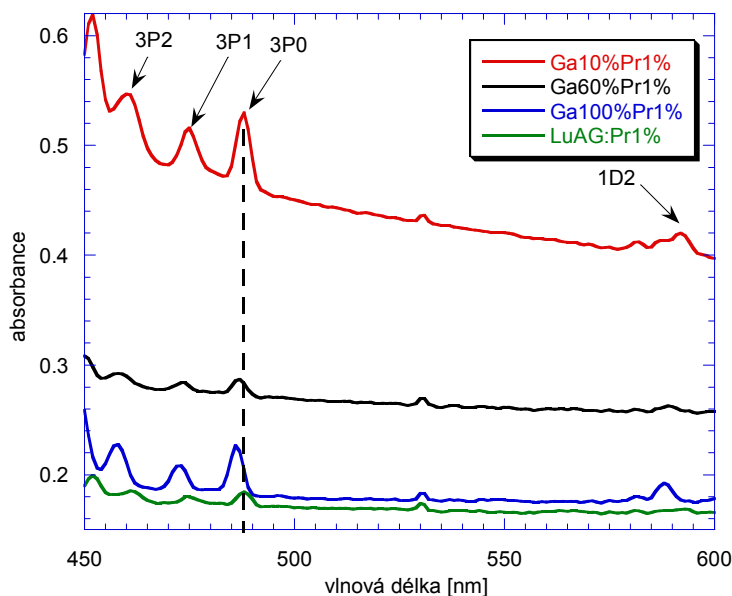


Graf č.3: Absorpční spektra LuAG:Pr1%, LGAG: Ga60% Pr1%

6.1.2. Přejchody 4f-4f iontu Pr³⁺

Pozorovatelné přechody 4f-4f se nacházely ve viditelné spektrální oblasti nad 450nm a měly výrazně slabší intenzitu než přechody 4f-5d, neboť jsou paritně zakázané. Jejich poloha nezávisela na množství příměsi Ga.

Píky termu 3P₀ pro všechny měřené vzorky se nacházely u 488nm ± 1nm, tato odchylka byla způsobena chybou měření, jak bylo ukázáno vertikální čarou na grafu č.3. Term 1D₂ se vyskytoval u 590nm. Absorpční spektra LGAG (10% a 60%Ga) byla shodná (graf č.4).



Graf č.4: Absorpční spektra LGAG 10%, 60%, 100% Ga a 1% Pr a LuAG: Pr

6.2. Excitační, emisní spektra měřená při pokojové teplotě (RT)

Fotoluminiscenční emisní spektra se měřila při pevně zvolené excitaci v určitém rozsahu emisních vlnových délek. Naopak u excitačního spektra se pevně zvolila emisní vlnová délka a měnila se excitační vlnová délka ve zvoleném oboru.

Určení přechodů emisních spekter:

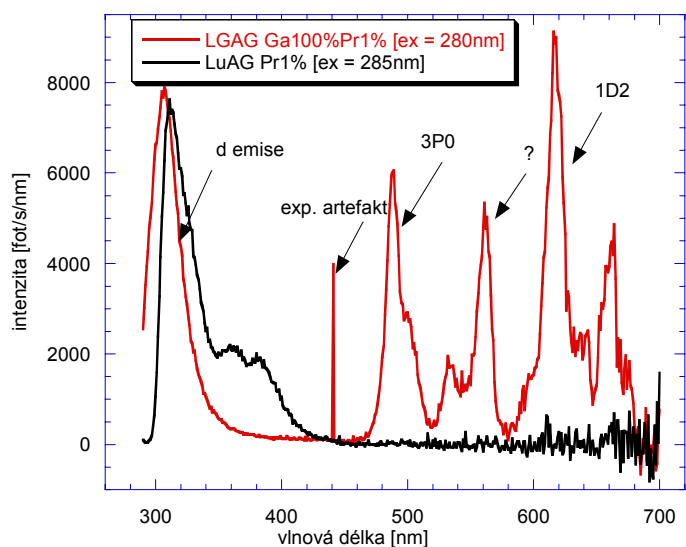
- v ultrafialové oblasti 5d-4f je možný přechod z 5d¹ do 3H₄, 3H₅, 3H₆,
- ve viditelné oblasti 4f-4f je možný přechod z 3P₀ nebo 1D₂ (podle vlnové délky excitace) do stavů 3H₄, 3H₅ nebo 3H₆.

Excitační vlnové délky jsou definovány vzdáleností základního stavu 3H₄ a výše ležících 5d^x, 3P_x a 1D₂ hladin.

6.2.1. 5d-4f nanosekundová luminiscence Pr³⁺

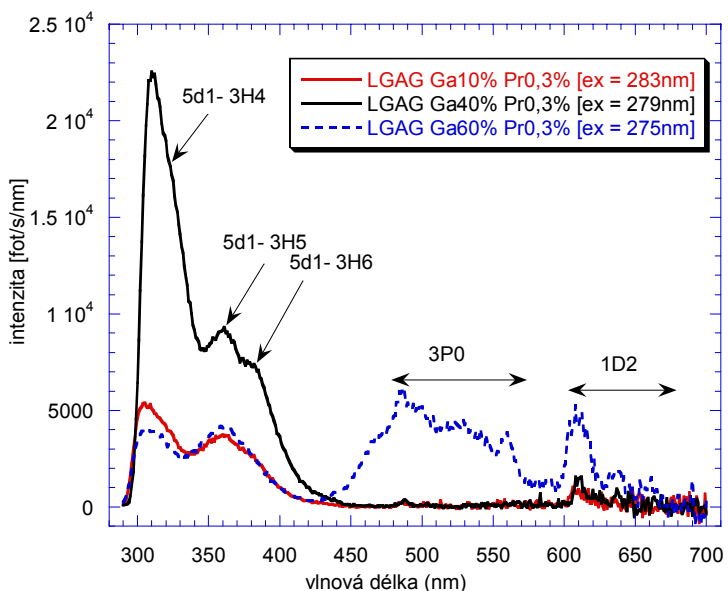
Luminiscence Pr³⁺, podobně jako v Ce³⁺, spočívá v zářivém přechodu 5d¹-4f. U centra Pr³⁺ ale musí být navíc splněna podmínka, že krystalové pole musí být aspoň středně silné, aby mohlo posunout nejnižší 5d¹ stav pod 1S₀ stav a 5d¹-4f přechod byl možný. Emise Pr³⁺ je rychlejší než u Ce³⁺ a její emisní spektrum je posunuto k vyšším energiím o cca 1,5eV.

Byla popsána jednotlivá maxima pro krystal LGAG 100%Ga při excitaci 280nm (graf č.5) Maximum při 310nm odpovídalo přechodu z 5d¹ stavu, druhé maximum u 440nm bylo experimentálním artefaktem, třetí u 480nm bylo připsáno přechodu ze stavu 3P₀, čtvrté maximum bylo pravděpodobně způsobené nějakou nečistotou v krystalu a maximum u 611nm bylo přiřazeno stavu 1D₂. Ve fotoluminiscenci LGAG Ga100% byla 5d-4f luminiscence slabá, jelikož absorpční přechody 5d se začínaly překrývat s vodivostním pásem. Mohly se zionizovat, protože absorpční pásy se nacházely na úrovni vodivostního pásu.

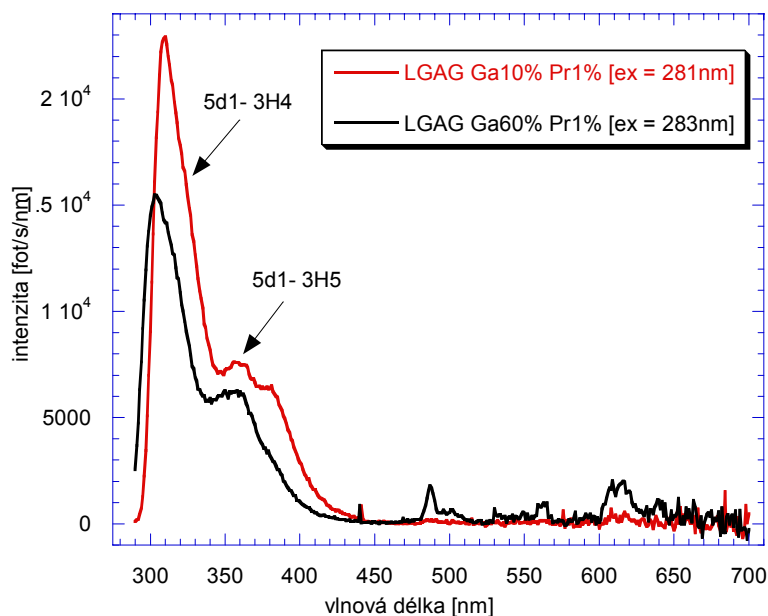


Graf č. 5: Emisní spektra
 a) LGAG Ga100% Pr1% [ex = 280nm]
 b) LuAG Pr1% [ex = 279nm]

Na grafech č. 6 a 7 byla znázorněna emisní spektra LGAG dotovaná ionty Pr^{3+} s odlišnou koncentrací příměsi Ga. Spektra byla měřena při excitaci na vlnové délce v oblasti 280nm a rozmezí 300-700nm. Dominantní emisní pásy při 305, 360 a 380nm přísluší přechodům $5d^1-3H_4$, $5d^1-3H_5$ a $5d^1-3H_6$. Jelikož vzdálenost energie $3H_4-3H_5$ se rovná energetické vzdálenosti píků, v našem případě píkům 305nm a 360nm. Spočetli jsme, že energetická vzdálenost $3H_4-3H_5$ podle energetických hladin Pr^{3+} (obr. 3.4) je rovna 2520cm^{-1} a energetická vzdálenost píků 305nm a 360nm se rovnala 2700cm^{-1} . Taktéž lze dokázat přibližnou shodu pro energetickou vzdálenost $3H_5-3H_6$, rovnající se 2000cm^{-1} a energetickou vzdálenost pro 360nm a 380nm, rovnající se 1900cm^{-1} . U krystalu LGAG Ga60% Pr0,3% byla navíc znatelná emise ze stavů $3P_0$ a $1D_2$.

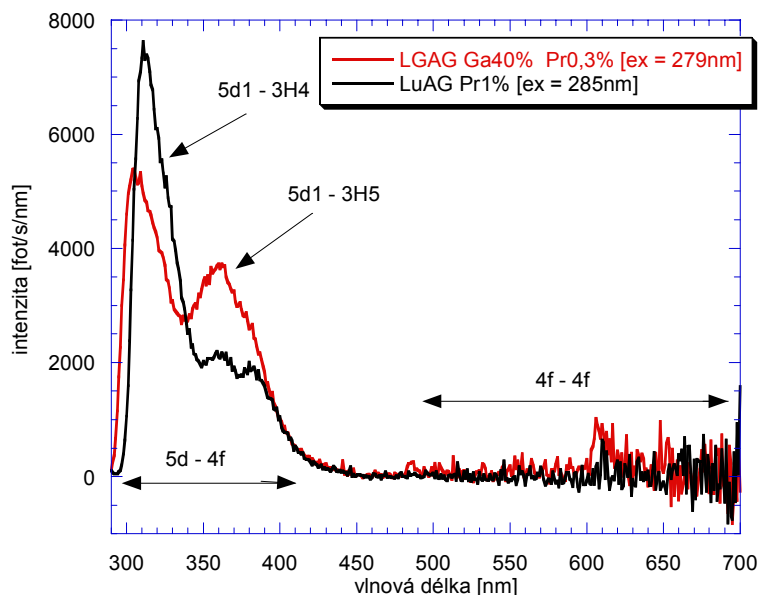


Graf č. 6: Emisní spektra
 a) LGAG Ga10% Pr0,3% [ex = 283nm]
 b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 279nm]
 c) LGAG Ga60% Pr0,3% [ex = 275nm]



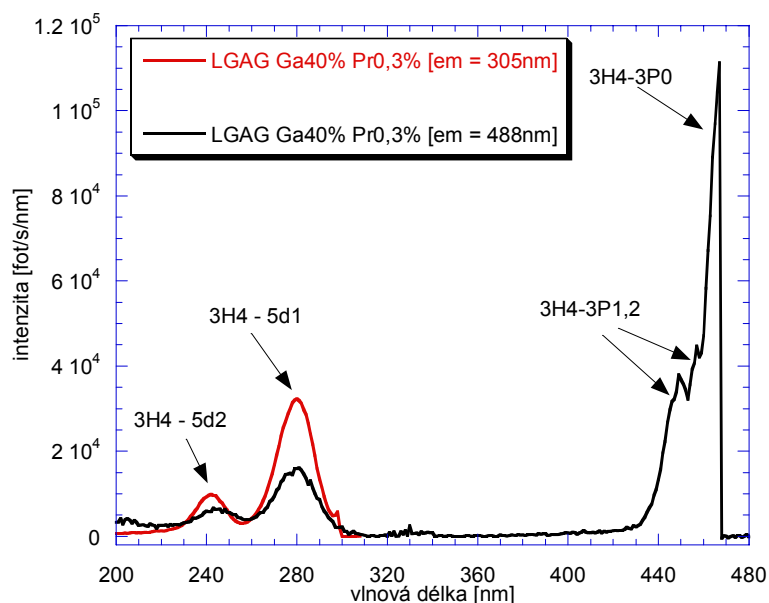
Graf č. 7: Emisní spektra
 a) LGAG Ga10% Pr1 % [ex = 281nm]
 b) LGAG Ga60% Pr1% [ex = 283nm]

Bylo provedeno srovnání emisních spekter krystalů LuAG a LGAG s popisem přechodů (graf č.8). Oblast nad 450nm neobsahovala výrazné maximum a v této oblasti se nelišilo emisní spektrum v závislosti na příměsi Ga. Patrný pokles intenzity emise s obsahem Ga byl změřen u 310nm. Vzestup intenzity emise s obsahem Ga v krystalu byl získán u 370nm, kde byl přechod $5d^1-3H_5$ zřetelnější (graf č.8).



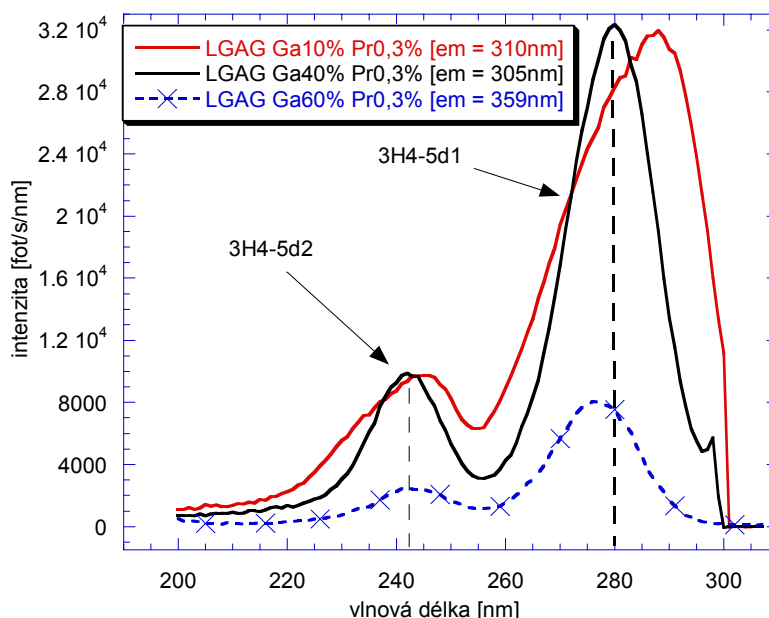
Graf č. 8: Srovnání emisních spekter
 a) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 279nm]
 b) LuAG Pr1% [ex = 285nm]

4f-4f luminiscenci z termu $3P_0$ při emisní vlnové délce 488nm bylo možno excitovat ve vlastních absorpčních přechodech $3P_{0,1,2}$ i v absorpčních přechodech příslušejících $5d^1, 5d^2$ (graf č.9).



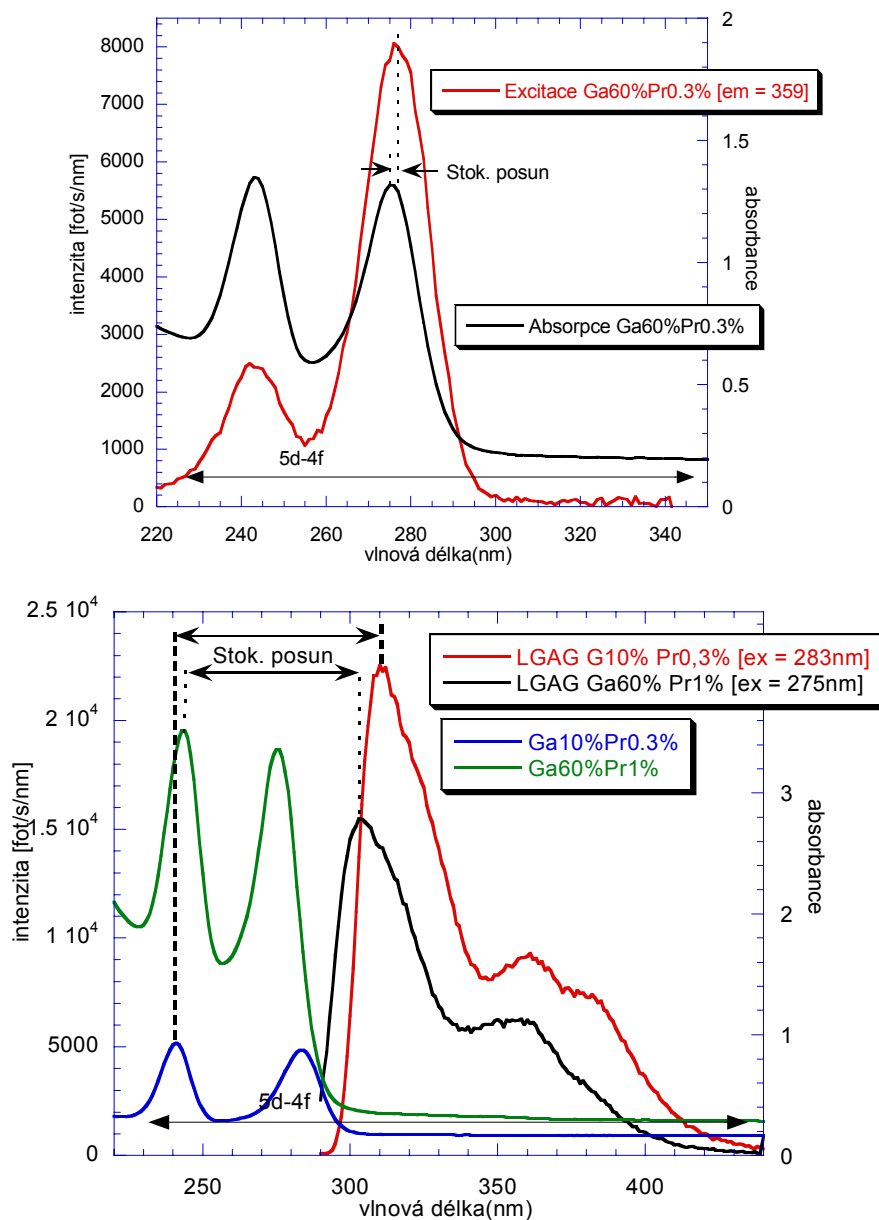
Graf č. 9: Srovnání excitačních spekter
 a) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 305nm]
 b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 488nm]

Na grafu č. 10 byla vykreslena excitační spektra LGAG dotovaná ionty Pr^{3+} a odlišnými procenty příměsi Ga. Spektra byla měřena při excitaci na vlnové délce v oblasti 310-360nm. Excitační spektrum pásů 310, 305 i 359nm mělo maximum odpovídající přechodu $3\text{H}_4-5\text{d}^1$. Menší pík zobrazoval přechod $3\text{H}_4-5\text{d}^2$. Excitační spektra pásů 305, 310 i 359nm jsou stejná excitační spektra, jelikož jsou buzena ze stejné hladiny. Pás u vzorku 60%Ga byl mírně vychýlen k nižším vlnovým délkám, znázorněno vertikální čarou na grafu č. 10.



