

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**KOAKTIVĒTĀ $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ KRISTĀLU
LUMINISCENCES ĪPAŠĪBU PĒTĪŠANA**

BAKALaura DARBS

Autore: **Viktorija Pankratova**

Studenta apliecības Nr.: vp17035

Darba vadītājs: Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis

Darba vadītājs: Dr. Chem. Guntars Vaivars

RĪGA

2020

ANOTĀCIJA

Koaktivētā $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ kristālu luminiscences īpašību pētīšana. Pankratova V., zinātniskie vadītāji Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis, Dr. Chem. Guntars Vaivars. Bakalaura darbs. 52 lappuses, 38 attēli, 2 tabulas, 13 literatūras avoti, 1 pielikums. Latviešu valodā.

Darbā tika pētītas $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ un ar divvērtīgajiem (Mg^{2+} , Ca^{2+}) un četrvērtīgajiem (Zr^{4+} , Ti^{4+}) metālu joniem koaktivēto $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ absorbcijas un luminiscences īpašības, kā arī tika izmērītas luminiscences dzišanas kinētikas un to temperatūras atkarības. Darbā tika piedāvāti $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ luminiscences mehānismi pētāmajos ierosinājumos.

LUMINISCENCE, LUMINISCENCES DZIŠANA, GGAG:Ce, ABSORBCIJA, RETZEMJU METĀLU JONI.

ABSTRACT

Study of luminescence properties of co-doped $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ crystals. Pankratova V., supervisors Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis, Dr. Chem. Guntars Vaivars. Bachelor's thesis. 52 pages, 38 figures, 2 tables, 13 literature references, 1 appendix. In Latvian.

Absorption and luminescence properties of $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ and co-doped with divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+}) and tetravalent (Zr^{4+} , Ti^{4+}) ions $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ crystals have been studied as well as time-resolved luminescence and its temperature dependence. In this study luminescence mechanisms of $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ have been proposed.

LUMINESCENCE, LUMINESCENCE DECAY, GGAG:Ce, ABSORPTION, RARE-EARTH METAL IONS.

SATURA RĀDĪTĀJS

ANOTĀCIJA.....	2
ABSTRACT	3
SATURA RĀDĪTĀJS.....	4
APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. Luminiscences vispārīgais raksturojums	7
1.2. $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ un $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$	10
1.3. GGAG:Ce pielietojumi.....	13
1.4. GGAG:Ce rūpnieciskā ražošana ar Čohraļska metodi	14
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	15
2.1. Paraugu raksturojums	15
2.2. Izmantotā aparatūra	16
2.3. GGAG paraugu optiskā blīvuma un absorbcijas mērījumi.....	17
2.4. GGAG paraugu luminiscences un luminiscences ierosmes mērījumi	17
2.5. GGAG paraugu luminiscences dzišanas kinētikas mērījumi.....	18
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	21
3.1. GGAG:Ce optiskā blīvuma un absorbcijas mērījumi.....	21
3.2. Luminiscences emisijas un luminiscences ierosmes mērījumi istabas temperatūrā	23
3.3. Luminiscences dzišanas kinētika istabas temperatūrā.....	27
3.4. Luminiscences dzišanas temperatūras atkarība.....	30
3.5. GGAG:Ce luminiscences īpašību apkopojums.....	42
SECINĀJUMI	48
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	49
PIELIKUMI.....	50

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

GGAG (arī GAGG) – gadolīnija-gallija-alumīnija granāts $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$

TSL – termostimulētā luminiscence

UV/Vis – ultravioletais un redzamais starojums

YAG – itrija-alumīnija granāts, $Y_3Al_5O_{12}$

IEVADS

Mūsdienās ir aktuāli pētījumi, kas saistīti ar starojuma, īpaši jonizējošā starojuma, detektēšanu. Tiek meklēti perspektīvi scintilatori, kurus būs iespējams izmantot medicīnas diagnostikā, augsto enerģiju fizikā un citās nozarēs. [1–4]

Ar cēriju aktivēts gadolīnija-gallija-alumīnija granāts $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ (arī GGAG:Ce, GAGG:Ce) tika pirmoreiz sintezēts 2006. gadā, pirmais monokristāls tika izaudzēts 2011. gadā. GGAG:Ce piemīt liela luminiscences intensitāte, liels blīvums ($6,63 \text{ g/cm}^3$) un ātrs luminiscences dzišanas laiks (aptuveni 90 ns). [1,4] Tomēr GGAG:Ce praktiskā izmantošana ir ierobežota ilgas pēcspīdēšanas dēļ. Pēcspīdēšanu samazina ar granāta koaktivēšanu ar divvērtīgajiem metālu joniem (Mg^{2+} , Ca^{2+}).

Darba mērķis: izpētīt GGAG:Ce un ar dažādiem metālu joniem koaktivētā GGAG:Ce luminiscences īpašības.

Darba uzdevumi:

1. apkopot literatūru par GGAG:Ce luminiscences īpašībām;
2. izpētīt GGAG:Ce monokristālu absorbcijas un luminiscences īpašības, kā arī luminiscences dzišanas kinētikas;
3. iegūtos rezultātus starp GGAG:Ce un koaktivētajiem ar dažādu metālu joniem GGAG:Ce monokristāliem.

Darbs tika izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā kā LZP-2018/2-0358 projekta “Jaunu scintilatoru materiālu izstrāde medicīnas pielietojumiem” sastāvdaļa.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Luminiscences vispārīgais raksturojums

Luminiscence ir vielas spīdēšana, kas rodas, ierosinot to ar ārējo enerģijas avotu – starojumu, elektrisko lauku, elektronu triecieniem u.c. Luminiscenci klasificē atkarībā no ierosināšanas avota un pēc spīdēšanas ilguma. [5]

Pēc ierosināšanas avota luminiscenci izšķir sekojoši [2,6]:

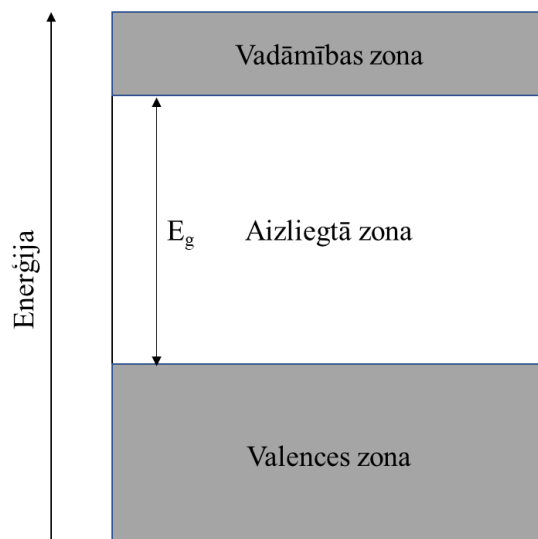
- fotoluminiscence – ja ierosinājuma avots ir gaisma;
- rentgenluminiscence – ja vielu ierosina rentgenstarojums;
- radioluminiscence – ja ierosinājuma avots ir radioaktīvais starojums;
- termoluminiscence – ja ierosinājuma avots ir siltuma enerģija;
- elektroluminiscence – ja ierosinājuma avots ir elektriskā lauka iedarbība;
- katodluminiscence – ja vielu ierosina ātro elektronu triecieni;
- hemiluminiscence – ja ierosinājuma avots ir ķīmiskie vai bioķīmiskie procesi;
- bioluminiscence – ja ierosinājuma avots ir dzīvo organismu dzīvības procesi;
- triboluminiscence – ja ierosinājums rodas no mehāniskās iedarbības uz vielas daļiņām.

Šajā darbā tika pētīta fotoluminiscence, ierosinot ar redzamās un ultravioletās gaismas fotoniem.

Pēc ilguma luminiscenci iedala fosforescencē un fluorescencē. Fluorescence ir fotoluminiscences paveids ar īsāku spīdēšanas laiku (10^{-8} s). Fosforescencei ir raksturīga ilgākā pēcspīdēšana. [5,6]

Luminofori ir materiāli, kas spēj pārveidot enerģiju redzamajā gaismā, izstarojot to, retāk – pārveidot ultravioletās un infrasarkanās gaismas starojumā. [5]

Luminiscences procesu raksturošanai izmanto cietvielu zonu modeli (sk. 1.1. att.), kas pamatojas uz elektronu procesiem ideālajā kristāliskajā režģī. Atomiem tuvinoties viena otram, valences elektronu enerģētiskie līmeņi tiek sašķelti tā, ka tie saplūst vienā zonā, t.s., valences zonā. Līmeņi ar augstāko enerģiju (neaizpildīti ar elektroniem) saplūst vadāmības zonā. Pusvadītājiem un izolatoriem starp valences zonu un vadāmības zonu atrodas tā sauktā aizliegtā zona, par kuras platumu E_g sauc enerģijas starpību starp valences un vadāmības zonu. Šajā modelī elektroni atrodas delokalizētajā stāvoklī un nepieder atsevišķiem atomiem, savukārt, pieder visam kristālam. [5,6]



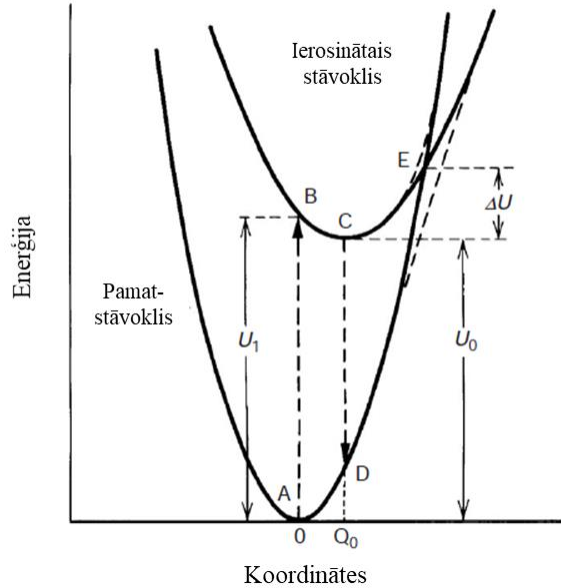
1.1. att. Ideālā pusvadītāja vai platzonu materiāla zonu shēma

Aizliegtajā zonā neietilpst enerģētiskie līmeņi, savukārt, ja viela satur piemaisījumus, t.s. aktivatorus, vai ja vielā ir noteiktie punktveida defekti, tad aizliegtajā zonā veidojas papildus enerģētiskie līmeņi, kuri ietekmē luminiscences procesu norisi un mehānismus. [5,7,8]

Luminiscences procesus var iedalīt trīs stadijās [7,8]:

1. Enerģijas absorbcija, sistēmas nelīdzsvarotā stāvokļa rašanās un elektronu-caurumu pāru veidošanās.
2. Enerģijas pārnese no termalizētiem elektroniem un caurumiem uz luminiscences centriem.
3. Luminiscences centru izstarojums un sistēmas līdzsvara sasniegšana.

Luminiscences procesā absorbētās gaismas enerģija ir lielākā nekā izstarotās gaismas enerģija. Šo parādību izskaidro ar potenciālo līkņu modeli (sk. 1.2. att.), kur daudzatomu molekulu potenciālā enerģija tiek aproksimēta kā vienas dimensijas koordinātu modelis. Taisne AB apzīmē ierosināšanu, absorbējot gaismu (atbilstoši ar enerģiju U_1). Taisne CD apzīmē fotonu emisiju ar zemāku enerģiju, nekā absorbētie. Pārejas BC un DA ir relaksācijas procesi. [9]



1.2. att. Potenciālo līkņu modelis [9]

Lai raksturotu vielas luminiscences īpašības, izmanto luminiscences intensitāti, luminiscences spektrālo sastāvu (luminiscences intensitātes atkarība no viļņa garuma), luminiscences dzišanas kinētiku un kvantu iznākumu. [6]

Luminiscences dzišanas kinētika ir luminiscences intensitātes samazināšana laika vienībā pēc īslaicīgās impulsa veida ierosmes beigšanas. [6]

$$\frac{dN}{dt} = -A_T N, \quad (1.1)$$

kur N – luminiscences centru skaits ierosinātajā stāvoklī;

A_T – ierosināto centru skaitļa samazināšanas konstante, s^{-1} ;

t – laiks.

$$A_T = A + A_{nr}, \quad (1.2)$$

kur A – ierosināto centru samazināšanas konstante, kas notiek ar gaismas izstarošanu, s^{-1} ;

A_{nr} – ierosinātu centru bezizstarojuma samazināšanas konstante, s^{-1} .

Luminiscences dzišanas laiks ir laiks, kurā luminiscences centra paliek ierosinātajā stāvoklī:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr}, \quad (1.3)$$

kur τ – kopējais dzišanas laiks ($\tau = \frac{1}{A_T}$), s;

τ_0 – izstarojuma dzišanas laiks ($\tau_0 = \frac{1}{A}$), s.

Ja izstarojuma procesi nenotiek, seko, ka $\tau = \tau_0$.

Luminiscences dzišana notiek eksponenciāli sakarā ar vienādojumu:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.4)$$

kur I_0 – maksimālā luminiscences intensitāte brīdī $t = 0$, rel. v.;

I – luminiscences intensitāte dotajā laika brīdī, rel. v.;

t – laiks, s.

Luminiscences gaismas iznākums η ir izstarotās gaismas enerģijas attiecība pret absorbēto enerģiju:

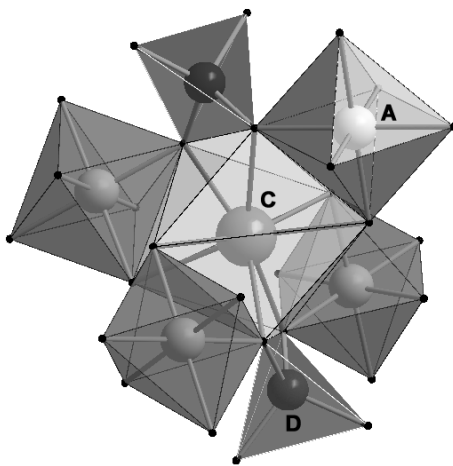
$$\eta = \frac{h\nu_{em}}{h\nu_{abs}} \quad (\eta < 1), \quad (1.5)$$

kur $h\nu_{em}$ – izstarotās gaismas enerģija, eV;

$h\nu_{abs}$ – absorbētās gaismas enerģija, eV.