Graf č.10: Excitační spektra
 a) LGAG Ga10% Pr0,3% [ex = 310nm]
 b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 305nm]
 c) LGAG Ga60% Pr0,3% [ex = 359nm]

Srovnání excitačního a absorpčního spektra bylo uděláno pro krystal LGAG Ga60% Pr0,3%, kde byl vyznačen Stokesův posun. Tendence v excitačních spektrech byla stejná s tendencí ve spektrech absorpce (graf č.11a)). Excitační spektra $5d^1-3H_x$ luminiscence prakticky kopírují $3H_4-5d^{1,2}$ absorpční pásy, je to běžná situace a znamená, že v příslušném absorpčním pásu se pohltí excitační energie, vybuzený elektron relaxuje do minima excitovaného stavu $5d^1$, odkud přejde do základního stavu za vzniku luminiscence. Stokesův posun mezi emisním a absorpčním maximem se zmenšuje s rostoucí koncentrací Ga (graf č.11b).

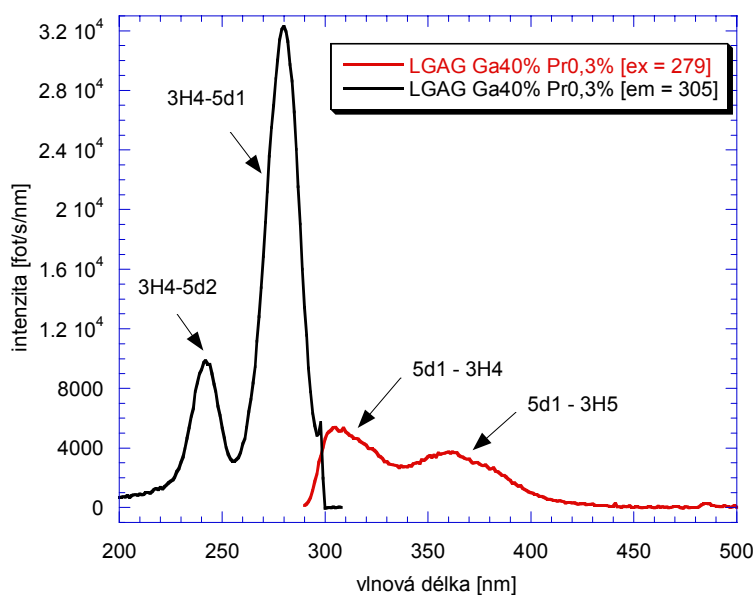


Graf č. 11a): Srovnání excitačního a absorpčního spektra

11b): Srovnání emisního a absorpčního spektra

- a) Excitační spektrum LGAG Ga60% Pr0,3% [$\lambda_{em} = 359\text{nm}$],
Absorpční spektrum LGAG Ga60% Pr0,3%
- b) Emisní spektrum LGAG Ga10% Pr0,3% [$\lambda_{ex} = 283\text{nm}$], Ga60% Pr1% [$\lambda_{ex} = 275\text{nm}$]
Absorpční spektrum LGAG Ga10% Pr0,3%, Ga60% Pr1%

Excitační píky odpovídali absorpčnímu přechodu ze základního stavu $3H_4$ do excitovaného stavu $5d^1$ a $5d^2$. V emisi byl naopak pozorován přechod z relaxovaného excitovaného stavu $5d^1$ do stavu $3H_4$ a nad ním ležícího stavu $3H_5$ (graf č.12).



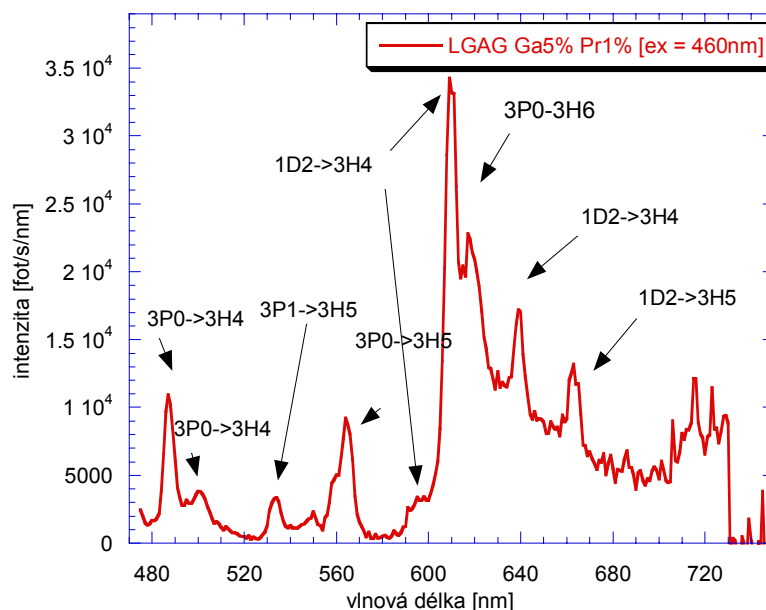
Graf č. 12: Srovnání emisního a excitačního spektra
 a) Emisní spektrum LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 279nm]
 b) Excitační spektrum LGAG Ga40% Pr0,3% [em = 305nm]

6.2.2. 4f-4f mikrosekundová luminiscence Pr³⁺

V této části jsou uvedena srovnání emisních a excitačních spekter, excitačních spekter a absorpcí, samostatná srovnání emisních spekter a samostatná srovnání excitačních spekter.

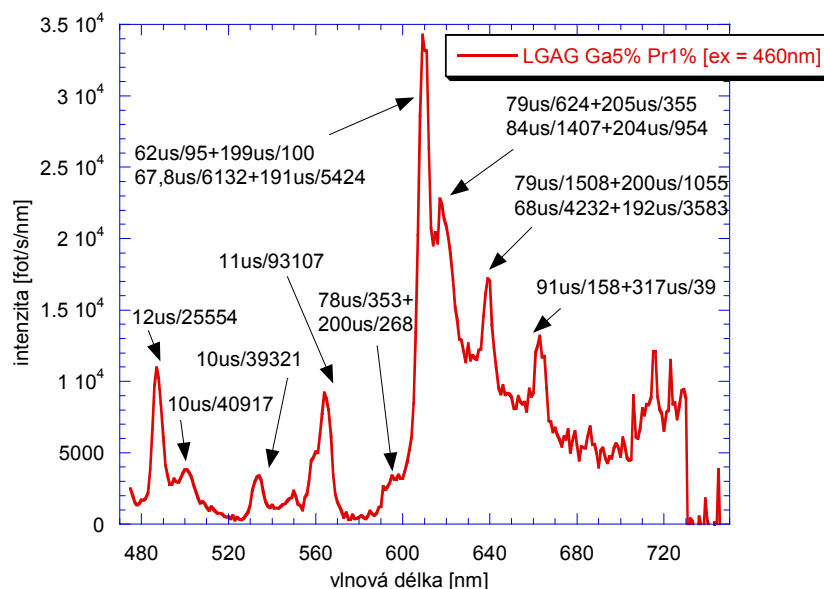
Byla studována charakterizace krystalu LGAG Ga5% Pr1% ve viditelné oblasti 4f-4f v rozmezí vlnových délek 480-750nm (graf č.13). Jednalo se o barevnou emisi způsobenou zakázanými stavy. Ke spolehlivému určení přechodů bylo potřebné znát i doby života v jednotlivých emisních čarách, které byly určeny z grafů fotoluminiscenčních dosvitů, podrobněji v kapitole 6.4. Hlavní doby života potřebné pro určení přechodů v grafu č.13 byly uvedeny v grafu č.14.

Z emisního spektra monokrystalu LGAG Ga5% Pr1% byly zjištěny polohy hlavních píků při excitaci 460nm (graf č.13) a z dosvitových křivek monokrystalu LGAG Ga5% Pr1% byly zjištěny jejich charakteristické doby života (ukázka viz graf č.46). Byly srovnány polohy píků se schématem energetických hladin Pr³⁺ (obr. 3.4) a očekávanými dobami života pro hladinu 3P₀ a 1D₂. Emisní spektrum se skládalo z osmi výrazných maxim. Ve spektru byl pozorován široký emisní pás 480-580nm hladiny 3P₀ a široký emisní pás 580-670nm hladiny 1D₂. Výrazná maxima na 490nm a 500nm byla určena jako přechod 3P₀-3H₄, jednalo se o zelenou emisi. Pík na 435nm byl přiřazen přechodu 3P₁-3H₅ (modrá čára) a pík na 618nm byl stanoven přechodu 3P₀-3H₆ (červená emise). Přechod 1D₂-3H₄ byl identifikován na emisní vlnové délce 595nm, 609nm a 640nm, jednalo se o červenou emisi. Maximum na 660nm odpovídalo přechodu 1D₂-3H₅ (červená emise). Z výsledků kapitoly 6.4 níže, vyplývá, že dosvity z hladiny 3P₀ měli jednu krátkou dobu života (~11μs) a dosvity ze stavu 1D₂ byly charakteristické dvěma hlavními dobami života (~70μs a ~200μs) (graf č.14).



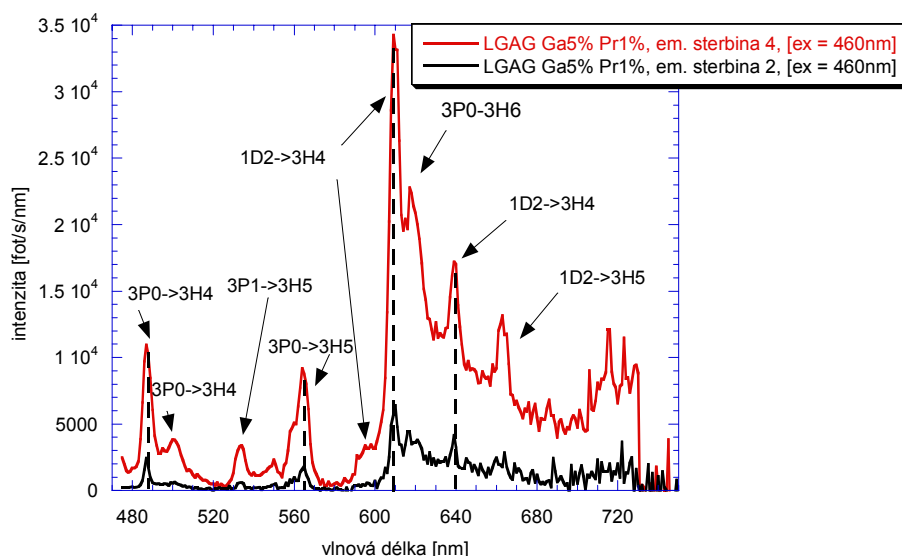
Graf č. 13: Přechody emisního spektra LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrby 4, [ex = 460nm]

Charakteristické doby života byly vepsány do emisního spektra LGAG Ga5% Pr1% (graf č. 24). V grafu byl použit zápis např. 12 μ s/25554, který uvádí, že charakteristická doba tohoto maxima je 12 μ s s amplitudou 25554. Měl-li pik dvě hlavní doby života byl popsán formulací např. 62 μ s/95 + 199 μ s/100.

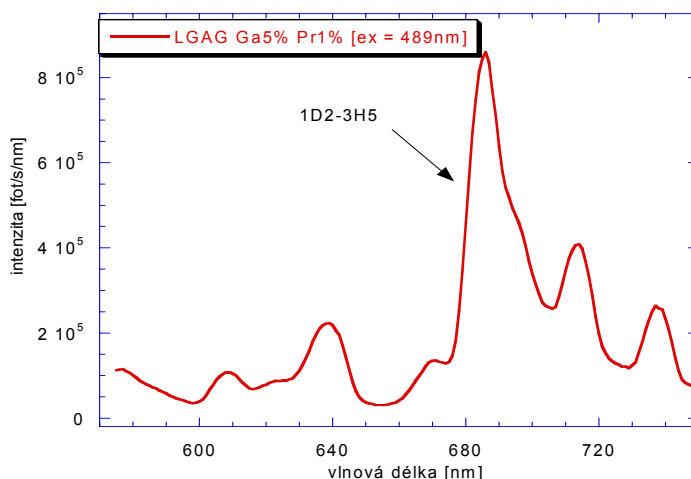


Graf č. 14: Charakteristické doby života emisního spektra LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrby 4, [ex = 460nm]

Bylo provedeno srovnání emisního spektra při excitaci 460nm a 475nm a zjištěno, že velikost štěrby nemá vliv na posunutí maxim, jak bylo naznačeno vertikálními čarami (graf č.15). Byl znázorněn detail emisního spektra v rozmezí 600-750nm při excitační vlnové délce 489nm. Zřetelně byl vidět intenzivní přechod 1D₂-3H₅ (graf č.16).

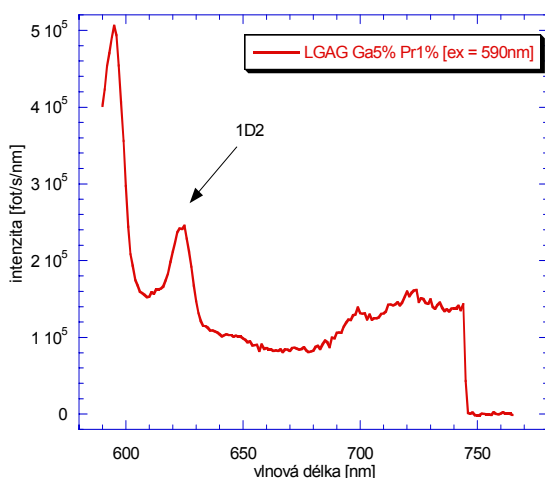


Graf č. 15: Vliv velikosti štěrby na emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, [ex = 460nm]
 a) em. štěrba 4, b) em. štěrba 2

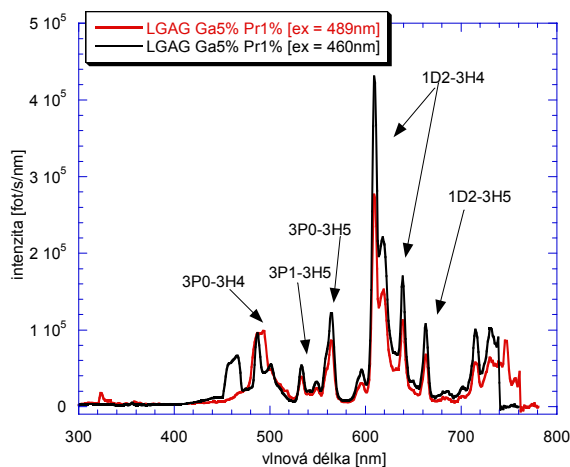


Graf č. 16: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrba 8, [ex = 489nm]

Při interpretaci výše jsme měli problém určit přechody ze stavů 3P₀, 1D₂ a proto jsme provedli měření při rezonanční excitaci do 1D₂ (graf č. 17).



Graf č. 17: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrba 8, [ex=590nm]



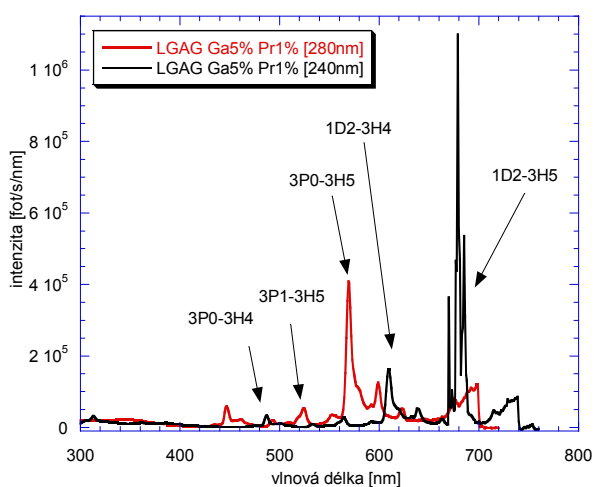
Graf č. 18. Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrba 4,
 a) [ex = 489nm], b) [ex = 460nm]

U grafů č.18-20 bylo cílem ověřit, zda nastane proces opačný k upkonverzi, tj. vybuzení do stavu $5d^2$ a sledovat f-hladiny. Emisní spektrum krystalu LGAG Ga5% Pr1% bylo změřeno při excitaci do hladiny $3P_0$ při excitaci 460nm v celém rozsahu 280-700nm. Při projetí excitační vlnové délky byl patrný intenzivní pík od rozptýleného světla (graf č. 18). Emisní spektra excitovaná do $5d^2$ a $5d^1$ byla změřena i v geometrické konfiguraci 45 stupňů. Jednalo se o emisi ze stejné čelní plochy vzorku, do které se excitovalo (graf č.20).

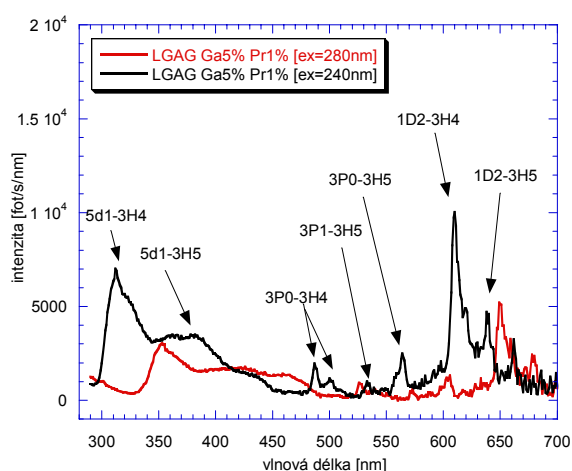
V emisních spektrech grafu č.18 byla zřejmá upkonverze, přestože se pík 310nm po korekci téměř ztratil vzhledem k f-f stavu. Vznikla rozdílná struktura píku 310nm při excitaci 489 a 460nm. Byly pozorovány změny při excitaci 280nm (stav $5d^1$) a 240nm (stav $5d^2$) (graf č.19). Při excitaci do stavu $5d^2$ se v oblasti nad 450nm objevily intenzivnější f-f přechody. Jednalo se o generaci dvou fotonů z hladin $3P_0$ (dvou blízkých iontů) excitovaných energií jediného elektronu na hladině $5d^2$. Na intenzitu f-f přechodu může mít vliv prostá reabsorpce (překryv emisního spektra z $5d^1$ v oblasti nejnižších energií a stavu $3P_{1,2}$, tj. v oblasti kolem 450nm). V měření při 45 stupních se neprojevil žádná změna stavu f-f (graf č.20). Ostrá čára u 313nm byla pravděpodobně způsobena od Gd^{3+} , jehož stopová množství mohou být v materiálu obsažena.

Emise Pr^{3+} ze stavu $5d^1$ s píkem ~ 10 nm byla v resonanci s nejnižším absorpčním přechodem Gd^{3+} kolem vlnové délky 308-312nm. V geometrii 90 stupňů byla zaznamenána intenzivní emise u 680nm (graf č.19), ale v geometrii 45 stupňů nebyla zřejmá (graf č.20). Jedná se s velkou pravděpodobností o experimentální artefakt.

Při měření emisních spekter byl vkládán blokační filtr 1730 při emisi 427nm.

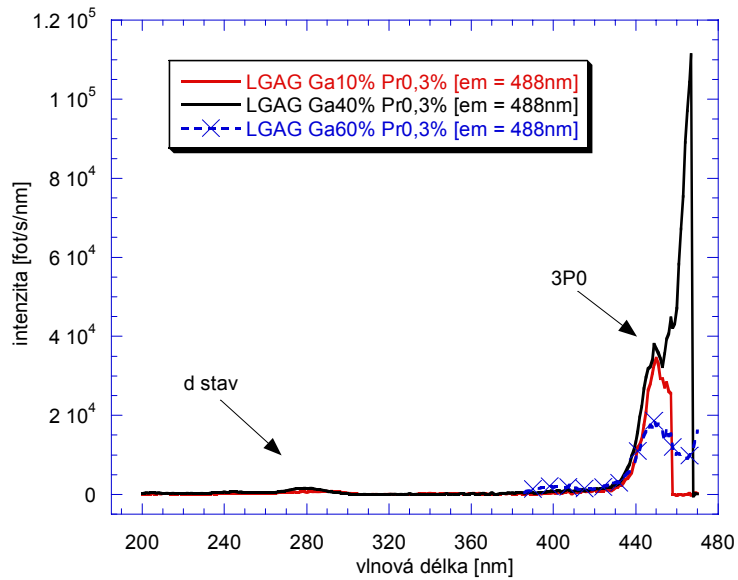


Graf č. 19: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrba 4, a) [ex=280nm], b) [ex=240nm]



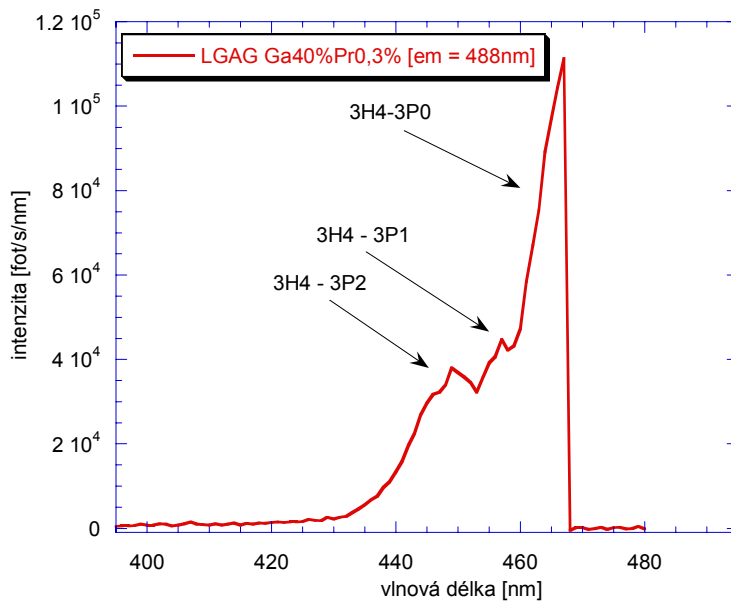
Graf č. 20: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrba 4, a) [ex=280nm] 45°, b) [ex=240nm] 45°

Na grafech č. 21-23 jsou vykreslena excitační spektra LGAG dotovaná ionty Pr a odlišnými procenty příměsi Ga. Spektra byla měřena při excitaci na vlnové délce v oblasti 488nm a 611nm. $5d$ stavy byly potlačeny a výrazná maxima se objevila v $4f$ stavech. $4f$ - $4f$ přechody nezávisle na koncentraci Ga.

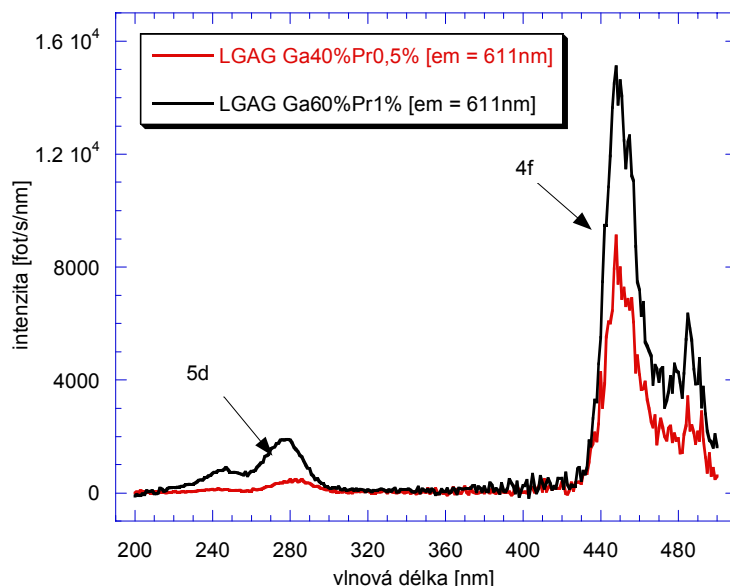


Graf č. 21: Exitační spektra
 a) LGAG Ga10% Pr0,3% [ex = 488nm]
 b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 488nm]
 c) LGAG Ga60% Pr0,3% [ex = 488nm]

Detail excitačního spektra LGAG Ga40%Pr0,3% při emisi 488nm znázorňuje jednotlivé hladiny 3P_x (graf č.22)

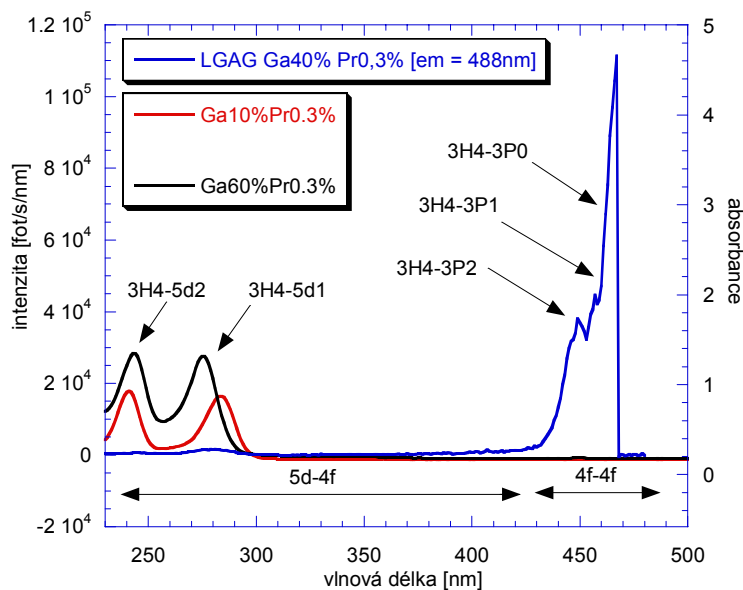


Graf č. 22: Exitační spektrum LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 488nm]



Graf č. 23: Excitační spektra
 a) LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 611nm]
 b) LGAG Ga60% Pr1 % [ex = 611nm]

Nebylo možno poukázat na korelaci absorpčního a excitačního spektra v oblasti 440-480nm, jelikož námi získaná data absorpce v oblasti 440-480nm neobsahovala výrazné maximum (graf č. 24).



Graf č. 24: Srovnání excitačního spektra a absorpčních spekter
 a) LGAG Ga40% Pr0,3% [em = 488nm]
 b) absorpce LGAG Ga10% Pr0,3 %
 c) absorpce LGAG Ga60% Pr0,3 %

Pro přechody z hladin $3P_0$ a $1D_2$ jsme Stokesův posun nevyhodnocovali, protože byl velmi malý, tj. na naší aparatuře bylo problematické ho změřit z důvodů rozptýleného světla při blízké excitační a emisní vlnové délce.

6.3. Kinetika dosvitu při RT (fotoluminiscence)

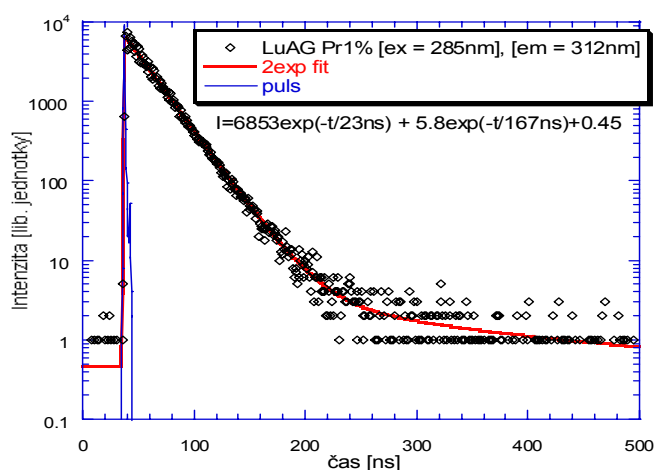
Veškerá měření fotoluminiscenčního dosvitu v této kapitole byla provedena při pokojové teplotě. Byly změřeny fotoluminiscenční dosvity krystalů LuAG:Pr1%, LGAG Ga10% Pr1%, Ga40% Pr0,5%, Ga60%Pr1%, Ga10%Pr0,3%, Ga60% Pr0,3% (grafy č. 25-30). Naměřená data byla proložena dvěma, v některých případech třemi exponenciálami. Výsledky byly získány při vlnových délkách excitace pohybující se v rozmezí 275-285nm a rozdílných vlnových délkách emise.

6.3.1. 5d-4f kinetika dosvitu

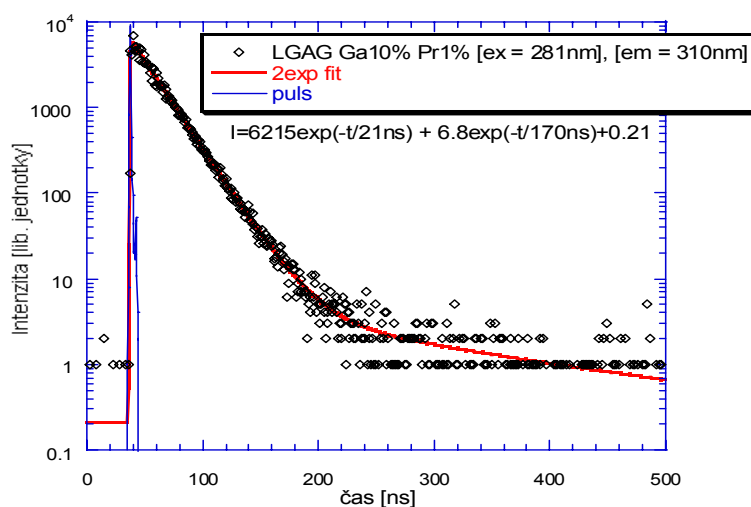
Vzorky byly měřeny při emisní vlnové délce v rozsahu 310-360nm, abychom viděli charakteristické doby života fotoluminiscenčního dosvitu v oblasti 5d-4f. Ve všech případech jsme dostali dominantní dobu života ~20ns. Se zvyšující se koncentrací příměsi Ga se charakteristická doba života snižovala a fotoluminiscenční dosvit se zrychloval. Tento trend platil pro obě skupiny vzorků. Hodnoty dominantních dob života byly shrnuty do tab. č.6.1.

Nejvyšší fotoluminiscenční dosvit jsme dostali pro vzorek LuAG: Pr1% ~23ns a nejnižší pro monokrystal LGAG Ga60% Pr0,3% ~15,8ns.

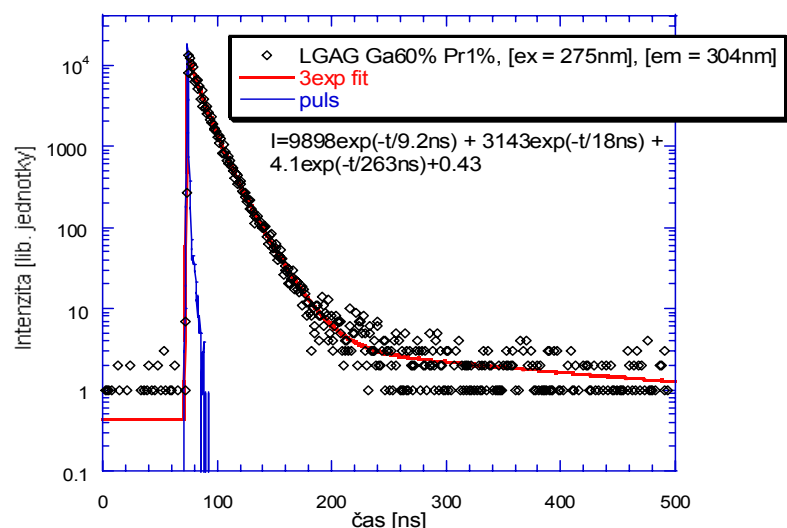
Příklady fotoluminiscenčních dosvitů vzorků LuAg: Pr1%, LGAG: Ga10% Pr1% a LGAG: Ga60% Pr1% byly zobrazeny na grafech č. 25-27.



Graf č. 25: Fotoluminiscenční dosvit LuAG Pr1%, [ex = 285nm], [em = 312nm]

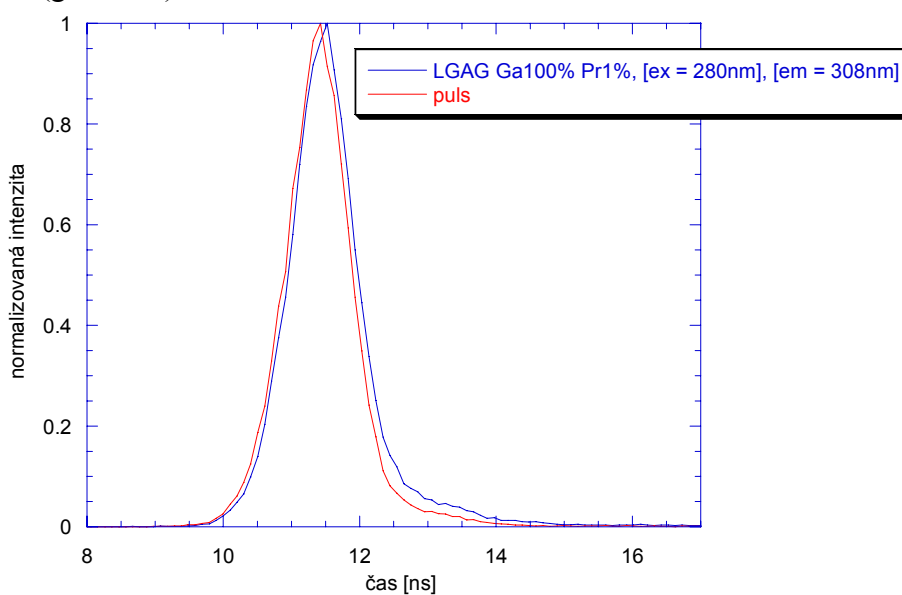


Graf č. 26: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga10% Pr1%, [ex = 281nm], [em = 310nm]



Graf č. 27: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga60% Pr1%, [ex = 275nm], [em = 304nm]

U krystalu LGAG Ga100% Pr1% nebylo možné získat exponenciální aproximaci fotoluminiscenčního dosvitu z důvodu příliš nízké intenzity rychlého dosvitu, který se prakticky shoduje s pulsem použité vodíkové výbojky, který byl měřen při emisi 400nm a excitaci 400nm. (graf č.28)



Graf č. 28: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga100% Pr1%, [ex = 280nm], [em = 308nm]

Krystal	Excitace (nm)	Emise (nm)	Doby života(ns)/intenzita
LuAG	285	312	23 / 6858
Ga10%Pr1%	281	310	21 / 6215
Ga40%Pr0,5%	278	306	20 / 3697
Ga60%Pr1%	275	304	18 / 3145
Ga10%Pr0,3%	283	310	20 / 6795
Ga40%Pr0,3%	279	305	17,5 / 13777
Ga60%Pr0,3%	275	359	15,8 / 5973

Tab. 6.1: Hodnoty hlavní doby života fotoluminiscenčního dosvitu (5d-4f) krystalů LuAG:Pr, LGAG:Pr

6.3.2. 4f-4f kinetika dosvitu

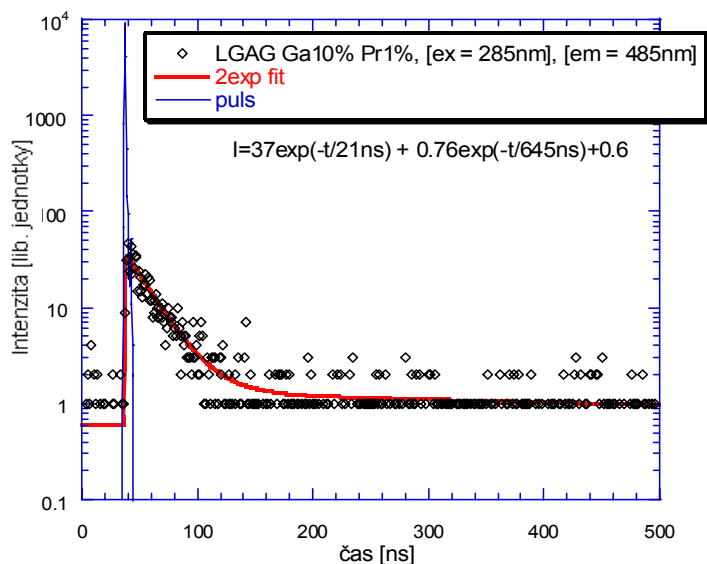
Vzorky byly měřeny při emisní vlnové délce v rozsahu 484-488nm, abychom viděli charakteristické doby života fotoluminiscenčního dosvitu v oblasti 4f-4f. Dominantní doba života se pohybovala od 20-36ns. Se zvyšující se koncentrací příměsi Ga se charakteristická doba života zvyšovala a fotoluminiscenční dosvit se zpomaloval. Tento trend platil pro oba soubory vzorků. Hodnoty dominantních dob života byly shrnuty do tab. č.6.2.

Nejnižší fotoluminiscenční dosvit jsme dostali pro vzorek LGAG: Ga10% Pr1% ~21ns a nejvyšší pro monokrystal LGAG Ga40% Pr0,3% ~36ns.

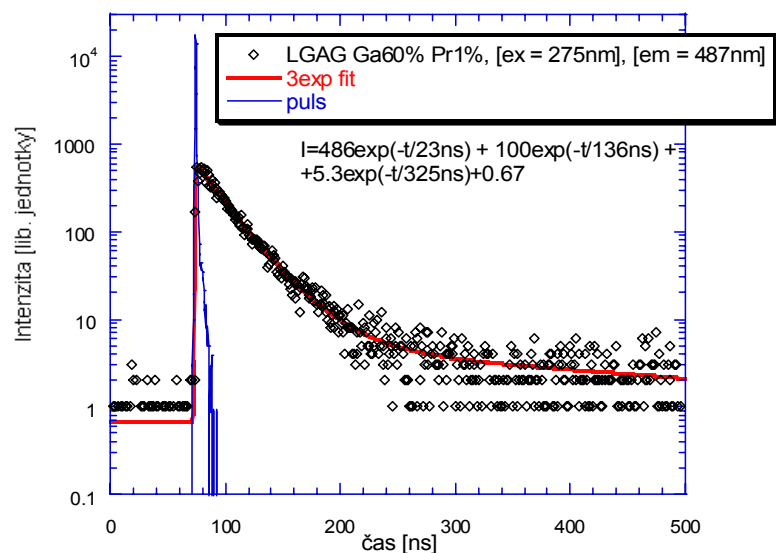
Všimli jsme si, že v případě měření vzorku LGAG Ga40% Pr1% a LGAG Ga 60% Pr1% pro emise 488 a 484nm jsme získali nečekané doby života ~36ns, ale vzhledem k energetickému rozdílu šlo o přechod z $5d^1$ do multiplexu termu 3F, 1G. Ve stavu 3F, 1G platí jiný maticový element.

Srovnáme-li fotoluminiscenční dosvity vzorků Ga40%Pr0,3% a Ga60%Pr1% měřených při stejné excitaci (v našem případě 275nm) zjistili jsme, že se v našem měření fotoluminiscenčního dosvitu se u vzorků s koncentrací Pr1% objevilo koncentrační zhášení. U koncentrace 0,3%Pr mohou být dobře izolovaná centra a od koncentrace 1%Pr je možný výskyt začátku koncentračního zhášení. Energie z jednoho excitačního iontu Pr může přeskočit na druhý excitovaný iont. Energie začne migrovat přes další ionty a ztrácí se. Z této příčiny se doba života začíná zkracovat. Zkracuje-li se doba života s rostoucí koncentrací Pr, dochází k procesu koncentračního zhášení.