1.2. $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ un $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$

GGAG ir savienojums ar kubisku kristālisko struktūru (1.3. att.), kas pieder pie granātu klases. Granātu vispārīgā ķīmiskā formula ir $C_3A_2D_3O_{12}$, kur C – dodekaedriskais katjons (jons ar rādiusu apmērām 1 Å un koordinācijas skaitli 8, Gd^{3+}), A – oktaedriskais katjons (Al^{3+}), D – tetraedriskais katjons (Ga^{3+}). GGAG elementāršūnas izmērs, tāpat kā citiem granātiem, ir aptuveni 12,4 Å, tā satur 8 formulvienības. Šī simetrija var būt kroplota, ja notiek kāda atoma aizvietošana savienojumā ar citu, piemērām, ar lutēciju vai itriju. Granātiem ir novērojamas tādas fizikālās īpašības, kā zems higroskopiskums, liela mehāniskā un radiācijas stabilitāte. [3]



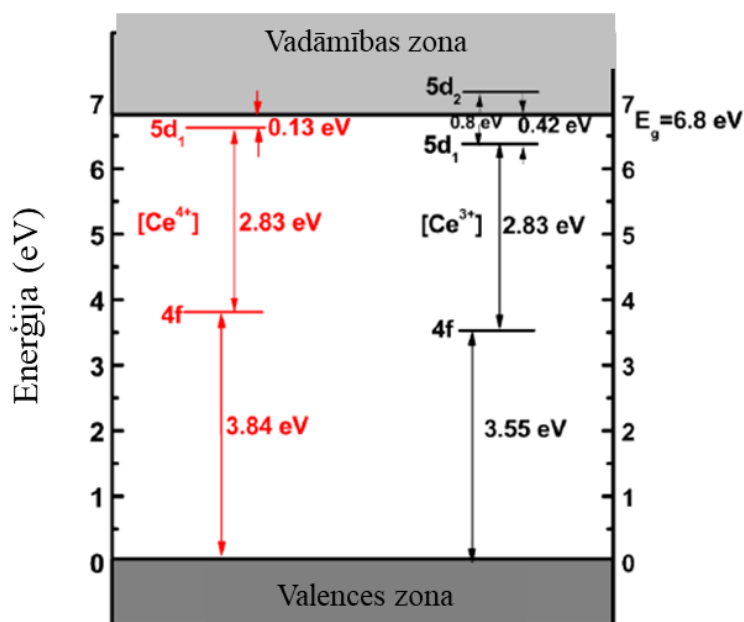
1.3. att. Granāta telpiskās struktūras fragments [3]

Ar Ce^{3+} joniem dopēts gallija-gadolīnija-alumīnija granāts ir labs scintilators, kuram, kā arī daži citiem granātiem (piemēram, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)), pēdējā desmitgadē tiek pievērsta arvien lielākā uzmanība. Šim materiālam ir tādas priekšrocības, kā ātra $5d \rightarrow 4f$ pāreja Ce^{3+} jonam, augsts gaismas iznākums un, atšķirībā no YAG, augsts blīvums. GGAG:Ce raksturlielumi ir apkopoti tabulā 1.1.

Tabula 1.1.

Gd₃Ga₃Al₂G:Ce raksturlielumi [1,2]	
Aizliegtās zonas platums E_g , eV	6,20
Blīvums, g/cm ³	6,63
Kušanas temperatūra, °C	1850

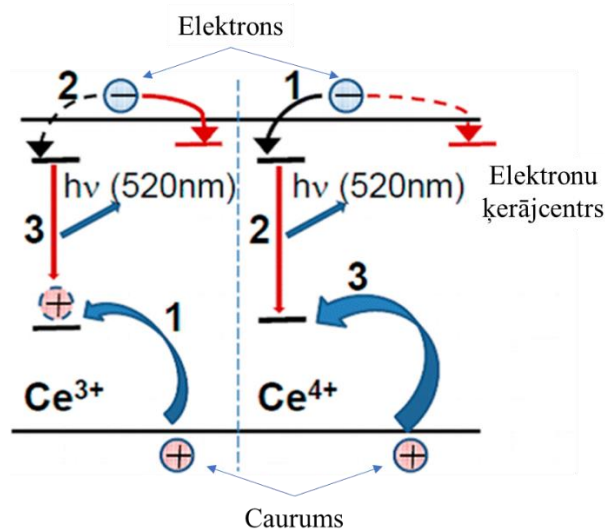
GGAG:Ce kristālos luminiscences centri ir Ce^{3+} joni, kuru 4f un 5d enerģijas līmeņi atrodas GGAG aizliegtajā zonā. Iespējamie enerģētiskie līmeņi ir aprakstīti 1.4. att. Ierosinot GGAG:Ce, gaismas izstarošana notiek dzeltenajā-zaļajā gaismas spektrā (luminiscences emisijas josla atrodas starp 510 nm un 570 nm).



1.4. att. Ce^{3+} un Ce^{4+} enerģētiskie līmeņi GGAG matricā [10]

Dopējot GGAG ar cērija joniem, struktūrā rodas gan Ce^{3+} luminiscences centri, gan nestabili Ce^{4+} luminiscences centri. Tie tiek stabilizēti, koaktivējot GGAG:Ce ar divvērtīgajiem joniem. Luminiscences mehānisms Ce^{3+} un Ce^{4+} joniem ir atšķirīgs (sk. 1.5. att.).

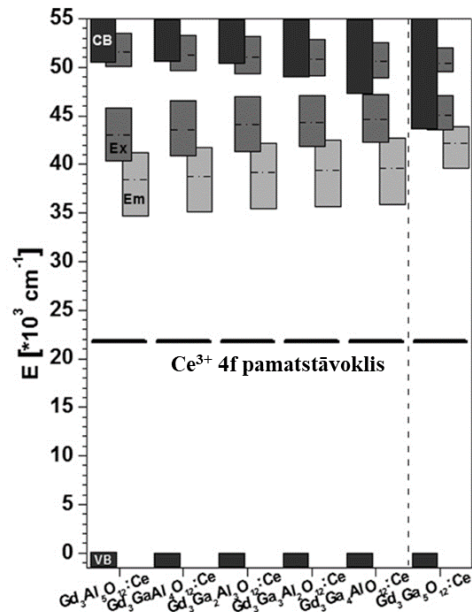
Ierosinot GGAG:Ce ar augsto enerģiju, veidojas elektrona-cauruma pāris, elektrons atrodas vadāmības zonā, caurums – valences zonā. 1. solī Ce^{4+} luminiscences centrs efektīvi iegūst elektronu, tam neaizturoties elektronu ķērājcentrā. Tādēļ Ce^{4+} pārvēršas Ce^{3+} jonā, un elektrons pāriet no 5d uz 4f līmeni, vēlāk piesaistot caurumu. Ce^{3+} gadījumā sākumā notiek cauruma pārņemšana uz Ce^{3+} 4f līmeni, jo elektrons tiek aizturēts ķērājcentrā. Vēlāk elektrons tiek pārņemts uz 5d līmeni un relaksējas līdz 4f līmenim. No tā seko, ka Ce^{4+} gadījumā elektronu ķērājcentru loma luminiscences dzišanā samazinās, salīdzinot ar Ce^{3+} jonu luminiscences dzišanu, un luminiscences dzišana notiek ātrāk Ce^{4+} jonu klātienē. [1,11]



1.5. att. Ce^{3+} un Ce^{4+} jonu luminiscences mehānismu salīdzinājums [11]

Ļoti svarīgs kritērijs luminiscences raksturošanā dopētajos GGAG kristālos ir atomu stehiometrija. Atkarība no trīsvērtīgo jonu stehiometrijas mainās scintilācijas īpašības, kā dzišanas laiks, ierosināšanai nepieciešamā fotonu enerģija un aizliegtās zonas platums.