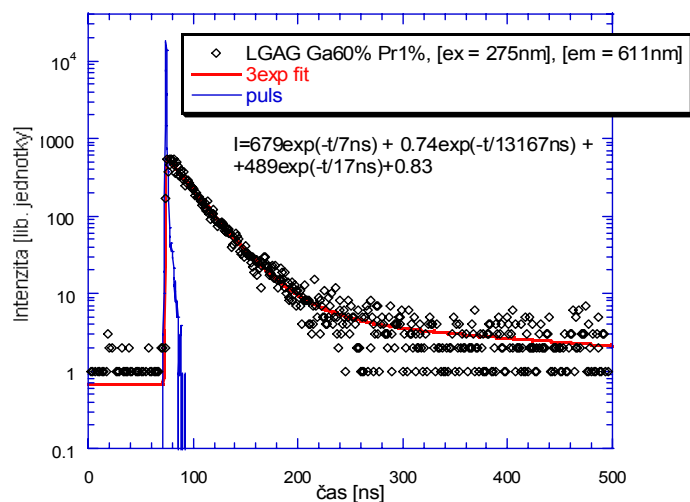
Příklady fotoluminiscenčních dosvitů vzorků LGAG: Ga10% Pr1% a LGAG: Ga60% Pr1% byly zobrazeny na grafech č. 29-31.



Graf č. 29: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga10% Pr1%, [ex = 285nm], [em = 485nm]



Graf č. 30: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga60% Pr1%, [ex = 275nm], [em = 487nm]

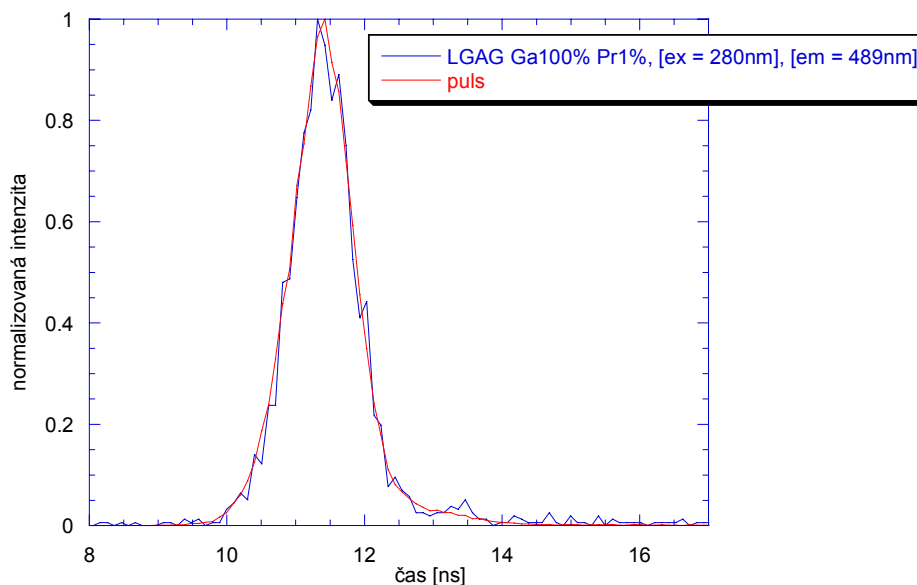


Graf č. 31: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga60% Pr1%, [ex = 275nm], [em = 611nm]

Krystal	Excitace (nm)	Emise (nm)	Doby života(ns)/intenzita
Ga10%Pr1%	285	485	21 / 37
Ga40%Pr0,5%	280	485	21 / 19
Ga60%Pr1%	275	487	23 / 486
Ga10%Pr0,3%	283	488	22 / 598
Ga40%Pr0,3%	275	488	36 / 763
Ga60%Pr0,3%	275	484	35 / 2777

Tab. 6.2: Hodnoty hlavní doby života fotoluminiscenčního dosvitu (4f-4f) krystalů LuAG:Pr, LGAG:Pr

U krystalu LGAG Ga100% Pr1% nebylo možné získat exponenciální aproximaci fotoluminiscenčního dosvitu z důvodu příliš nízké intenzity rychlého dosvitu, který se prakticky shoduje s pulsem použité vodíkové výbojky, který byl měřen při emisi 400nm a excitaci 400nm. (graf č.32).

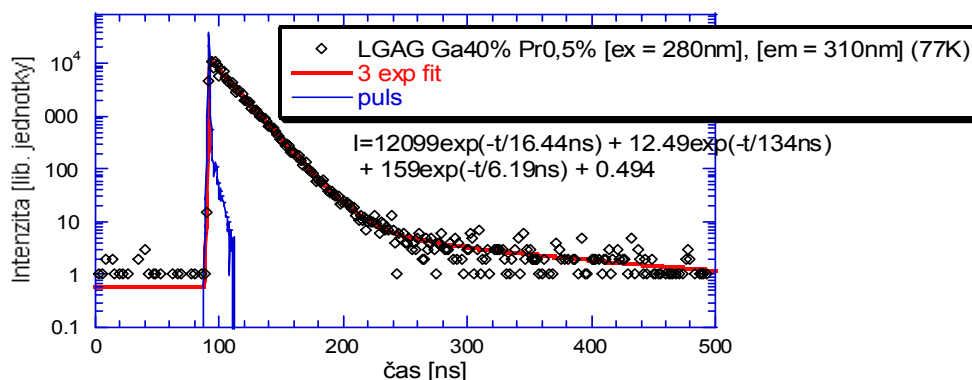


Graf č. 32: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga100% Pr1%, [ex = 280nm], [em = 489nm]

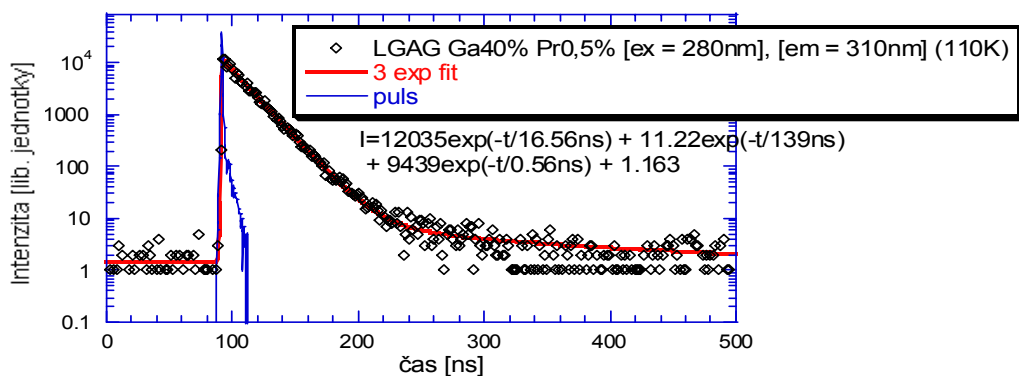
6.4. Teplotní závislost intenzity a dob života luminiscence

Pro získání teplotních závislostí intenzit a dob života se tyto charakteristiky měřily opakovaně při různých teplotách. Vzorek byl umístěn v kryostatu firmy Oxford Instrument, který jsme předem vyčerpali na potřebné vakuum. Pak jsme ho ochladili na teplotu kapalného dusíku 83K a při postupném ohřívání jsme změřili dosvity až do teploty 456K. V našem případě jsme postupovali po 30K.

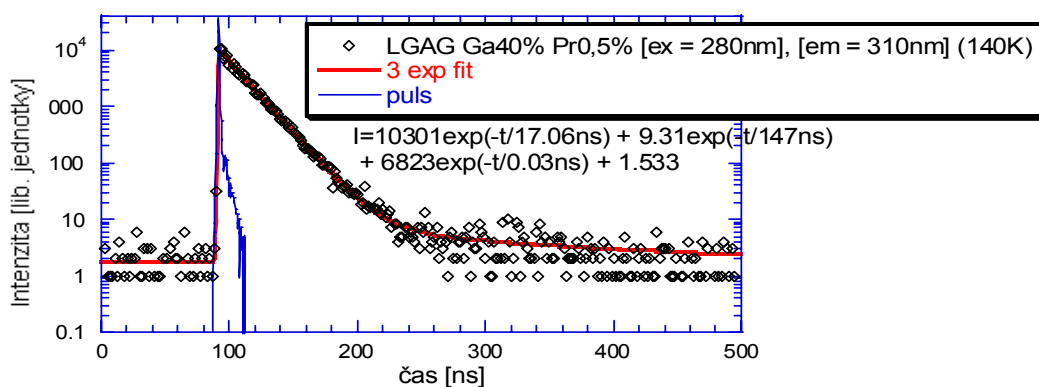
Výsledky teplotní závislosti dosvitu pro monokrystal LGAG Ga40% Pr0,5% v rozmezí teplot 83K – 336K byly znázorněny na grafech č.33-40. Se vzrůstající teplotou se doby života mírně prodlužovaly (viz. tab. 6.3). Výsledky dosvitů byly fitovány pomocí dvou nebo tří exponenciál, jejichž rovnice byla zaznamenána do grafu ve tvaru $I = a \exp(-t/x \text{ ns}) + b \exp(-t/y \text{ ns}) + c$, kde a, b udávají amplitudy, c informuje o pozadí a x, y popisuje hodnoty dob života.



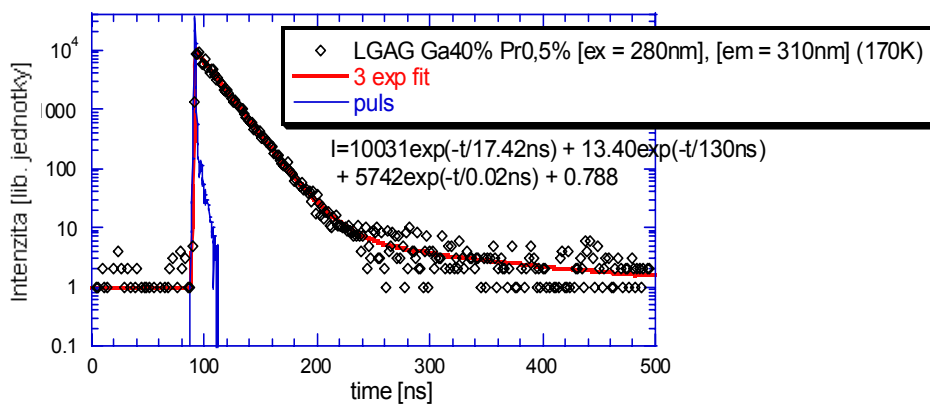
Graf č. 33: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (77K)



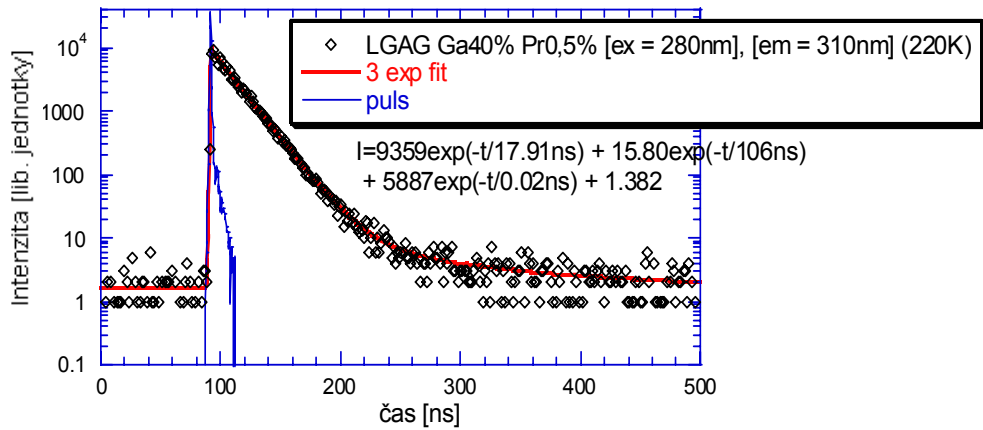
Graf č. 34: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (110K)



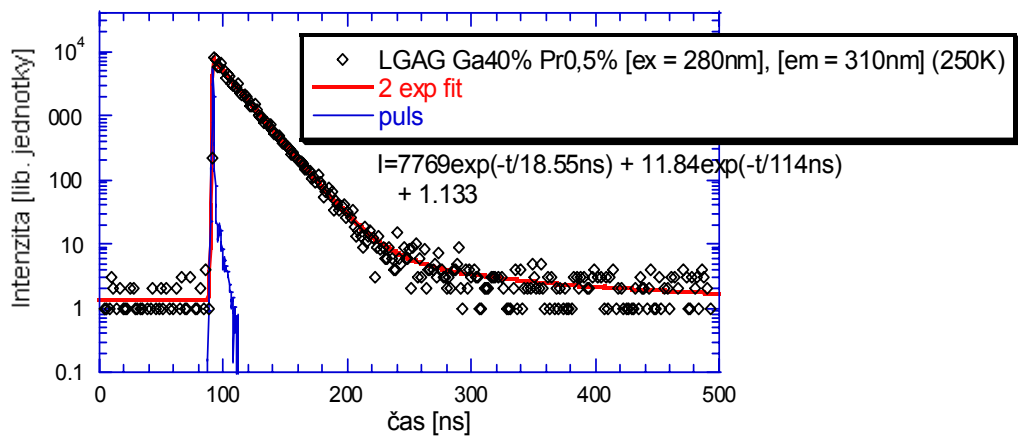
Graf č. 35: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (140K)



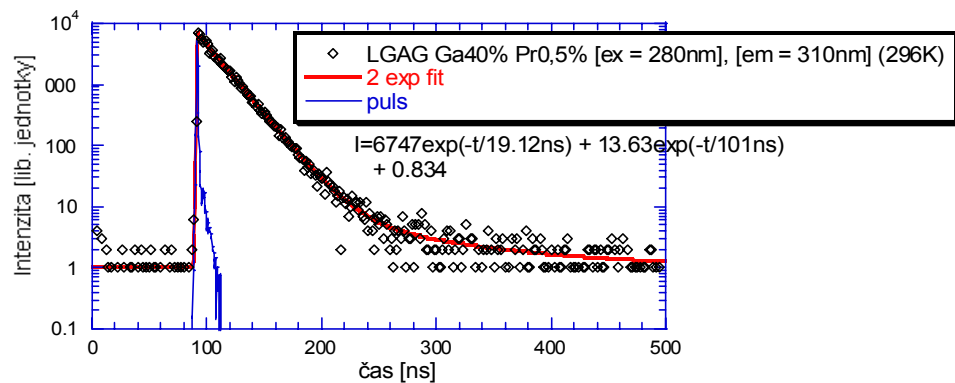
Graf č. 36: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (170K)



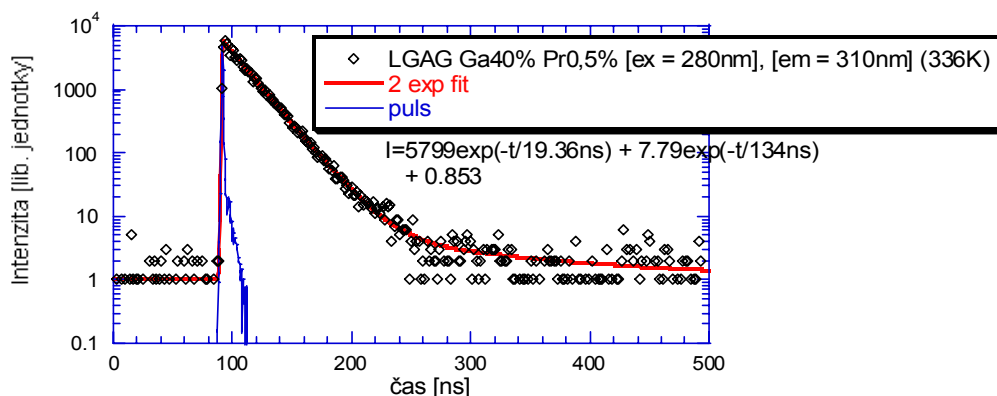
Graf č. 37: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (220K)



Graf č. 38: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (250K)

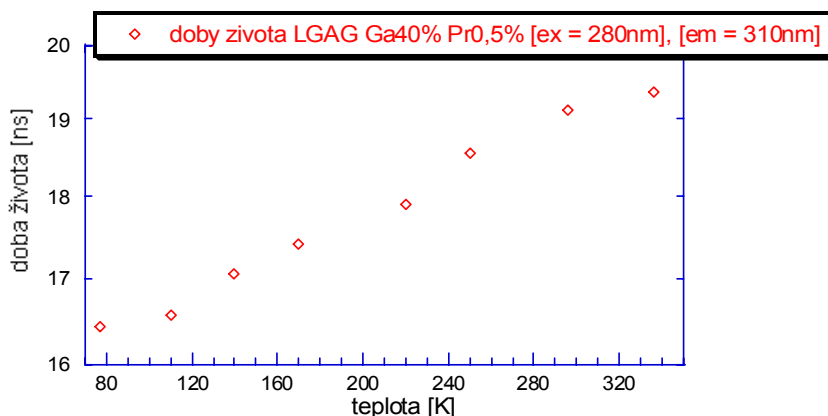


Graf č. 39: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (296K)



Graf č. 40: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (336K)

Teplotní závislost dob života LGAG: Ga40% Pr0,5% v rozmezí teplot 77K-336K (graf č.41) byla získána z grafů č.33-40 exponenciální aproximací naměřených dat hlavních dob života, pro všechny měřené teploty, v závislosti na teplotě, při které byla hodnota získána (tab. 6.3). Teplotní závislost doby života emise s rostoucí teplotou pomalu stoupá v rozmezí 3ns.

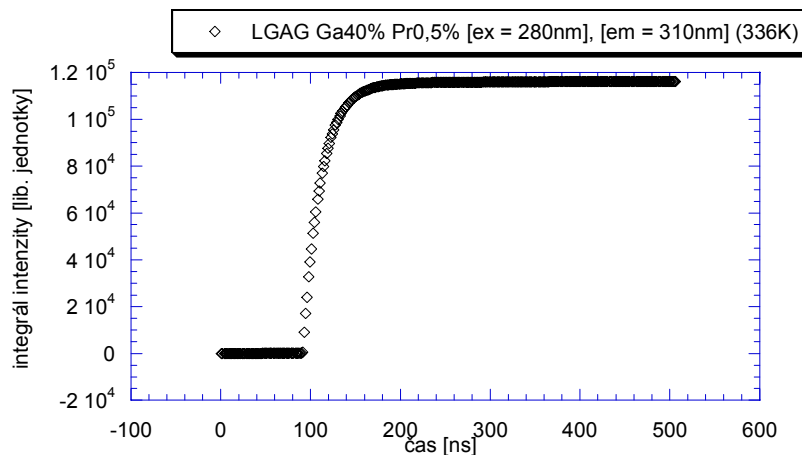


Graf č. 41: Teplotní závislost dob života LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm], (osa y roztažená)

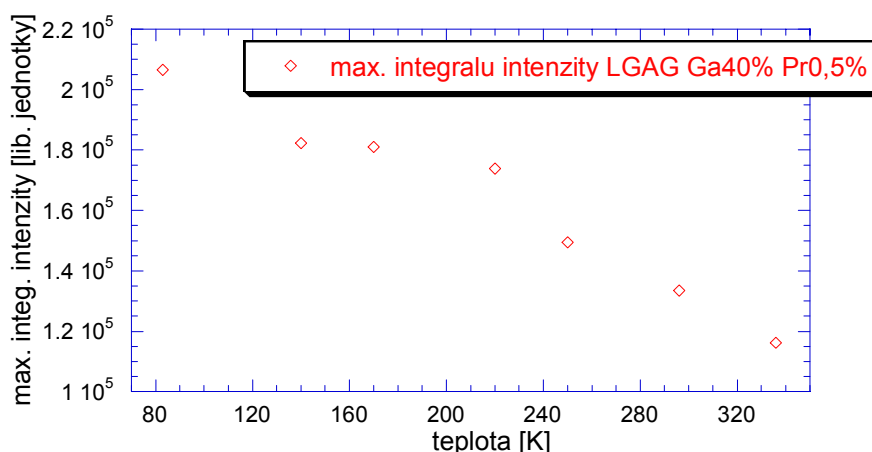
Krystal	LGAG Ga40% Pr0,5%	LGAG Ga20% Pr1%
Doby života(ns)/teplota(K)	16,44/83	17,68/83
	16,56/110	17,99/110
	17,06/140	18,42/140
	17,42/170	18,81/170
	17,91/220	19,25/220
	18,55/250	19,96/250
	19,12/296	20,73/296
	19,36/330	21,30/336
		21,9/376
		21,9/416
		21,5/456

Tab. 6.3: Charakteristické doby života dosvitu pro teplotní závislost LGAG Ga40% Pr0,5% a LGAG Ga20% Pr1%

Teplotní závislost maxim intenzit emise LGAG: Ga40% Pr0,5% v rozmezí teplot 77K-336K (graf č.43) byla získána postupnou integrací jednotlivých křivek dosvitů pro různé hodnoty teplot (ukázka graf č. 42).



Graf č. 42: Integrál intenzity křivky dosvitu LGAG Ga40% Pr0,5% pro 336K

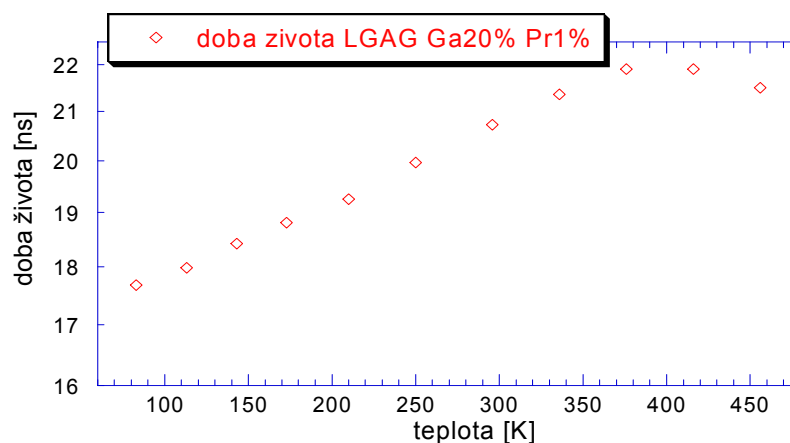


Graf č. 43: Teplotní závislost maxim intenzit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm]

Teplotní závislost maxim intenzit s rostoucí teplotou mírně klesá v rozmezí 1 lib. jednotky.

Porovnáváme-li teplotní průběhy intenzit a dob života je patrné, že doby života ukazují zhášení nad 376K, ale intenzita se začíná zhášet výrazně již pod pokojovou teplotou. To lze vysvětlit pouze za předpokladu teplotně závislých počátečních populací relaxovaných excitovaných stavů, tj. je pravděpodobná ionizace excitovaného Pr^{3+} centra ještě z nerelaxovaného excitovaného stavu.

Teplotní závislost doby života emise LGAG Pr1%Ga20% (graf č. 44) s rostoucí teplotou do cca 376K pomalu stoupá v rozsahu 4ns a od této hodnoty se doby života vzorku začínají zhášet.

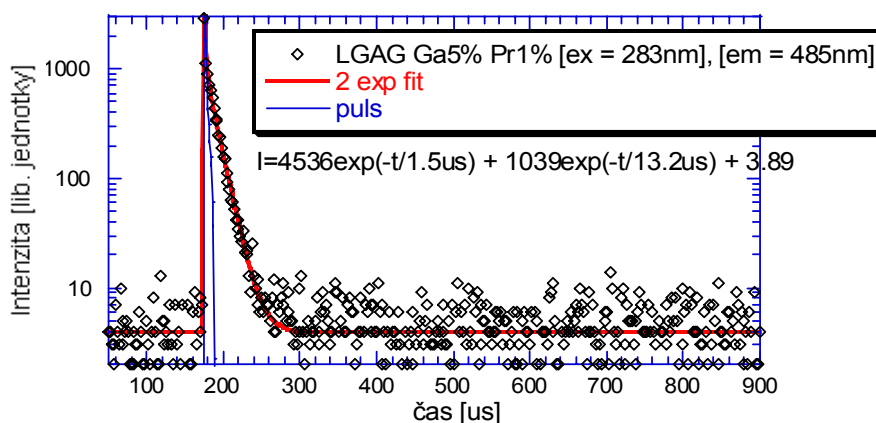


Graf č. 44: Teplotní závislost dob života LGAG Ga20% Pr1% [ex = 280nm], [em = 310nm], (osa y roztažená)

Teplotní závislost intenzit monokrystalu LGAG Ga20%Pr1% vykazovala kvalitativně stejné výsledky.

V následující části jsou uvedeny grafy μ -sekundového dosvitu LGAG Ga5%Pr1%, LGAG Ga40% Pr0.5%, Ga20% Pr1%, z kterých byly zjištěny potřebné doby života pro určení přechodů emisních a excitačních spekter, která jsou popsána v kapitole 6.6.2.

Luminiscence 5d-4f je rychlá. Zkoumali jsme při excitaci 283nm, zda se neobjeví v dobách života krátká komponenta. Dosvit LGAG Ga5% Pr1% měřený při excitaci 283nm obsahoval 13 μ s komponentu (graf č.45).



Graf č. 45: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 283nm], [em = 485nm]

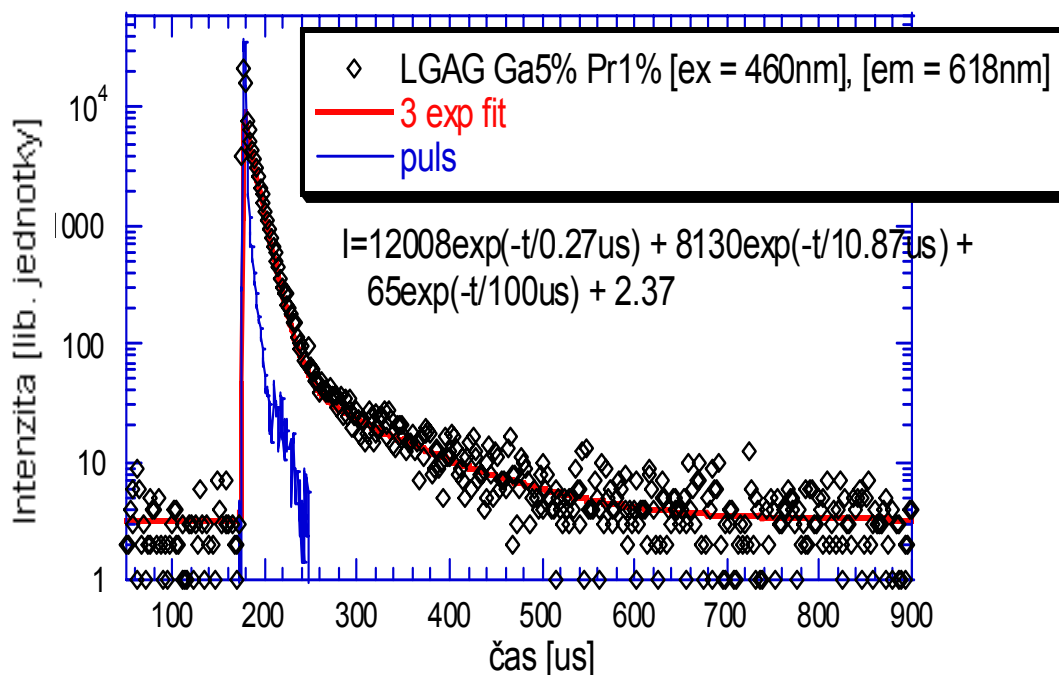
Udělalí jsme přehled měření 4f-4f přechodů všech pásů.

a) LGAG Ga5%Pr1%

Charakteristická doba dosvitu ze stavu $1D_2$ pro excitaci 582nm a 609nm byla $\tau = 200\mu s$. Doba dosvitu pro excitaci 460nm ze stavu $3P_0$ do $3H_4$, $3H_5$ byla $\tau = 12\mu s$.

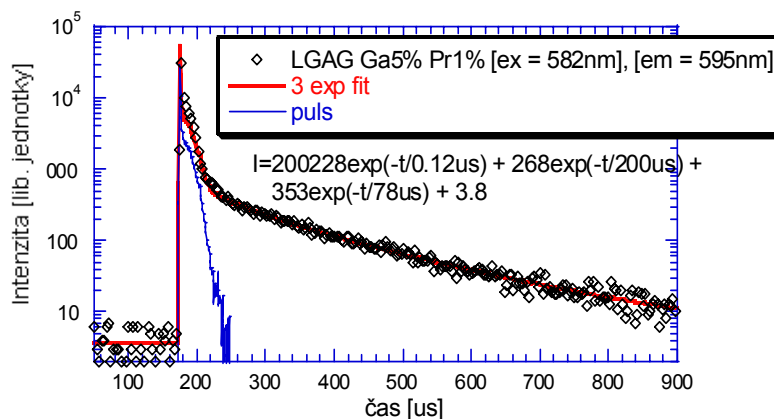
U dosvitu LGAG Ga5% Pr1% při excitaci 460nm a emisi 618nm vyšla dominantní komponenta $\sim 11\mu s$ a lze to interpretovat jako dosvit z hladiny $3P_0$ (graf č. 46). Pro doby života při excitační vlnové délce 460nm a pro emisi 485nm, 505nm, 535nm, 565nm, 611nm a 618nm byly shrnuty do tabulky č. 6.4. Srovnatelná doba života byla pozorována při excitaci 485nm a emisi 485nm ($\sim 19\mu s$).

Výsledek u 310nm vzorku LGAG Ga5% Pr1% při excitaci 460nm vypadal na upkonverzi, která se vyskytuje při vyšších koncentracích Pr, ale je možné, že začíná fungovat už od ~1%. Při upkonverzi budíme do stavu $3P_2$, energie se zrelaxuje do stavu $3P_0 \sim 21000\text{cm}^{-1}$. Doba života je relativně dlouhá. Během doby, kdy je na iontu Pr^{3+} tento stav $3P_0$ obsazen excitovaným elektronem, excituje se další Pr^{3+} poblíž a elektron skončí také ve stavu $3P_0$. Na dvojnásobku energie přechodu $3P_0-3H_4$ ($\sim 42000\text{cm}^{-1}$) je téměř přesně vrchol absorpce přechodu $3H_4-5d_2$. To je příčina nezářivého přenosu energie z jednoho $3P_0$ stavu na druhý iont (proto musí být ionty blízko sebe), tím se elektron ve druhém kroku vybudí ze stavu $3P_0$ do stavu $5d_2$, odkud zrelaxuje do $5d_1$ a svítí v pásu 310nm.

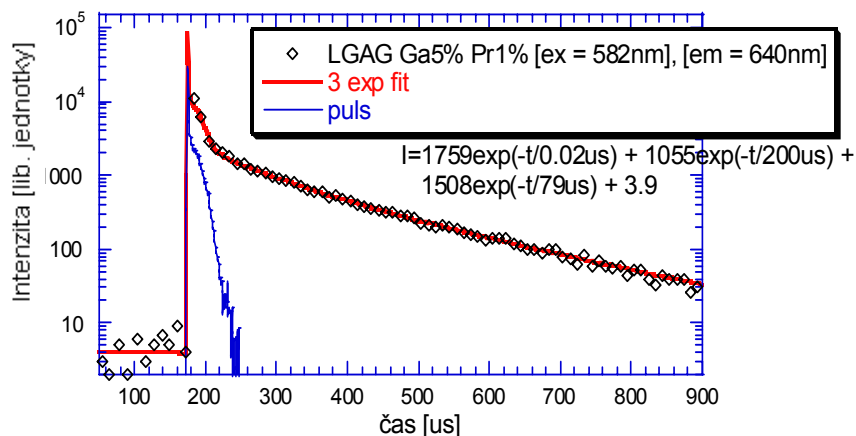


Graf č. 46: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 460nm], [em = 618nm]

Excitace na vlnové délce 582nm a emisi 595nm měla dvě charakteristické doby života $78\mu\text{s}$ a $200\mu\text{s}$ (graf č.47). Při excitaci na vlnové délce 582nm a emisi na 595nm, 610nm, 620nm, 640nm a 663nm, se jedná o kinetiku z $1D_2$. Na všech těchto měřeních se potvrdily dvě charakteristické doby života pro přechod z $1D_2$ ($\sim 80\mu\text{s}$ a $\sim 200\mu\text{s}$) (tab. 6.4).

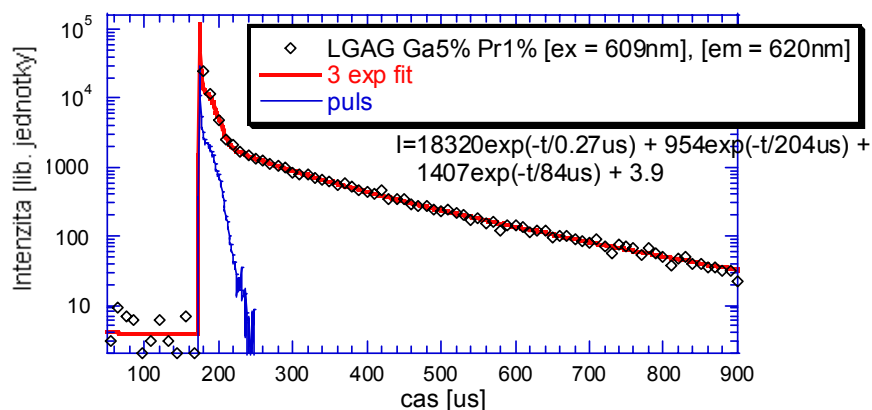


Graf č. 47: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 582nm], [em = 595nm]



Graf č. 48: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 582nm], [em = 640nm]

Excitace na vlnové délce 609nm odpovídající přechodu ze stavu $1D_2$ byla se svými dobami života srovnatelná s excitací při 582nm. Obě hlavní doby života byly charakteristické $\sim 80\mu s$ a $\sim 200\mu s$.



Graf č. 49: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 609nm], [em = 620nm]

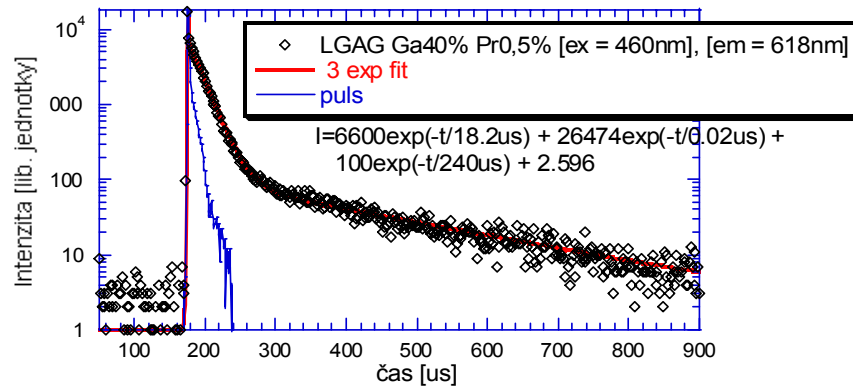
Excitace (nm)	Emise (nm)	Doby života(us)
283	485	13,2
460	485	12,7
460	505	10,1
460	535	10
460	565	10,8
460	611	12,5
460	618	12
485	485	19,5
582	595	780+ 200
582	610	68 + 191
582	620	79 + 205
582	640	79 + 200

609	620	84 + 204
609	640	68 + 192

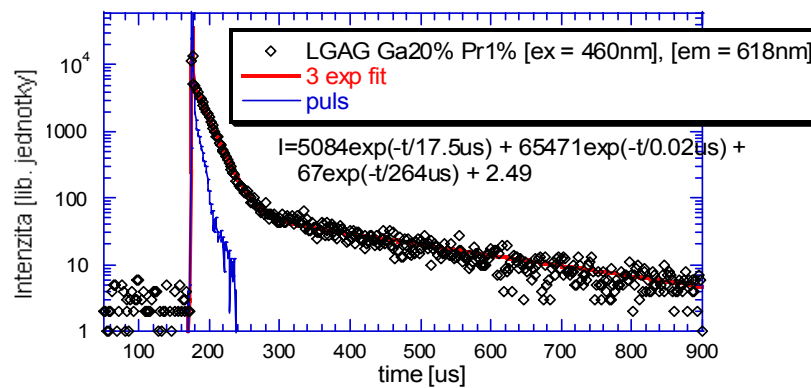
Tab. 6.4: Charakteristické doby života μ s-dosvitu LGAG Ga5% Pr1%

b) LGAG Ga40% Pr0.5%, Ga20% Pr1%

Z grafů č. 50, 51 lze usoudit, že měřený dosvit nezávisí na koncentraci Ga. Charakteristická doba u obou vzorku se vyskytovala u $\sim 18\mu$ s.

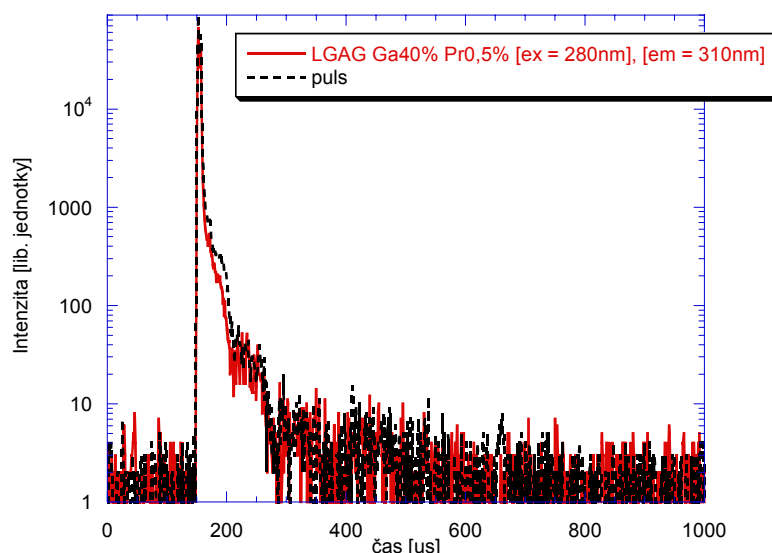


Graf č. 50: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 460nm], [em = 618nm]

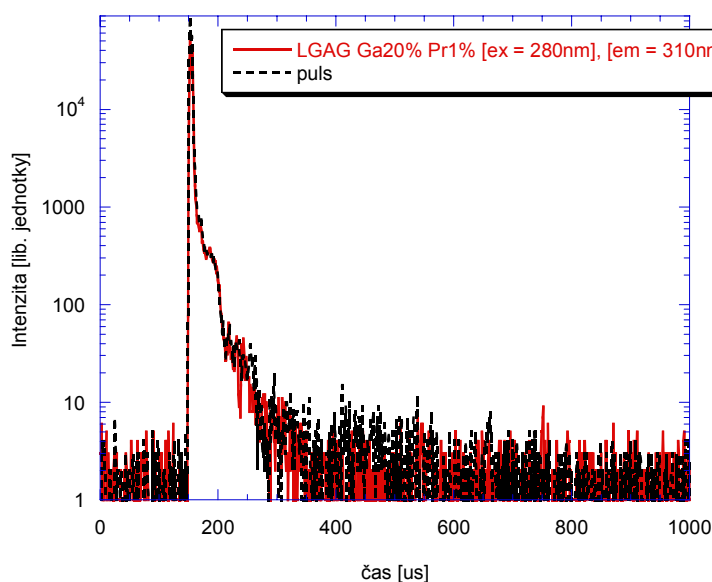


Graf č. 51: Dosvit LGAG Ga20% Pr1% [ex = 460nm], [em = 618nm]

U měření vzorků LGAG Ga40% Pr0,5% a LGAG Ga20% Pr1% [ex = 280nm], [em = 310nm] se nevyskytovala dlouhá komponenta (graf č.52, 53). Puls lampy byl shodný s naměřenými výsledky. Při měření byla zjištěna krátká odezva materiálu. Tímto měřením jsme testovali eventuálně ionizaci excitovaného centra z hladiny $5d^1$.