Al^{3+} jonu aizvietošana ar Ga^{3+} joniem samazina aizliegtās zonas platumu no 6,32 eV $Gd_3Al_5O_{12}$ līdz pat 5,33 eV $Gd_3Ga_5O_{12}$ kristālos. Vienlaicīgi tiek palielinātas emisijas un ierosināšanas enerģijas, kas saistīts ar to, ka, palielinot Ga^{3+} saturu, kristāliskā lauka sašķelšana starp Ce^{3+} enerģētiskajiem līmeņiem samazinās. Savukārt, daudz palielinot Ga^{3+} saturu GGAG:Ce kristālā notiek gaismas iznākuma samazināšana. Ga:Al stehiometrijas ietekme uz enerģētiskajiem līmeņiem ir attēlota 1.6. att. [2–4,7]



1.6. att. Enerģijas līmeņu diagramma GGAG:Ce ar dažādu Ga:Al stehiometriju (VB – valences zona, Em – emisijas enerģija, kas rodas notiekot pārejai 5d-4f, Ex – ierosināšanas enerģija, nepieciešama 4f-5d pārejai, CB – vadāmības zona) [4]

GGAG:Ce luminiscences īpašības ietekmē arī struktūras punktveida defekti, kas var rasties kristālu sintēzes laikā nejauši vai ar koaktivatoru pievienošanu. Punktveida defekti var darboties kā elektronu vai caurumu ķērājcentri, kas ietekmēs luminiscences intensitāti, luminiscences dzišanas kinētiku un arī citus parametrus. [7,8]

1.3. GGAG:Ce pielietojumi

GGAG:Ce ir perspektīvs scintilatora materiāls, kuru ir iespējams izmantot dažādās nozarēs kā detektorus. GGAG:Ce spēj absorbēt augstas enerģijas jonizējošo starojumu, kuru pārvērš redzamajā gaismā. Šī materiāla priekšrocības ir augsta luminiscences intensitāte, augsts blīvums un ātrs dzišanas laiks (90 ns). [1,3,4] Viena no nozarēm, kurā ir iespējams izmantot GGAG:Ce, ir medicīnas diagnostika, piemēram, tomogrāfijā. [3]

Rentgentomogrāfijā pacients tiek apstarots ar rentgena stariem, kuri pēc cauriešanas caur audiem ierosina luminoforu. Luminiscences intensitāte tiek reģistrēta ar fotodetektoriem. [3]

Pozitronu emisijas tomogrāfijā pacientam tiek ievadīts fluorodezoksiglikozes šķīdums, kas satur ^{18}F radioaktīvo izotopu (pusabrukšanas periods ≈ 2 stundas). Fluorodezoksiglikoze iesaistās vielmaiņā un uzkrājas audzēju skartos audos. Sabrūkot ^{18}F atomam, rodas pozitrons, kas anihilējas saskaroties ar apkārtējās vides elektronu. Rezultātā izdalās enerģija divu gamma kvantu veidā (katra gamma kvanta enerģija ir 511 keV), kuri izstarojas pretējos virzienos un ierosina

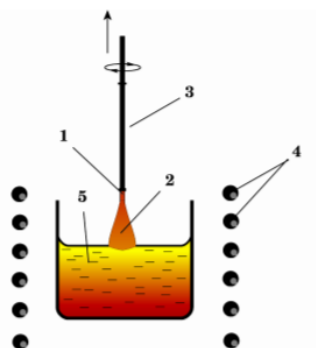
tomogrāfijas iekārtā esošo luminoforu, kas izstaro redzamās gaismas kvantus. Tā var iegūt pietiekami precīzu audzēja atrašanas vietu audos. [2,3]

Scintilatoriem, kas tiek izmantoti kā jonizējošā starojuma detektori, ir jābūt ar augstu blīvumu, kas nodrošina augstu enerģijas absorbciju, ātru luminiscences veidošanu un dzišanu, augstu luminiscences emisijas intensitāti, un radiācijas izturību. GGAG:Ce atbilst šīm prasībām, tomēr tā trūkums ir ilga pēcspīdēšana elektronu lokalizēšanas ķerājcentros dēļ enerģijas pārneses laikā uz Ce^{3+} luminiscences centriem. Tāpēc tika piedāvāts variants mainīt GGAG:Ce luminiscences īpašības, koaktivējot to ar dažādiem joniem. Eksperimentāli tika pierādīts, ka ar divvērtīgajiem joniem koaktivētajiem GGAG:Ce kristāliem ir raksturīga ātrākā luminiscences dzišana. [1–3]

1.4. GGAG:Ce rūpnieciskā ražošana ar Čohraļska metodi

Vispopulārākā granātu un tai skaitā GGAG:Ce kristālu ražošanas metode ir Čohraļska metode. Šī metode ir relatīvi lēta, un to izmanto GGAG:Ce kristālu audzēšanai zinātniskajiem mērķiem. [1,3,12]

Metodes būtība ir sekojoša (1.7. att.). Konteinerā tiek ievietots izejmateriāls (GGAG:Ce gadījumā izejmateriāli ir Gd_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 un CeO_2) un izkausēts. Kausējumā tiek ievietots aizmetnis ar siltuma atvadu. Tiek uzturēta nepieciešama temperatūra, lai notiktu lēna kristalizācija uz aizmetņa. Siltuma atvadītājs tiek vilkts ārā no kausēšanas konteinerā ar konstantu ātrumu, papildus rotējot. Vertikālā atvadītāja kustība ir nepieciešama, lai veidotos jaunie kristāla slāņi, rotējošā kustība nodrošina kausējuma konstantu maisīšanu un riņķveida formas kristāla veidošanās. [12]



1.7. att. Čohraļska metodes shematiskais attēlojums. 1 – aizmetnis, 2 – kristāls, 3 – vilcējstienis-siltuma atvadītājs, 4 – sildītājs, 5 – kausējums [12]

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

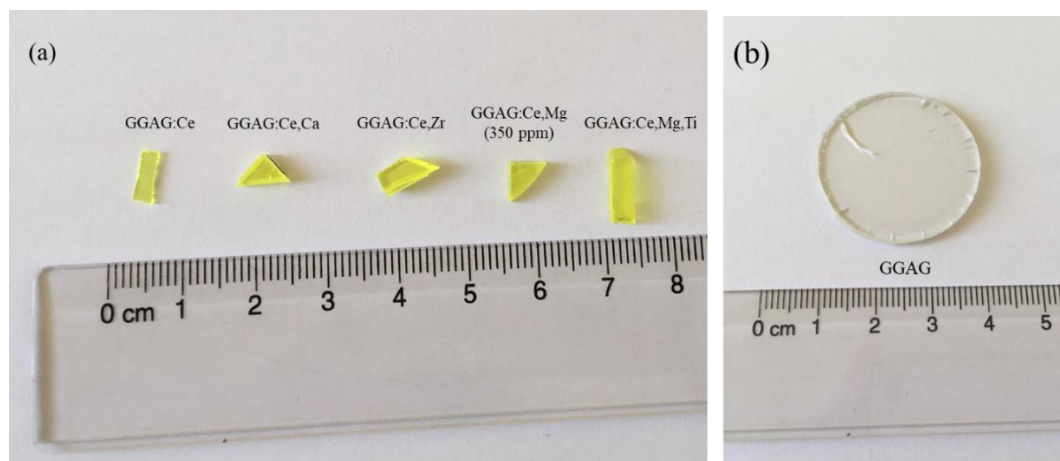
2.1. Paraugu raksturojums

Luminiscences pētīšanai tika izmantoti ar cēriju aktivēti $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ monokristāli, kuri tika izaudzēti ar Čohraļska metodi AAS “Fomos-Materials” Co (Maskava, Krievija). Cērija koncentrācija visos monokristālos ir 3 at%. Monokristāli ir papildus koaktivēti ar sekojošiem joniem: Mg^{2+} (350 ppm), Ca^{2+} (150 ppm), Zr^{4+} (100 ppm), $\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ (80 ppm un 30 ppm attiecīgi). Paraugu raksturlielumi ir apkopoti tabulā 2.1. Salīdzināšanai tika izmantots arī nomināli tīrais GGAG. Monokristāli ir redzami 2.1. attēlā.

Tabula 2.1.

Izmantoto $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ paraugu raksturlielumi

Paraugs	Aktivatori un to koncentrācijas	Biezums, mm
GGAG	-	2,04
GGAG:Ce	Ce (3 at%)	0,49
GGAG:Ce,Zr	Ce (3 at%), Zr (100 ppm)	2,20
GGAG:Ce,Mg	Ce (3 at%), Mg (350 ppm)	1,92
GGAG:Ce,Mg,Ti	Ce (3 at%), Mg (80 ppm), Ti (30 ppm)	1,92
GGAG:Ce,Ca	Ce (3 at%), Ca (150 ppm)	1,68



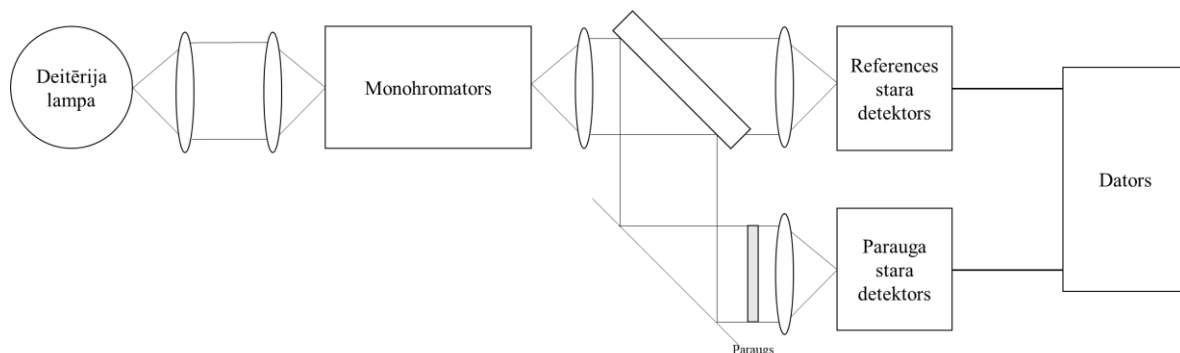
2.1. att. $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ monokristālu paraugi: (a) – GGAG:Ce,X plānie monokristāli; (b) — GGAG monokristāls

2.2. Izmantotā aparatūra

- Agilent Cary 7000 spektrofotometrs
 - mērījumu diapazons: 190-3000 nm
 - izmantotais detektors: UV-Vis R928 PMT
 - monohromators Double out-of-plane Littrow
 - precizitāte $\pm 0,8$ nm
 - UV/Vis difrakcijas režģis 1200 līnijas/mm *blazed at 250 nm*
 - izšķirtspēja UV/Vis $< 0,048$ nm
- Fotoluminiscences spektrometrs FLS1000
 - Xe lampas jauda 450 W
 - mērījumu diapazons: 190-870 nm
- Nd:YAG lāzers Ekspla NT342/3/UV
 - luminiscences ierosmes diapazons 210-2300 nm
 - impulsa platums 5 ns
 - frekvence 10 Hz
- ArF lāzers Excimer PSX-100
 - frekvence 10 Hz
 - ArF spiediens 5,4 bar
 - impulsa platums 2,5 ns
 - maksimāla impulsa jauda 4,0 mJ
- Andor SR-303i-B monohromators/spektrometrs
 - precizitāte $\pm 0,2$ nm
 - izšķirtspēja 0,1 nm
 - difrakcijas režģis 1200 līnijas/mm, 500 nm
- Temperatūras kontrolētājs LakeShore 331 (± 1 K)
- Hēlija kriostats Sumitomo DE-204SLFF
- Oscilogrāfs Tektronix TDS 684A
- Fotoelektronu pavairotājs PG122
- Spiediena detektors 925C Micro Pirani (no 10^{-5} torr līdz atmosfēras spiedienam)
- Kompresors ARS-4HW ar kriostatu DE-202

2.3. GGAG paraugu optiskā blīvuma un absorbcijas mērījumi

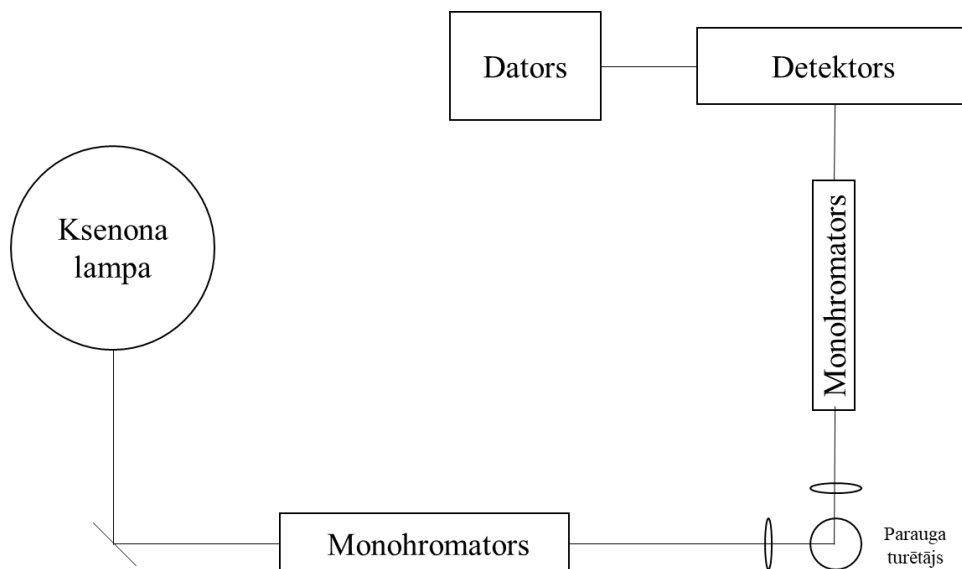
Aktivēto un neaktivētā GGAG monokristālu absorbcijas mērījumiem izmantoja Agilent Cary 7000 spektrofotometru. Tika iegūti paraugu optiskā blīvuma spektri intervālā no 800 nm līdz 200 nm ar soli 0,5 nm. Absorbcijas koeficients katram paraugam tika aprēķināts manuāli no optiskā blīvuma datiem. Mērījumiem tika izmantoti tie paraugi, kuriem ir noteikts biežums.



2.2. att. Agilent Cary 7000 iekārtas shēma optiskā blīvuma mērījumiem

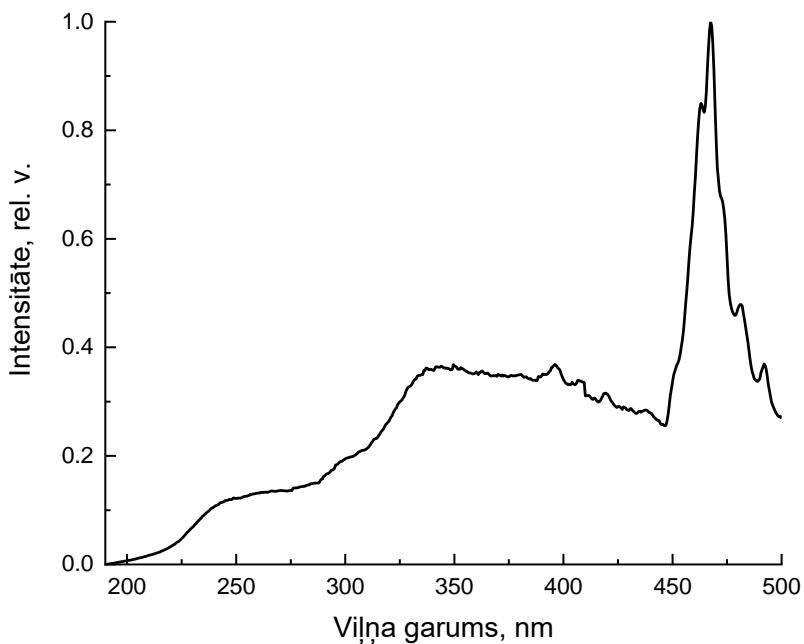
2.4. GGAG paraugu luminiscences un luminiscences ierosmes mērījumi

Paraugu luminiscences un luminiscences ierosmes spektri istabas temperatūrā tika mērīti ar fotoluminiscences spektrometru FLS1000. Ierosmes avots spektrometrā ir ozonu ģenerējošā ksenona lampa. Luminiscences ierosmes mērījumu diapazons bija 190-500 nm ar soli 1 nm, luminiscences emisijas viļņa garums – 550 nm. Luminiscences emisijas mērījumu diapazons bija 480-800 nm ar soli 2 nm, ierosmes viļņa garums – 450 nm.