Graf č. 52: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm]



Graf č. 53: Dosvit LGAG Ga20% Pr1% [ex = 280nm], [em = 310nm]

6.5. Radioluminiscence a scintilační dosvit (teplotní závislost normalizovaná, absolutní)

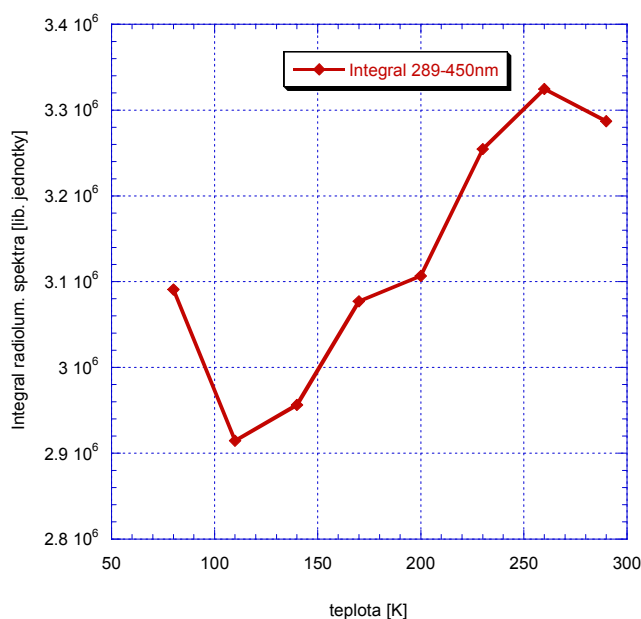
Radioluminiscenční měření bylo provedeno tak, že se vzorek ozářil rentgenem a tím bylo vytvořeno mnoho volných elektronů a děr. Elektrony dopadly do všech možných pastí. Radioluminiscence souvisí s celkovou scintilační odezvou a je reakcí na dopad vysokoenergetických částic.

V této práci byly uvedeny dva vzorky LGAG:Pr, LuAG:Pr a na nich bylo provedeno porovnání radioluminiscence LGAG:Pr LuAG.

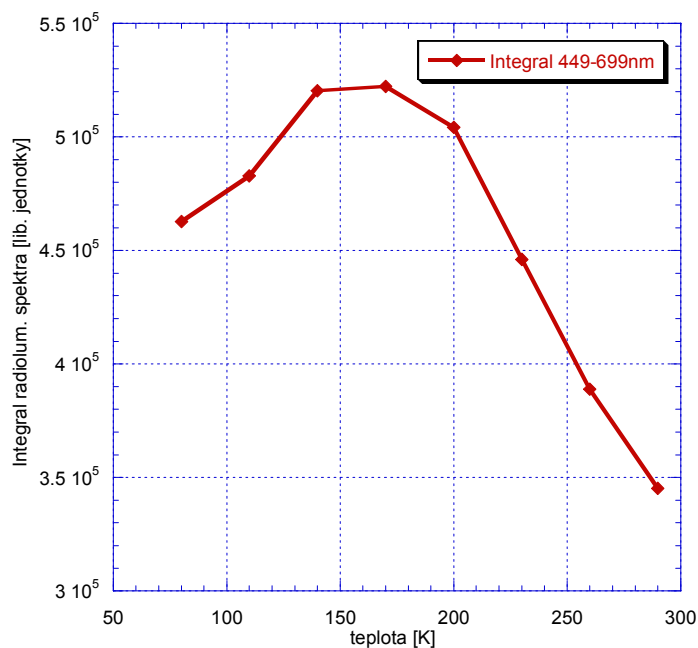
Pro krystal LGAG Ga5% Pr1% jsou v této podkapitole uvedeny integrální teplotní závislosti radioluminiscence pro jednotlivé rozsahy vlnových délek, které jsou integrovány spolu s grafy celkové spektrální teplotní závislosti, radioluminiscenční absolutní a normované teplotní závislosti (pro všechny měřené teploty, i pro srovnání teploty kapalného dusíku s pokojovou teplotou). Odpovídají tomu grafy č.54-63. Pro vzorek LuAG:Pr1% jsou zde vykresleny jen grafy celkové spektrální teplotní závislosti pro teplotu kapalného dusíku a pokojovou teplotou, viz. grafy č.58, 60.

Spektra byla integrována v oblasti odlišných vlnových délek z důvodu získání charakterů ultrafialové (289-450nm) a viditelné (449-699nm) luminiscence (graf č.54, 55). Pro přehled luminiscence v oblasti od ultrafialové do viditelné byl spočten integrál 200-700nm (graf č.56).

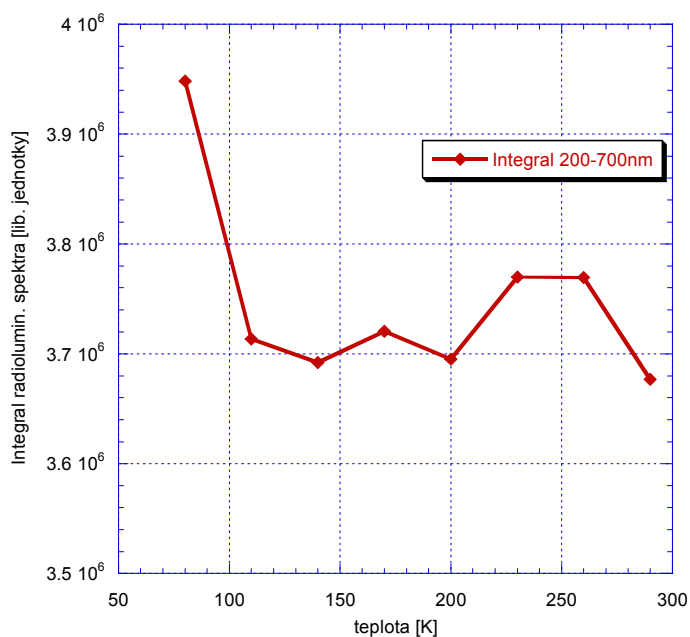
Z integrálů vyplývá, že intrinsická luminiscence s rostoucí teplotou vymizí. Energie pohlcená v mříži se lépe dopraví na centra Pr^{3+} . Přenos iontu Pr^{3+} se stává účinnější při vyšší teplotě. S rostoucí teplotou klesá relativní podíl 4f-4f luminiscence iontu Pr^{3+} (449-699nm), zatímco intenzita rychlé luminiscence 5d-4f (289-450nm) má s rostoucí teplotou konstantní charakter (graf č.57).



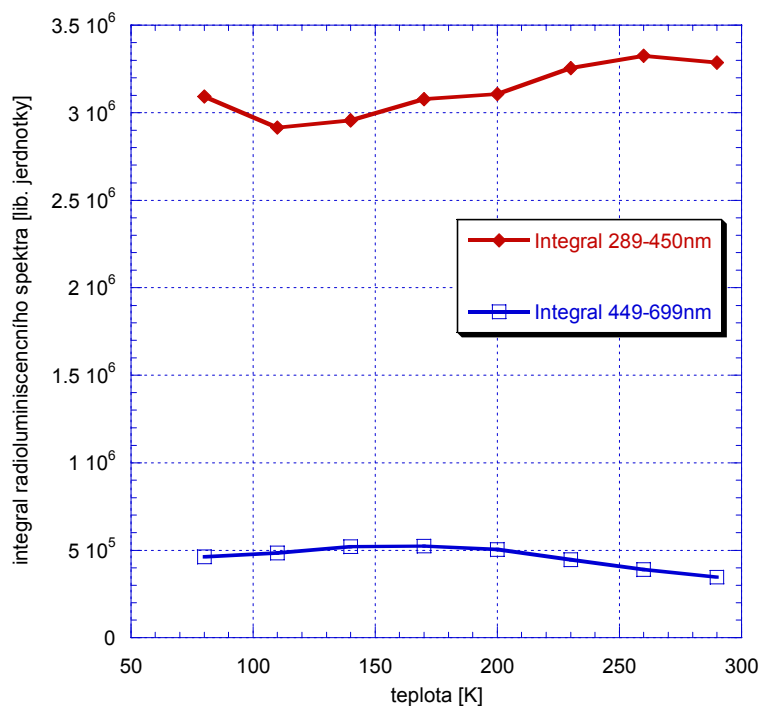
Graf č.54: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% (integrál 289-450nm) (osa y roztážená)



Graf č.55: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% (integrál 449-699nm) (osa y roztážená)



Graf č.56: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% (integrál 200-700nm) (osa y roztážená)

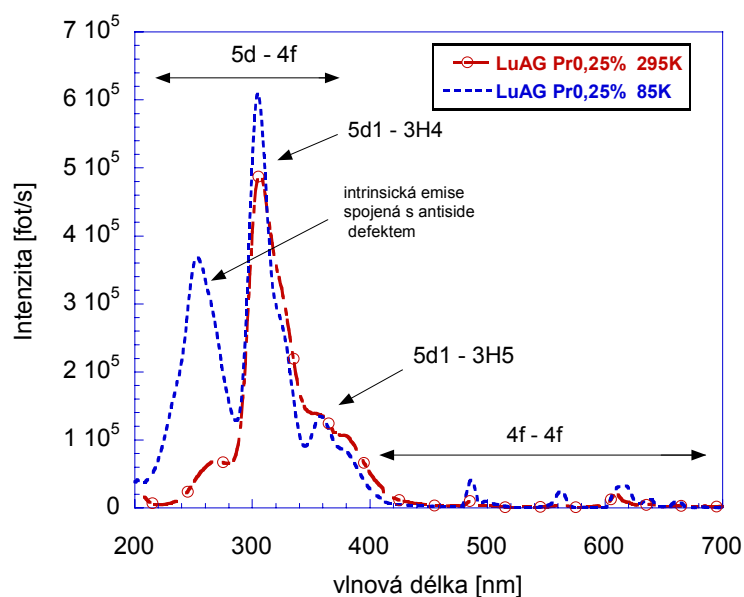


Graf č.57: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% a) 289-450nm, b) 449-699nm

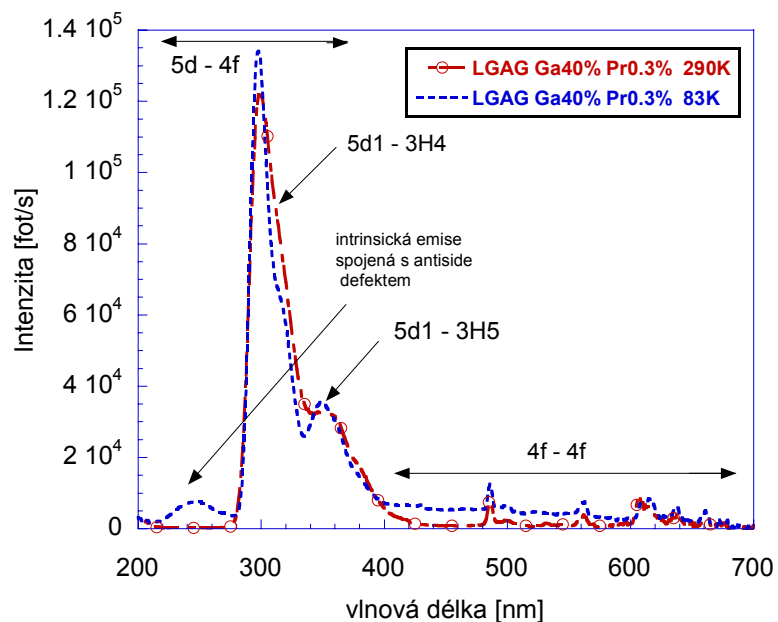
V grafech č. 58, 59 byly vyznačeny přechody u monokrystalů LGAG Ga40% Pr0,3% a LuAG: Pr0,25%. Tytéž přechody platili i pro ostatní měřené vzorky s odlišnou koncentrací Ga. Je zřejmé, že se u radioluminiscenčního spektra LuAG při teplotě 83K objevil intenzivní pík u 245nm, který při stejném měření při pokojové teplotě není tak výrazný. Tento pík je způsoben intrinsickou emisí spojenou s antisite defektem. To je příčinou, proč je ve vzorcích obsahující příměs Ga podstatně nižší intenzita antisite defektu související s emisí při každé teplotě (graf č.58).

Radioluminiscenční spektrum vzorku s příměsí Ga obsahovalo také pík způsobený intrinsickou emisí, ale s nižší intenzitou než jaká byla získána u monokrystalu LuAG.

Maximum způsobené intrinsickou luminiscencí opět klesalo se zvyšující se teplotou měření (graf č.59).

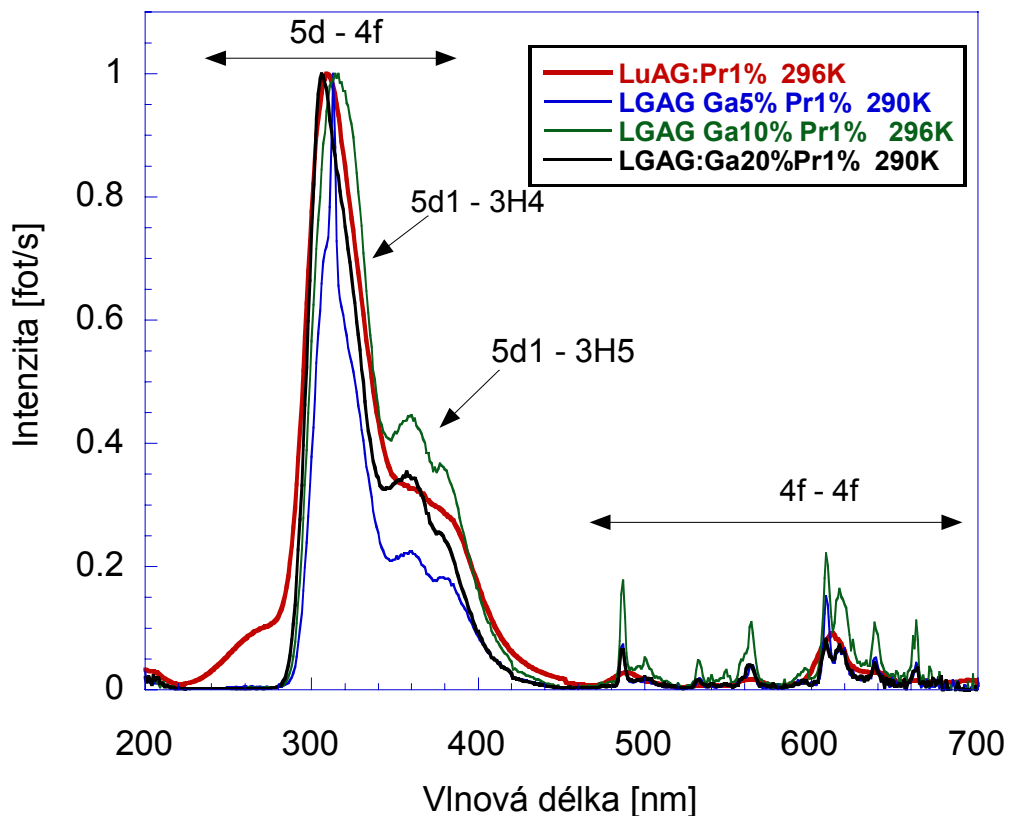


Graf č. 58: Radioluminiscenční spektrum LuAG Pr0,25% pro teploty 295K a 85K (absolutní)



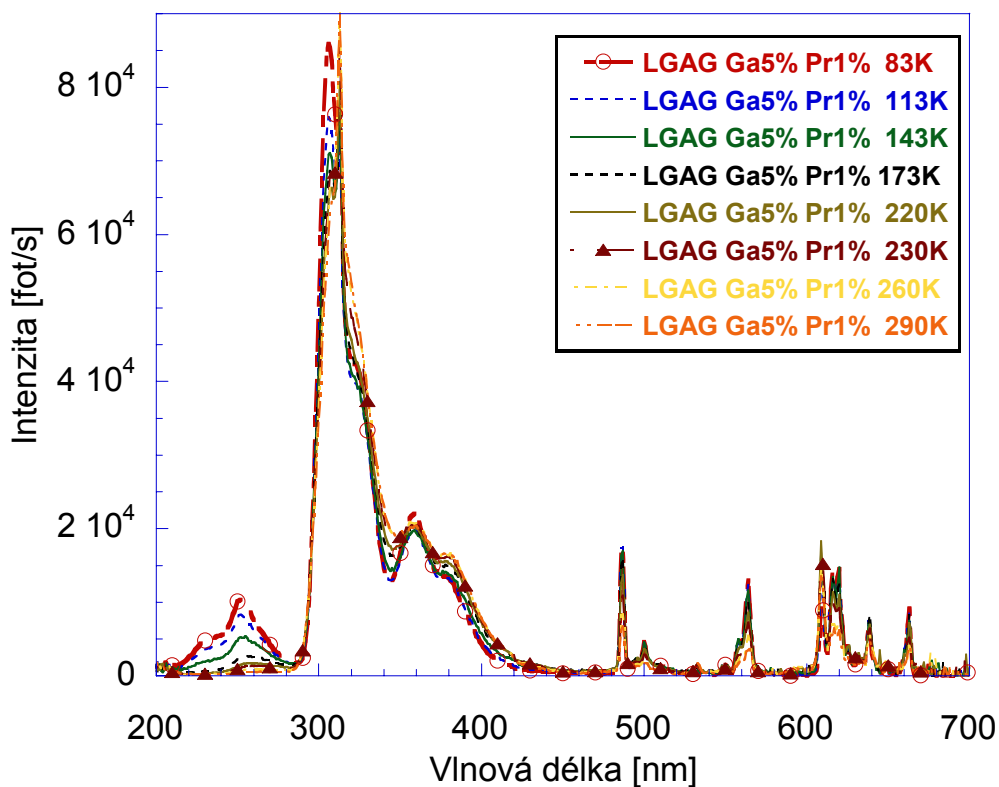
Graf č. 59: Radioluminiscenční spektrum LGAG - Ga40% Pr0,3% pro teploty 290K a 83K (absolutní)

Srovnání radioluminiscenčních spekter čistého LuAG:Pr a série vzorků LGAG s odlišnou koncentrací Ga ukázalo, že intenzita d-f čar iontu Pr^{3+} s rostoucí koncentrací Ga klesá, intenzita f-f čar vzrůstá, za což nejspíše může odlišný mechanismus populace f-f hladin a změna interakce $5d^1$ hladiny s okolím. U spektra pro vzorek bez Ga si lze povšimnout méně intenzivního pásu u asi 270nm, který souvisí s emisí centra vznikajícího kolem antisite defektu. Pás 260-270nm v radioluminiscenci (který může odpovídat luminiscenci buď excitonu zachyceného na antisite defektu nebo rekombinaci e^- s dírou zachycenou na antisite defektu) úplně vymizí i při malých koncentracích Ga při pokojové teplotě. Gallium pravděpodobně podporuje zhašení této luminiscence spojené s antisite defekty (graf č.60).

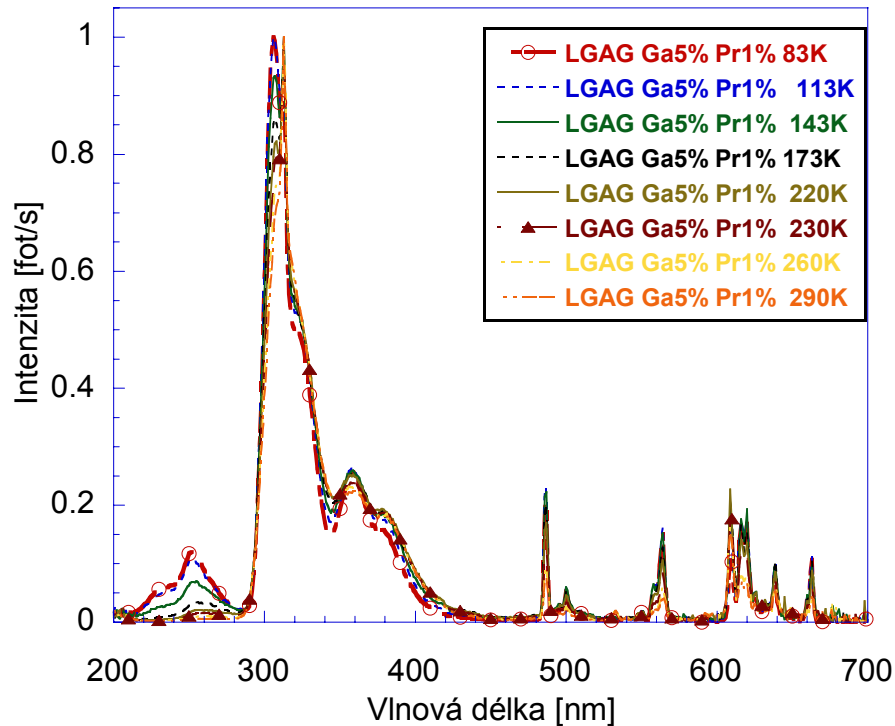


Graf č. 60: Porovnání radioluminiscenčních spekter LGAG pro odlišné koncentrace Ga

Teplotní závislost v rozsahu teplot od kapalného dusíku do pokojové teploty pro vzorek LGAG Ga5% Pr1% byla vykreslena pro absolutní hodnoty intenzit a rovněž pro normované hodnoty intenzit (graf č.61, 62).