2.2. att. Fotoluminiscences spektrometra FLS1000 struktūra

Koriģēti spektri tika uzņemti, ņemot vērā lampas luminiscences ierosmes spektru (luminiscences emisija pie 550 nm, 2.3. att.). Ierosmes intensitātes maksimums atrodas pie 468 nm.



2.3. att. Ozona lampas luminiscences ierosmes spektrs

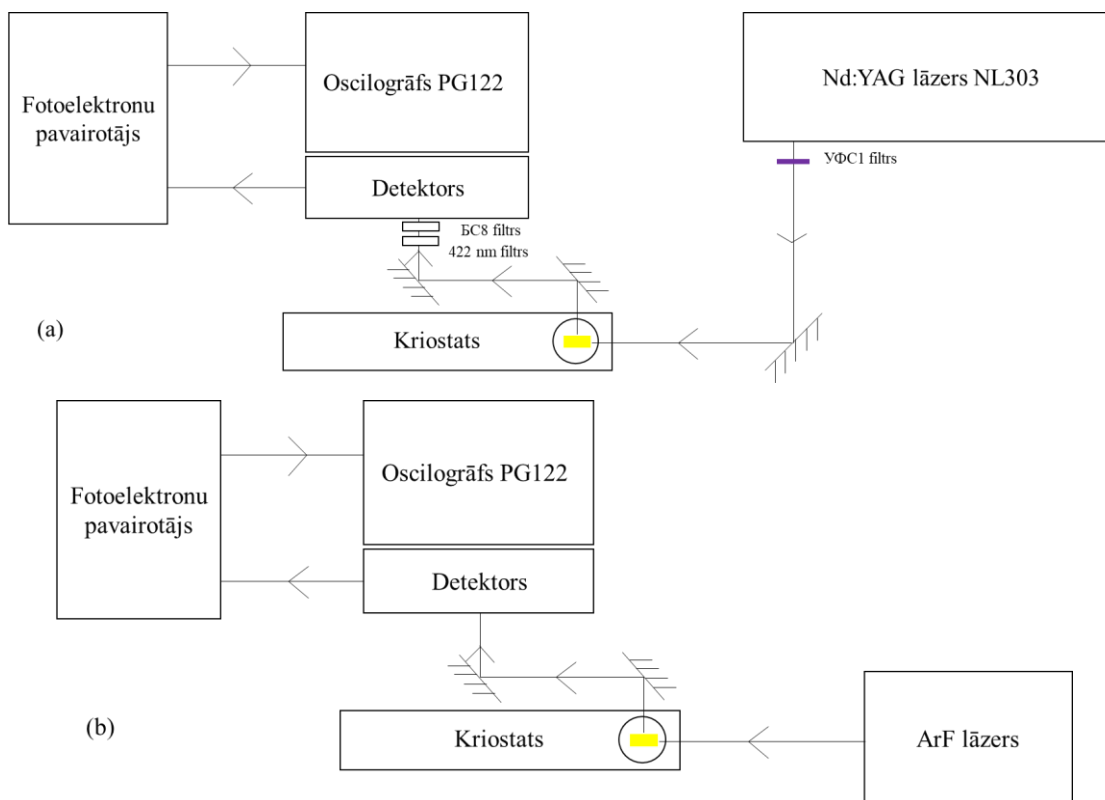
2.5. GGAG paraugu luminiscences dzišanas kinētikas mērījumi

Koaktivēto GGAG:Ce paraugu luminiscences dzišanas kinētikas mērījumi tika iegūtas, ierosinot tos ar lāzeru Ekspla NT342/3/UV, savienotu ar Andor SR-303i-B monohromatoru/spektrometru. Paraugi tika ierosināti pie viļņu garumiem 275 nm un 340 nm, luminiscences emisija tika reģistrēta pie 550 nm. Luminiscences dzišanas kinētikas temperatūras atkarība tika iegūta vakuumā, izmantojot hēlija kriostatu Sumitomo DE-204SLFF, pie temperatūrām 10 K – 100 K ar soli 10 K; 120 K – 200 K ar soli 20 K; 230 K; 260 K; 280 K; 300 K; 320 K. Paraugu temperatūras kontrole tika veikta ar temperatūras kontrolētāju LakeShore 331 ar precizitāti ± 1 K. Mērījumu laikā tika izmantoti sekojošie filtri: BC8 (caurlaidība pie viļņu garuma līdz 380 nm), YFC1 (caurlaidība pie viļņu garumiem 240-420 nm) un 422 nm filtrs (XUL0422 Longpass, diametrs 25 mm, biezums 1 mm).

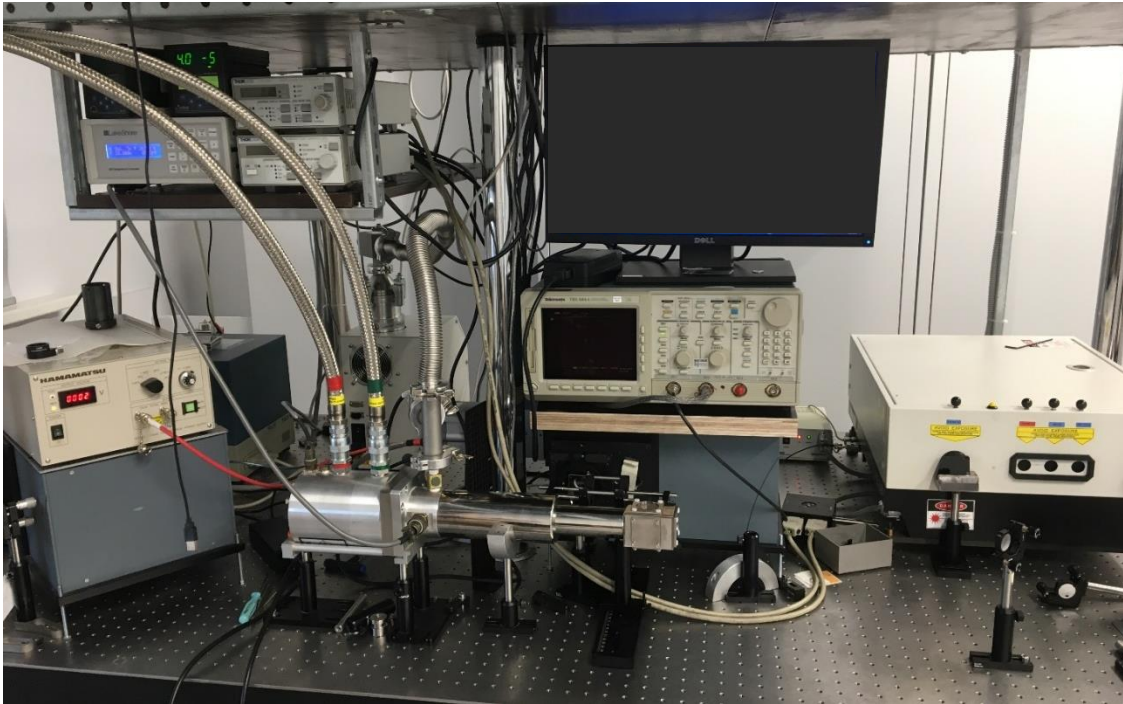
Luminiscences dzišanas kinētikas zem ierosinājuma 193 nm (luminiscences emisija pie 550 nm) tika iegūtas ar ArF lāzeru Excimer PSX-100 (frekvence 10 Hz, ArF spiediens 5,4 bar,

impulsa platums 2,5 ns, maksimāla impulsa jauda 4,0 mJ). Filtri netika izmantoti mērījumiem ar ierosinājumu 193 nm.