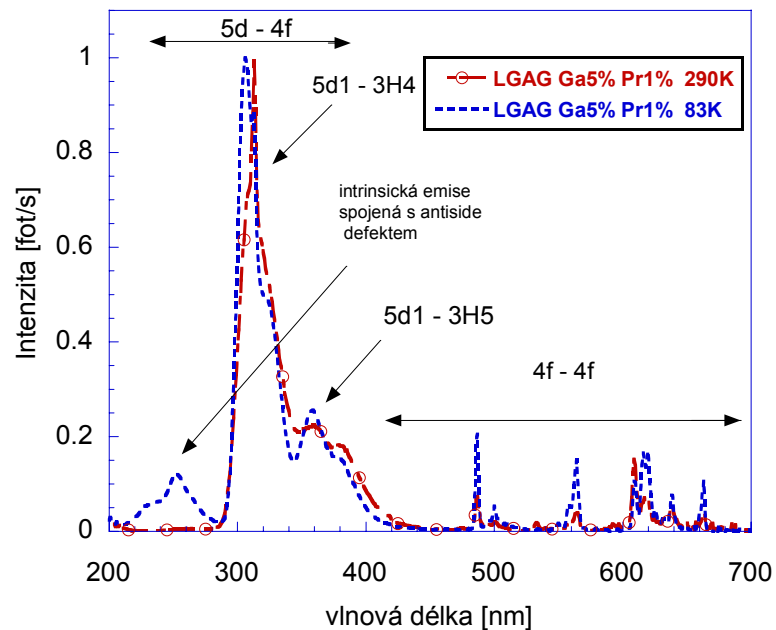


Graf č.61: Teplotní závislost radioluminiscence LGAG Ga5% Pr1% (absolutní)



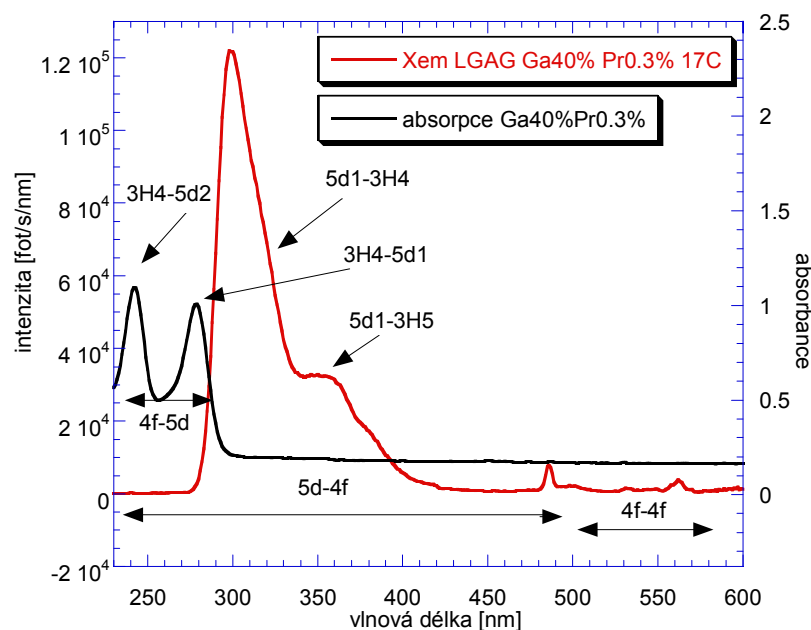
Graf č.62: Teplotní závislost radioluminiscence LGAG Ga5% Pr1% (normovaná)

Ukázka normovaného spektra radioluminiscence pro vzorek LGAG Ga5% Pr1%, získaných při teplotě 83K a 290K (graf č.63).



Graf č. 63: Radioluminiscenční spektrum LGAG Ga5% Pr1% pro teploty 290K a 83K (normované)

V oblasti překryvu u 280nm dochází k reabsorpci, jenž způsobuje snížení intenzity signálu na detektoru. Radioluminiscence u krystalu LGAG Ga40% Pr0,3% měřená rentgenkou vykazovala v oblasti 5d-4f přechody z relaxovaného excitovaného stavu $5d^1$ do stavu $3H_4$ a nad ním ležícího stavu $3H_5$. V oblasti 4f-4f se objevila dvě menší maxima u 485nm a 560nm. Naopak ve spektru absorpce byly pozorovány přechody ze základního stavu $3H_4$ do excitovaného stavu $5d^1$ a $5d^2$ (graf č.64).



Graf č. 64: Srovnání radioluminiscenčního a absorpčního spektra
 a) LGAG Ga40% Pr0,3%
 b) absorpce LGAG Ga10% Pr0,3 %

Scintilační dosvit

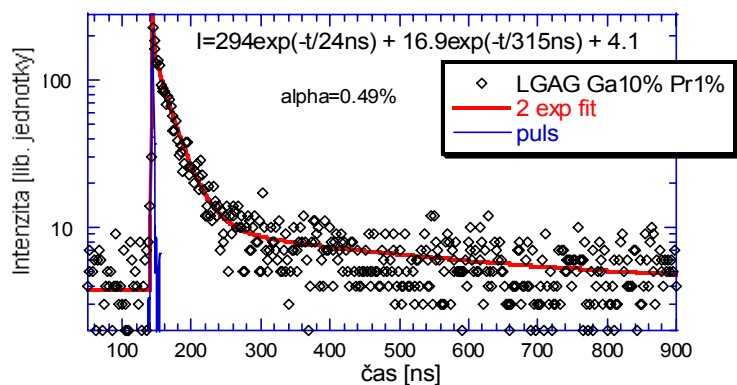
Ve scintilačním dosvitu jsme kromě doby života blízké fotoluminiscenční době života centra Pr^{3+} pozorovali také delší komponentu, která vzniká vlivem pomalejšího přenosu energie z hostitelské mříže na ion Pr^3 .

Scintilační dosvit LGAG Ga40% a Pr0,3% má hlavní dobu dosvitu 18ns a 72ns (graf č. 65). Pro koncentrace Ga do cca 40% nedocházelo k významnějšímu zhášení Pr^{3+} luminescence, ale ve scintilačním dosvitu téměř zmizely pomalejší komponenty.

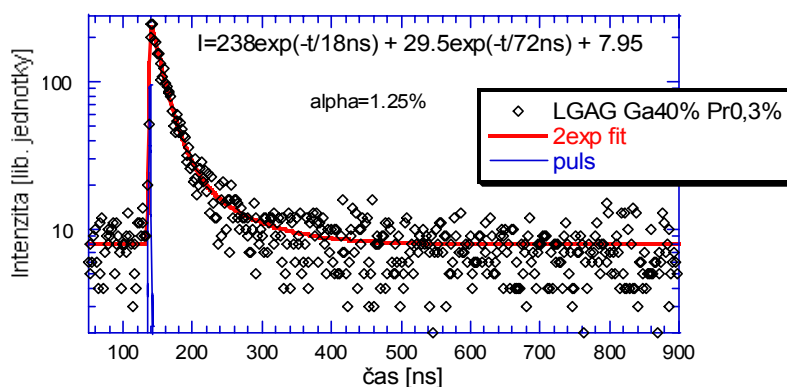
Scintilační dosvit se po přidavku Ga urychluje v prvních 100ns (což bylo pozorováno též ve fotoluminiscenčním dosvitu), toto zrychlení vzrůstá s rostoucí koncentrací Ga (grafy č.66-67). Dále došlo ke snížení pozadí před náběžnou hranou dosvitové křivky, došlo tedy ke snížení intenzity velmi pomalých komponent v dosvitu, což souvisí s méně účinným záchytem nosičů náboje v mělkých pastech a usnadněním transportu nosičů k luminescenčnímu centru Pr. Mělké pasti v případě LuAG jsou hlavně již zmíněné antisite defekty.

Urychlení scintilačního (i fotoluminiscenčního) dosvitu po přidavku Ga lze vysvětlit následujícími způsoby:

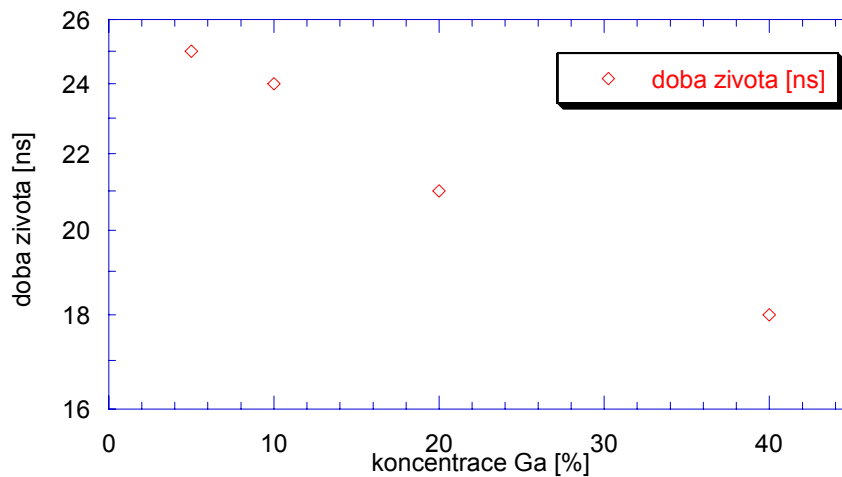
- 1) Zvýšená schopnost Ga^{3+} zachytit elektron může vést k přechodu e^- z $5d^1$ stavu Pr^{3+} na Ga^{3+} , poté následuje nezářivá relaxace vzniklého komplexu $\text{Pr}^{4+} - \text{Ga}^{2+}$ do základního stavu.
- 2) Vlnové funkce Ga^{3+} mohou snižovat hranu vodivostního pásu a umožní tak ionizaci relaxované hladiny $5d^1$ iontu Pr^{3+} , což by vedlo k úniku elektronu do vodivostního pásu.



Graf č.65: Scintilační dosvit LGAG Ga10% Pr1%



Graf č.66: Scintilační dosvit LGAG Ga40% Pr0,3%



Graf č.67: Závislost dob života na koncentraci Ga v LGAG

Závěr:

Předmětem diplomové práce bylo změření absorpčních a fotoluminiscenčních charakteristik centra Pr^{3+} v hostitelské mříži monokrystalu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a jejich závislost na přimixování iontu gallia, tj. ve struktuře $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{O}_{12}$, kde $x = 0$ až 1. Dále byly zběžně změřeny i scintilační charakteristiky tohoto souboru vzorků a to konkrétně radioluminiscenční spektra a scintilační dosvit. Vzorky byly pěstovány „micro-pullind down“ metodou (μ -PD) na Tohoku univerzitě v Sendai, Japonsko.

1) V absorpčních spektrech jsme pozorovali u přechodů 4f-5d iontu Pr^{3+} v mříži LuAG, LGAG přiblížení maxim píků absorpce do hladin $5d^1$ a $5d^2$ vlivem rostoucího procentuálního obsahu příměsi Ga (10%, 40%, 60%) při stejném množství Pr (0,3%).

Přechod 4f-5d se skládal z přechodu $3H_4-5d^2$ s maximem kolem 240nm a $3H_4-5d^1$ s maximem u 280nm, jelikož přechody do vyšších 5d stavů jsou již překryty stavy ve vodivostním pásu.

U monokrystalu LGAG: Ga100% Pr1% byly již absorpční přechody do hladiny 5d zcela překryty stavy vodivostního pásu.

Přimixování iontu Ga mělo za následek posun pásu odpovídajícího přechodu na stav $5d^1$ k nižším vlnovým délkám, zatímco pás přechodu do stavu $5d^2$ se posunul k vyšším vlnovým délkám. Pozorovaná změna absorpčního spektra byla důsledkem snížení intenzity krystalového pole v pozici Lu^{3+} a jeho interakce s okolní mřížkou díky vyšší kovalenci vazeb mezi Ga^{3+} a O^{2-} . Byl zjištěn též vyšší Stokesův posun a tedy nižší reabsorpce emitovaného záření.

Pozorovatelné přechody 4f-4f iontu Pr^{3+} se nacházely ve spektrální oblasti nad 450nm a měly výrazně slabší intenzitu, neboť byly paritně zakázané. Jejich poloha nezávisela na množství příměsi Ga. Pro všechny měřené vzorky se píky termu $3P_0$ nacházely u $488\text{nm} \pm 1\text{nm}$, tato odchylka byla způsobena chybou měření a term $1D_2$ se vyskytoval u 590nm.

2) Fotoluminiscenční spektra obsahují zářivé přechody $5d^1-3H_x$ a přechody z hladin $3P_0$ a $1D_2$. Maximální hodnota při 310nm pro krystal LGAG 100%Ga měřena při excitaci 280nm, odpovídala přechodu z $5d^1$ stavu, druhé maximum u 440nm bylo experimentálním artefaktem, třetí u 480nm bylo připsáno přechodu ze stavu $3P_0$, čtvrté maximum bylo pravděpodobně způsobené nějakou nečistotou v krystalu a maximum u 611nm bylo přiřazeno stavu $1D_2$. Ve fotoluminiscenci LGAG Ga100% byla 5d-4f luminiscence slabá, jelikož absorpční přechody 5d se začínaly překrývat s vodivostním pásem. Mohly se zionizovat, protože absorpční pásy se nacházeli na úrovni vodivostního pásu.

Emisní spektra LGAG dotovaná ionty Pr^{3+} s odlišnou koncentrací příměsi Ga, které byla měřena při excitaci na vlnové délce v oblasti 280nm a rozmezí 300-700nm, se vyznačovala dominantními emisními pásy při 305, 360 a 380nm v ultrafialové oblasti příslušejícími k přechodům $5d^1-3H_4$, $5d^1-3H_5$ a $5d^1-3H_6$. Jelikož vzdálenost energie $3H_4-3H_5$ se rovná energetické vzdálenosti píků, v našem případě píkům 305nm a 360nm. Spočetli jsme, že energetická vzdálenost $3H_4-3H_5$ podle energetických hladin Pr^{3+} je 2520cm^{-1} a energetická vzdálenost píků 305nm a 360nm se rovnala 2700cm^{-1} . Taktéž lze dokázat přibližnou shodu pro energetickou vzdálenost $3H_5-3H_6$, rovnající se 2000cm^{-1} a energetickou vzdálenost pro 360nm a 380nm, rovnající se 1900cm^{-1} . U krystalu LGAG Ga60% Pr0,3% byla navíc znatelná 4f-4f barevná emise ve viditelné oblasti ze stavů $3P_0$ a $1D_2$.

Ve srovnání emisních spekter krystalů LuAG a LGAG přechod 4f-4f neobsahoval výrazné maximum a v této oblasti se nelišilo emisní spektrum v závislosti na příměsi Ga. Patrný pokles intenzity emise s obsahem Ga byl změřen u 310nm. Vzestup intenzity emise s obsahem Ga v krystalu byl získán u 370nm, kde byl přechod $5d^1-3H_5$ zřetelnější.

Stokesův posun mezi emisním a absorpčním maximem se zmenšuje s rostoucí koncentrací Ga. Pro přechody z hladin $3P_0$ a $1D_2$ jsme Stokesův posun nevyhodnocovali, protože je velmi malý, tj. na naší aparatuře je problematické ho změřit z důvodů rozptýleného světla při blízké excitační a emisní vlnové délce.

3) Excitační spektrum pásů 310, 305 i 359nm LGAG dotované ionty Pr^{3+} a odlišnými procenty příměsi Ga, odpovídalo přechodu $3H_4-5d^1$. Méně intenzivní pík zobrazoval přechod $3H_4-5d^2$. Všechny tyto excitační spektra pásů 305, 310 i 359nm byla buzena ze stejné hladiny, a proto se jedná o stejná excitační spektra. Pás u vzorku 60%Ga byl mírně vychýlen k nižším vlnovým délkám.

Excitační spektra $5d^1-3H_x$ luminiscence prakticky kopírovala $3H_4-5d^{1,2}$ absorpční pásy, což je běžná situace a znamená to, že v příslušném absorpčním pásu se pohltila excitační energie, vybuzený elektron relaxoval do minima excitovaného stavu $5d^1$, odkud přešel do základního stavu za vzniku luminiscence.

Excitační píky odpovídali absorpčnímu přechodu ze základního stavu $3H_4$ do excitovaného stavu $5d^1$ a $5d^2$. V emisi naopak byl pozorován přechod z relaxovaného excitovaného stavu $5d^1$ do stavu $3H_4$ a nad ním ležícího stavu $3H_5$.

Ve spektru přechodu 4f-4f byl pozorován široký emisní pás 480-580nm hladiny $3P_0$ a široký emisní pás 580-670nm hladiny $1D_2$. Výrazná maxima na 490nm a 500nm byla určena jako přechod $3P_0-3H_4$. Pík na 435nm byl přiřazen přechodu $3P_1-3H_5$ a pík na 618nm byl stanoven přechodu $3P_0-3H_6$. Přechod $1D_2-3H_4$ byl identifikován na emisní vlnové délce 595nm, 609nm a 640nm. Maximum na 660nm odpovídalo přechodu $1D_2-3H_5$.

Při excitaci do stavu $5d^2$ se v oblasti nad 450nm objevily intenzivnější f-f přechody. Jednalo se o generaci dvou fotonů z hladin $3P_0$ (dvou blízkých iontů) excitovaných energií jediného elektronu na hladině $5d^2$. Na intenzitu f-f přechodu může mít vliv prostá reabsorpce (překryv emisního spektra z $5d^1$ v oblasti nejnižších energií a stavu $3P_{1,2}$, tj. v oblasti kolem 450nm).

Emise Pr^{3+} ze stavu $5d^1$ s píkem ~ 10 nm byla v resonanci s nejnižším absorpčním přechodem Gd^{3+} kolem vlnové délky 308-312nm. V geometrii 90 stupňů byla zaznamenána intenzivní emise u 680nm.

Spektra měřená při excitaci na vlnové délce v oblasti 488nm a 611nm se vyznačovala potlačenými $5d$ stavy a výraznými maximy 4f-4f stavech, tyto přechody nezávisely na koncentraci Ga.

4) Pro kinetiku luminiscence v oblasti 5d-4f jsou charakteristické doby života v oblasti desítek nanosekund, jde o přechody ze stavu $5d^1$. Se zvyšující se koncentrací příměsi Ga se charakteristická doba života snižovala a fotoluminiscenční dosvit se zrychloval. Nejvyšší fotoluminiscenční dosvit jsme dostali pro vzorek LuAG: Pr1% ~ 23 ns a nejnižší pro monokrystal LGAG Ga60% Pr0,3% $\sim 15,8$ ns.

Kinetika luminiscence v oblasti 4f-4f je složena z dosvitu z hladiny $3P_0$, která byla charakterizovaná jednou krátkou dobu života ($\sim 11\mu\text{s}$) a z dosvitu ze stavu $1D_2$ mající dvě charakteristické hlavní doby života ($\sim 70\mu\text{s}$ a $\sim 200\mu\text{s}$).

5) Teplotní závislosti intenzity fotoluminiscence a jejích dob života jsou charakteristické tím, že teplotní závislost doby života emise s rostoucí teplotou pomalu stoupá v rozmezí 3ns, naproti tomu teplotní závislost maxim intenzit s rostoucí teplotou mírně klesá v rozsahu 4ns. Z jejich porovnání plyne, že na intenzitu fotoluminiscence za vyšších teplot patrně mají vliv teplotně závislé populace excitovaného stavu, tj. excitované Pr^{3+} centrum se může ionizovat z nerelaxovaného excitovaného stavu.

6) Přenos iontu Pr^{3+} se stává účinnější při vyšší teplotě. S rostoucí teplotou klesal relativní podíl 4f-4f luminiscence iontu Pr^{3+} (449-699nm), zatímco intenzita přechodu 5d-4f (289-450nm) měla s rostoucí teplotou konstantní charakter.

Srovnání radioluminiscenčních spekter čistého LuAG:Pr a série vzorků LGAG s odlišnou koncentrací Ga ukazovalo, že intenzita d-f čar iontu Pr^{3+} s rostoucí koncentrací Ga klesala, intenzita f-f čar vzrůstala, za což nejspíše mohl odlišný mechanismus populace f-f hladin a změna interakce $5d^1$ hladiny s okolím. Pás 260-270nm v radioluminiscenci (který může odpovídat luminiscenci buď excitonu zachyceného na antisite defektu nebo rekombinaci e^- s dírou zachycenou na antisite defektu) úplně vymizel i při malých koncentracích Ga při pokojové teplotě. Gallium pravděpodobně podporuje zhášení této luminiscence spojené s antisite defekty.

V oblasti překryvu u 280nm docházelo k reabsorpci, jenž způsobuje snížení intenzity signálu na detektoru. Radioluminiscence u krystalu LGAG Ga40% Pr0,3% měřená rentgenkou vykazovala v oblasti 5d-4f přechody z relaxovaného excitovaného stavu $5d^1$ do stavu $3H_4$ a nad ním ležícího stavu $3H_5$. V oblasti 4f-4f se objevila dvě menší maxima u 485nm a 560nm. Naopak ve spektru absorpce byly pozorovány přechody ze základního stavu $3H_4$ do excitovaného stavu $5d^1$ a $5d^2$.

7) Ve scintilačním dosvitu jsme kromě doby života blízké fotoluminiscenční době života centra Pr^{3+} pozorovali také delší komponentu, která vzniká vlivem pomalejšího přenosu energie z hostitelské mřížky na ion Pr^{3+} . Scintilační dosvit se po přidavku Ga urychluje v prvních 100ns (což bylo pozorováno též ve fotoluminiscenčním dosvitu), toto zrychlení vzrůstá s rostoucí koncentrací Ga.

Nebyly detekovány nečistoty, tedy jsme měli k dispozici čisté materiály, které byly dotovány jen ionty Pr^{3+} . Vzorky dotované ionty Ce^{3+} nebyly k dispozici, jak bylo předpokládáno v zadání této práce.

Přídavek Ga v LuAG:Pr vede k:

- urychlení scintilačního i fotoluminiscenčního dosvitu v prvních 100ns (což může být důsledek ionizace, nebo nežádavého zhášení)
- zvýšení Stokesova posunu (snížení reabsorpce)
- celkovému snížení intenzity radioluminiscence
- výraznému snížení intenzity velmi pomalých komponent ve scintilačním dosvitu
- snížení intenzity termoluminiscence (TSL)

Literatura:

- [1] Fox M. A. (2001): *Optical properties of solid*, Oxford Univ. Press, Oxford.
- [2] Blasse G., Grabmaier B. G. (1994): *Luminescent materials*, Springer, Berlin.
- [3] Vrbová M. a kolektiv (1994): *Lasery a moderní optika*, oborová encyklopedie, Prometheus, Praha.
- [4] Nikl M. (2004): *Výsledky a trendy ve výzkumu scintilačních materiálů*, Čs.čas.fyz.**54**, 66-76.
- [5] Nikl M. (2005a): *Anorganické scintilátory – K čemu mohou sloužit*, Čs.čas.fyz.**55**, 347.
- [6] Nikl M. (2005b): *Scintillation detectors for x-rays, Review article*, Meas. Sci.Technol. **16**, R1-R18.
- [7] Nikl M., Pejchal J., Mihokova E., Mares J. A., Ogino H., Yoshikawa A., Fukuda T., Vedda A., Ambrosio C. D. (2006): *Antisite defect-free $\text{Lu}_3(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\dots)_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ scintillator*, Applied physics letters **88**, 141916.
- [8] Ogino H., Yoshikawa A., Nikl M., Krasnikov A., Kamada K., Fukuda T. (2006): *Growth and scintillation properties of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals*, Journal of Crystal Growth **287**, 335-338.
- [9] Novoselov A., Yoshikawa A., Fukuda T. (2004): *The micro-pulling-down method: fast and economic solution for materials screening*, Current Topics in Crystal Growth Research **7**.
- [10] Pejchal J. (2004): *Radiační poškození scintilačních krystalů na bázi PbWO_4 a YAlO_3 : Ce, Zr*, diplomová práce, Praha.
- [11] Nakielska M., Kosko J., Sarnecki J., Malinowski M., Piramidowicz R. (2007): *Fluorescence properties in the visible of highly Pr^{3+} doped YAG planar waveguides*, article in press, Elsevier.
- [12] Pelant I., Valenta J. (2006): *Luminiscenční spektroskopie, I. Objemové krystalické polovodiče*, Academia, Praha.

- [13] Nikl M.: *Energy Transfer and Charge Carrier Capture Processes in Wide Band-Gap Scintillators*, prezentace.
- [14] Nikl M.: *Optická spektroskopie scintilačních materiálů v UV a VUV oblasti*, prezentace.
- [15] Pejchal J.: *Scintilátor LuAG:Pr s příměsí Ga*, prezentace.
- [16] Shimadzu Oceania, stránky firmy, [ONLINE].
Dostupné z: <<http://www.shimadzu.com.au/products/products.cfm?product=uv3101>>.
- [17] Shimadzu Oceania, stránky firmy, [ONLINE].
Dostupné z: <<http://www.shimadzu.com.au/information/aboutus.cfm>>.
- [18] Shimadzu Oceania, stránky firmy, [ONLINE].
Dostupné z: <<http://www1.shimadzu.com/products/lab/spectro/uv3101.html>>.
- [19] Pazour P.: Polární záře - Aurora Borealis, osobní stránky, [ONLINE].
Dostupné z: <http://www.ppphoto.net/auroras/vl20031120_iii.php>.
- [20] *Quido magazín*, [ONLINE]. Příbram: Q-klub, 1997- Týdeník.
Dostupné z: <<http://www.quido.cz/objevy/rentgen.htm>>.
- [21] Ministerstvo obrany České republiky , stránky ministerstva, [ONLINE].
Dostupné z: <<http://www.army.cz/scripts/detail.php?id=6114>>.
- [22] Wikipedie, otevřená encyklopedie, [ONLINE].
Dostupné z:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetick%C3%A9_spektrum#Viditeln%C3%A9_sv.C4.9Btlo>.
- [23] Wikipedie, otevřená encyklopedie, [ONLINE].
Dostupné z: <<http://en.wikipedia.org/wiki/fluorescence>>.
- [24] Fukuda T., Chani V. I. (2007): *Shaped Crystal- Growth by Micro-Pulling-Down Technique*, Springer, Berlin.
- [25] Krupička S.(1969): *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kyslíčků*, Academia, Praha.

[26] Dostupné z:

<http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/ObecnaChem_C1020/L5_periodic.pdf>

[27] Landová H. (1992): *Spektroskopie a excitační procesy v krystalech YAG: Tm, Ho, Cr*, diplomová práce, Praha.

[28] Kubová M. (2007): *Optické vlastnosti scintilačních materiálů*, diplomová práce, Praha.

[29] Žďárská R. (2006): *Luminiscenční spektroskopie dopantů a nečistot v rychlých scintilátorech na bázi komplexních oxidů*, prezentace.

[30] Dostupné z:

<<http://www.pf.jcu.cz/stru/katedry/fyzika/prof/Svadlenkova/Scintilacni%20detektory.pdf>>

[31] Nikl M. (1985): *Kinetika luminiscence chloridu olovnatého*, kandidátská disertační práce.

Seznam obrázků:

Obr. 1.1: Rentgenový snímek ruky.....	7
Obr. 1.2: Princip depozice energie v dielektrickém materiálu a jeho přeměna na viditelné světlo.....	8
Obr. 1.3: Absorpční spektrum Sa a emisní spektrum Se fotoluminiscence	10
Obr. 1.4: Fluorescence.....	10
Obr. 1.5: Polární záře 21.11.03 Vlašim.....	13
Obr. 1.6: Energetické hladiny luminoforu.....	13
Obr. 1.7: Stokesův posun.....	14
Obr. 1.8: Energetické hladiny.....	14
Obr. 1.9: K definici kvantové účinnosti luminiscenci.....	15
Obr. 1.10: Procesy záchytu a uvolnění nosiče náboje.....	16
Obr. 2.1: Fyzikální schéma scintilačního mechanismu.....	19
Obr. 2.2: Princip scintilačního detektoru.....	20
Obr. 2.3: Elektromagnetické spektrum.....	20
Obr. 2.4: Historie scintilačního materiálů.....	21
Obr. 2.5: Pozitronová emisní tomografie.....	25
Obr. 2.6: Obraz lidského těla získaný (CT).....	26
Obr. 2.7: Mamograf Ústřední vojenské nemocnice v Praze.....	26
Obr. 3.1: Struktura lutecia aluminia granátu.....	27
Obr. 3.2: Pozice kationtů v granátu.....	28
Obr. 3.3: Koordinace mnohostěnu a uspořádání v granátové struktuře.....	29
Obr. 3.4: Energetické hladiny $4f^n$ konfigurace trojvalentního lantan. iontu $Pr^{3+}(4f^2)$	30
Obr. 3.5: Schéma uspořádání souřadnice.....	31
Obr. 3.6: Znázorňuje Stokesův posun daný součtem $\Delta E_1 + \Delta E_2$	31
Obr. 3.7: Schéma konfiguračního souřadnicového diagramu pro $Pr^{3+}(4f^2)$ ve dvou různých mřížkách.....	32
Obr. 4.1: μ -PD zařízení s vnitřním odporovým ohříváním.....	34
Obr. 4.2: μ -PD zařízení pro RF-ohřívání.....	35
Obr. 4.3: Modifikace tavicího kelímku pro tvarovaný růst krystalu.....	35
Obr. 4.4: $Lu_3(Al,Ga)_5O_{12}$: Pr 0,25% rostlý metodou „micro-pulling down“, IMRAM, na Tohoku univerzitě, Sendai, Japonsko.....	36
Obr. 4.5: Pr dopované monokrystaly YAG, LuAG, YAP, YSO a LSO pěstované metodou μ -PD.....	37

Obr. 5.1: Schéma měřicí aparatury pro měření emise, excitace, radioluminiscence, dosvitů a teplotních závislostí.....	38
Obr. 5.2: Vzorkování křivky dosvitu – metoda klíčového integrátoru.....	39
Obr. 5.3: Schéma optické části aparatury – metoda klíčového integrátoru nebo „single photon counting“.....	40
Obr. 5.4: Schéma elektronického vyhodnoc. řetězce metody „single phot. counting“.....	40
Obr. 5.5: Geometrie držáku vzorku.....	42
Obr. 5.6: Spektrometr UV3101 (PC)CE firmy SHIMADZU.....	43
Obr. 5.7: Schéma aparatury pro měření scintilačního dosvitu.....	45

Seznam tabulek:

Tab. 2.1: Vybrané parametry scintilačních materiálů.....	21
Tab. 4.1: Vybrané události a výsledné inovace ve vývoji μ -PD zařízení a metodiky od roku 1993 do současné doby.....	33
Tab. 4.2: Přehled oxid. a bezoxid. krystalu, které lze pěstovat metodou μ -PD.....	37
Tab. 6.1: Hodnoty hlavní doby života fotoluminiscenčního dosvitu (5d-4f) krystalů LuAG:Pr, LGAG:Pr.....	61
Tab. 6.2: Hodnoty hlavní doby života fotoluminiscenčního dosvitu (4f-4f) krystalů LuAG:Pr, LGAG:Pr.....	63
Tab. 6.3: Charakteristické doby života dosvitu pro teplotní závislost LGAG Ga40% Pr0,5% a LGAG Ga20% Pr1%.....	67
Tab. 6.4: Charakteristické doby života μ s-dosvitu LGAG Ga5% Pr1%.....	71

Seznam grafů:

Graf.č.1: Absorpční spektra LGAG 10%, 40%, 60% Ga a 0,3% Pr.....	47
Graf č.2: Absorpční spektra LGAG 10%, 60%, 100% Ga a 1% Pr.....	48
Graf č.3: Absorpční spektra LuAG:Pr1%, LGAG: Ga60% Pr1%.....	48
Graf č.4: Absorpční spektra LGAG 10%, 60%, 100% Ga a 1% Pr a LuAG: Pr.....	49
Graf č.5: Emisní spektra: a) LGAG Ga100% Pr1% [ex = 280nm], b) LuAG Pr1% [ex = 279nm].....	50
Graf č.6: Emisní spektra: a) LGAG Ga10% Pr0,3% [ex = 283nm], b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 279nm], c) LGAG Ga60% Pr0,3% [ex = 275nm].....	50
Graf č.7: Emisní spektra: a) LGAG Ga10% Pr1 % [ex = 281nm], b) LGAG Ga60% Pr1% [ex = 283nm].....	51

Graf č.8: Srovnání emisních spekter: a) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 279nm]	
b) LuAG Pr1% [ex = 285nm].....	51
Graf č.9: Srovnání excitačních spekter: a) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 305nm]	
b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 488nm].....	52
Graf č.10: Excitační spektra: a) LGAG Ga10% Pr0,3% [ex = 310nm], b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 305nm], c) LGAG Ga60% Pr0,3% [ex = 359nm].....	52
Graf č.11a): Srovnání excitačního a absorpčního spektra	
11b): Srovnání emisního a absorpčního spektra	
a)Excitační spektrum LGAG Ga60% Pr0,3% [em = 359nm], Absorpční spektrum LGAG Ga60% Pr0,3%	
b)Emisní spektrum LGAG Ga10% Pr0,3% [ex = 283nm], Ga60% Pr1% [ex = 275nm] Absorpční spektrum LGAG Ga10% Pr0,3%, Ga60% Pr1%.....	53
Graf č.12: Srovnání emisního a excitačního spektra:	
a) Emisní spektrum LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 279nm]	
b) Excitační spektrum LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 305nm].....	54
Graf č.13: Přejechody emisního spektra LGAG Ga5% Pr1% , em. štěrbina 4, [ex = 460nm];	55
Graf č.14: Charakteristické doby života emisního spektra LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrbina 4, [ex = 460nm].....	55
Graf č.15: Vliv velikosti štěrby na emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, [ex = 460nm] a) em. štěrbina 4, b) em. štěrbina 2.....	56
Graf č.16: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrbina 8, [ex = 489nm].....	56
Graf č.17: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrbina 8, [ex=590nm].....	56
Graf č.18.Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrbina 4, a) [ex = 489nm], b) [ex = 460nm].....	56
Graf č.19: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrbina 4, a) [ex=280nm], b) [ex=240nm].....	57
Graf č.20: Emisní spektrum LGAG Ga5% Pr1%, em. štěrbina 4, a) [ex=280nm] 45°, b) [ex=240nm] 45°	57
Graf č.21: Excitační spektra: a) LGAG Ga10% Pr0,3% [ex = 488nm], b) LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 488nm], c) LGAG Ga60% Pr0,3% [ex = 488nm].....	58
Graf č.22: Excitační spektrum LGAG Ga40% Pr0,3% [ex = 488nm].....	58
Graf č.23: Excitační spektra: a) LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 611nm] b) LGAG Ga60% Pr1 % [ex = 611nm].....	59

Graf č.24: Srovnání excitačního spektra a absorpčních spekter:	
a) LGAG Ga40% Pr0,3% [em= 488nm] b) absorpce LGAG Ga10% Pr0,3 %,	
c) absorpce LGAG Ga60% Pr0,3 %	59
Graf č.25: Fotoluminiscenční dosvit LuAG Pr1%, [ex = 285nm], [em = 312nm]	60
Graf č.26: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga10% Pr1%, [ex = 281nm], [em = 310nm]	
.....	60
Graf č.27: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga60% Pr1%, [ex = 275nm], [em = 304nm]	
.....	61
Graf č.28: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga100% Pr1%, [ex = 280nm], [em = 308nm]	
.....	61
Graf č.29: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga10% Pr1%, [ex = 285nm], [em = 485nm]	
.....	62
Graf č.30: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga60% Pr1%, [ex = 275nm], [em = 487nm]	
.....	63
Graf č.31: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga60% Pr1%, [ex = 275nm], [em = 611nm]	
.....	63
Graf č.32: Fotoluminiscenční dosvit LGAG Ga100% Pr1%, [ex = 280nm], [em = 489nm]	
.....	64
Graf č.33: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (77K).....	65
Graf č.34: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (110K).....	65
Graf č.35: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (140K).....	65
Graf č.36: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (170K).....	66
Graf č.37: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (220K).....	66
Graf č.38: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (250K).....	66
Graf č.39: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (296K).....	67
Graf č.40: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm] (336K).....	67
Graf č.41: Teplotní závislost dob života LGAG Ga40% Pr0,5%, [ex = 280nm], [em = 310nm]	
.....	67
Graf č.42: Integrál intenzity křivky dosvitu LGAG Ga40% Pr0,5% pro 336K.....	68
Graf č.43: Teplotní závislost maxim intenzit LGAG Ga40% Pr0,5%	
[ex = 280nm], [em = 310nm]	68
Graf č.44: Teplotní závislost dob života LGAG Ga20% Pr1%, [ex = 280nm], [em = 310nm]	
.....	69
Graf č.45: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 283nm], [em = 485nm].....	69
Graf č.46: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 460nm], [em = 618nm].....	70

Graf č.47: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 582nm], [em = 595nm].....	71
Graf č.48: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 582nm], [em = 640nm].....	71
Graf č.49: Dosvit LGAG Ga5% Pr1% [ex = 609nm], [em = 620nm].....	71
Graf č.50: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 460nm], [em = 618nm].....	72
Graf č.51: Dosvit LGAG Ga20% Pr1% [ex =460nm], [em = 618nm].....	72
Graf č.52: Dosvit LGAG Ga40% Pr0,5% [ex = 280nm], [em = 310nm].....	73
Graf č.53: Dosvit LGAG Ga20% Pr1% [ex = 280nm], [em = 310nm].....	73
Graf č.54: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% (integrál 289-450nm).....	74
Graf č.55: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% (integrál 449-699nm).....	74
Graf č.56: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% (integrál 200-700nm).....	75
Graf č.57: Integrovaná teplotní závislost LGAG Ga5% Pr1% a) 289-450nm, b) 449-699nm	75
Graf č.58: Radioluminiscenční spektrum LuAG Pr0,25% pro teploty 295K a 85K (absolutní)	76
Graf č. 59: Radioluminiscenční spektrum LGAG Ga40% Pr0,3% pro teploty 290K a 83K (absolutní).....	76
Graf č.60: Porovnání radioluminiscenčních spekter LGAG pro odlišné koncentrace Ga... 77	
Graf č.61: Teplotní závislost radioluminiscence LGAG Ga5% Pr1% (absolutní).....	77
Graf č.62: Teplotní závislost radioluminiscence LGAG Ga5% Pr1% (normovaná).....	78
Graf č.63: Radioluminiscenční spektrum LGAG Ga5% Pr1% pro teploty 290K a 83K (normované).....	78
Graf č.64: Srovnání radioluminiscenčního a absorpčního spektra a) LGAG Ga40% Pr0,3%, b) absorpce LGAG Ga10% Pr0,3 %	79
Graf č.65: Scintilační dosvit LGAG Ga10% Pr1%.....	80
Graf č.66: Scintilační dosvit LGAG Ga40% Pr0,3%.....	80
Graf č.67: Závislost dob života na koncentraci Ga v LGAG.....	80