Luminiscences dzišanas kinētiku mērījumu eksperimentālā iekārta redzama 2.4 un 2.5. attēlos.

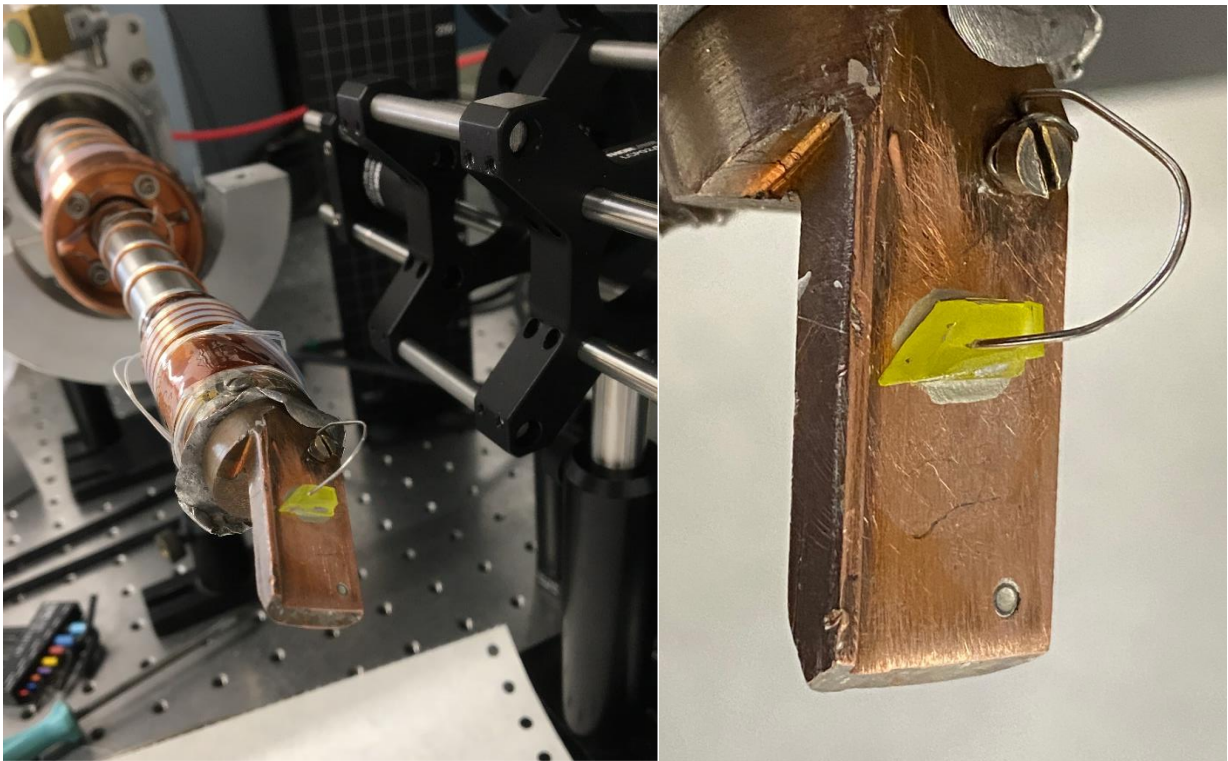


2.4. att. Luminiscences dzišanas kinētikas mērīšanas iekārtu shematisks attēlojums: (a) – ierosinājums 275 nm un 340 nm; (b) – ierosinājums 193 nm



2.5. att. Luminiscences dzišanas kinētikas mērīšanas iekārta

Paraugu novietojums kriostatā redzams fotogrāfijās 2.6. attēlā. Paraugs tika piestiprināts pie kriostata ar sudraba saturošu siltumvadošu pastu.

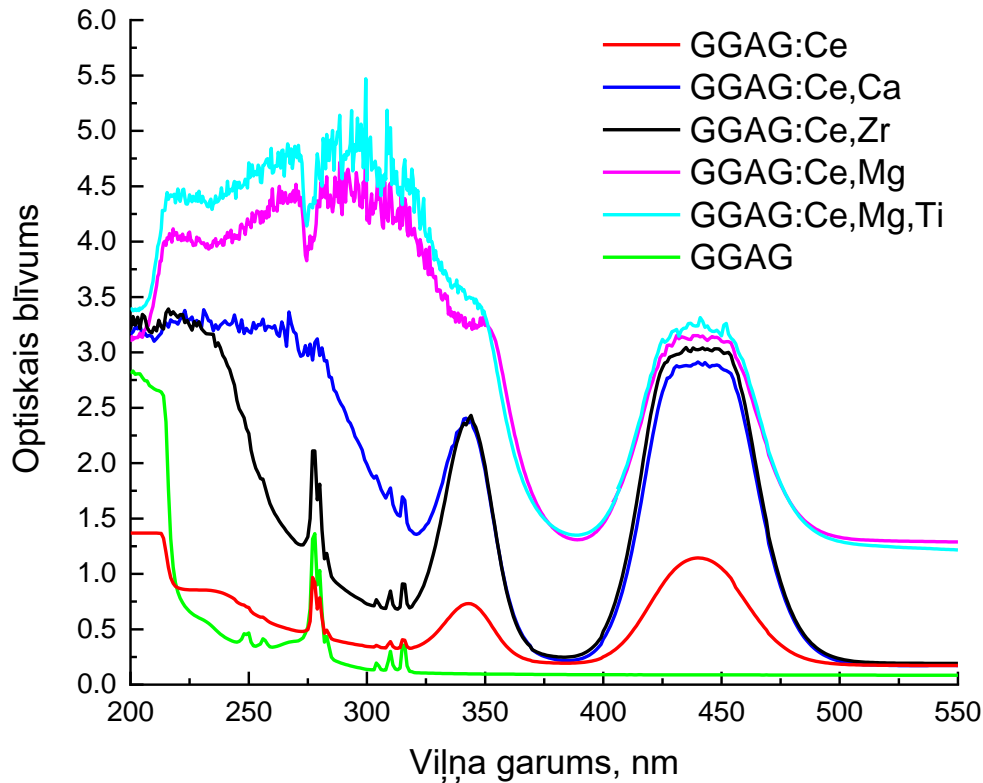


2.6. att. Parauga novietojums uz kriostata “aukstā pirksta”

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. GGAG:Ce optiskā blīvuma un absorbcijas mērījumi

Lai iegūtu datus par to, kādos viļņa garumos pētāmie paraugi vislabāk absorbē gaismu, tika uzņemti optiskā blīvuma spektri (3.1. att.).



3.1. att. GGAG paraugu optiskā blīvuma spektri

Magnija un kalcija jonus saturošie GGAG:Ce paraugi pie viļņa garumiem zem 350 nm ļoti labi absorbē gaismu, kas pārsniedz spektrometra jūtību. Lai iegūtu labāku priekšstatu par divvērtīgu jonu saturošu GGAG:Ce paraugu zemo enerģiju fotonu absorbciju, būtu jāizvēlas daudz plānāki kristāli. Arī plata josla ar maksimumu pie 440 nm gandrīz pārsniedz spektrometra jūtību un ir platāka nekā GGAG:Ce bez koaktivatora joniem absorbcijas šaurākā absorbcijas josla. Visiem paraugiem pie viļņa garumiem virs 500 nm optiskā blīvuma spektrs ir taisne.

Izmantotie GGAG monokristālu paraugi atšķiras ar biezumu, tāpēc uzņemtie spektri tika pārrēķināti uz absorbcijas koeficientiem, kurus var salīdzināt savā kopā:

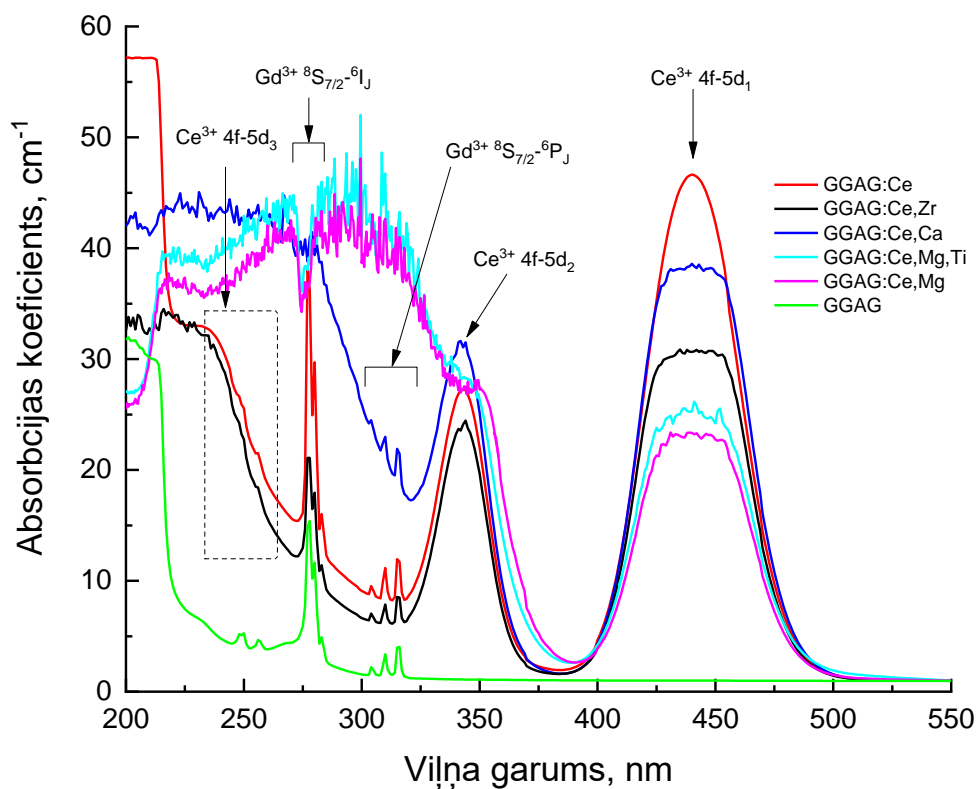
$$K = \frac{2,303 \cdot OB}{l}, \quad (3.1)$$

kur K – absorbcijas koeficients, cm^{-1} ;

OB – optiskais blīvums;

l – biezums, cm . [6]

Absorbcijas koeficienta atkarība no viļņa garuma ir attēlota 3.2. attēlā.



3.2. att. GGAG paraugu absorbcijas koeficienta atkarība no viļņa garuma

Nedopētajam GGAG ir novērojamas tikai Gd^{3+} raksturīgas $4f-4f$ pārejām atbilstošas asas līnijas pie ≈ 310 nm (${}^8S_{7/2}-{}^6P_1$) un 275 nm (${}^8S_{7/2}-{}^6P_1$). [9] Līnijas absorbcijas spektrā ir asas tādēļ, ka notiek $4f$ orbitāļu ekranēšana ar orbitālēm ar augstāko enerģiju ($5s$ un $5p$), tāpēc $4f$ orbitālēm nav novērojama sašķelšanās kristāliskā lauka iedarbības dēļ.

GGAG:Ce ir novērojamas papildu divas platas joslas pie 450 nm un 340 nm, kas atbilst attiecīgi Ce^{3+} jona pārejām $4f-5d_1$ un $4f-5d_2$. [9] Zem 270 nm ir novērojama arī ļoti plata absorbcijas josla, kas ir raksturīga visiem ar cēriju aktivētiem GGAG kristāliem un kas iespējami raksturo Ce^{3+} jona $4f-5d_3$ pāreju (3.2. att. apzīmēta ar punktētām līnijām).

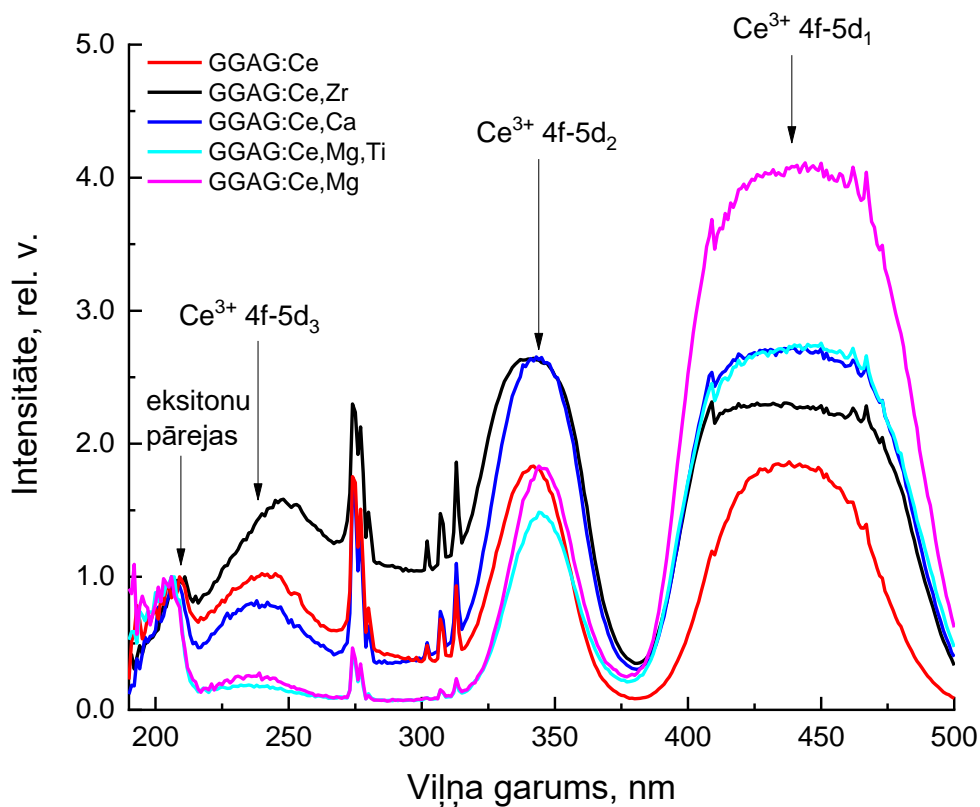
Savukārt, GGAG paraugiem, kas ir koaktivēti ar Ca^{2+} , Mg^{2+} un $\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ joniem platā josla zem 300 nm ir ļoti intensīva un pārsniedz spektrometra jūtību (iekārtas jūtība attiecas arī uz

4f-5d₁ joslu koaktivētajiem GGAG:Ce paraugiem). Precīzākajiem mērījumiem būtu jāizmanto daudz plānāki kristāli. Tā kā šī parādība ir novērojama visiem paraugiem, kas ir koaktivēti ar divvērtīgajiem joniem, var secināt, ka tās cēlonis rodas trīsvērtīgā jona aizvietošanā ar divvērtīgo, veidojot daļēji negatīvo lādiņu, kuru kompensē Ce³⁺ jonu pārvēršana Ce⁴⁺ jonos. Tālāk notiek lādiņa pārnese no O²⁻ joniem uz Ce⁴⁺, kam seko intensīvā UV starojuma absorbcija.

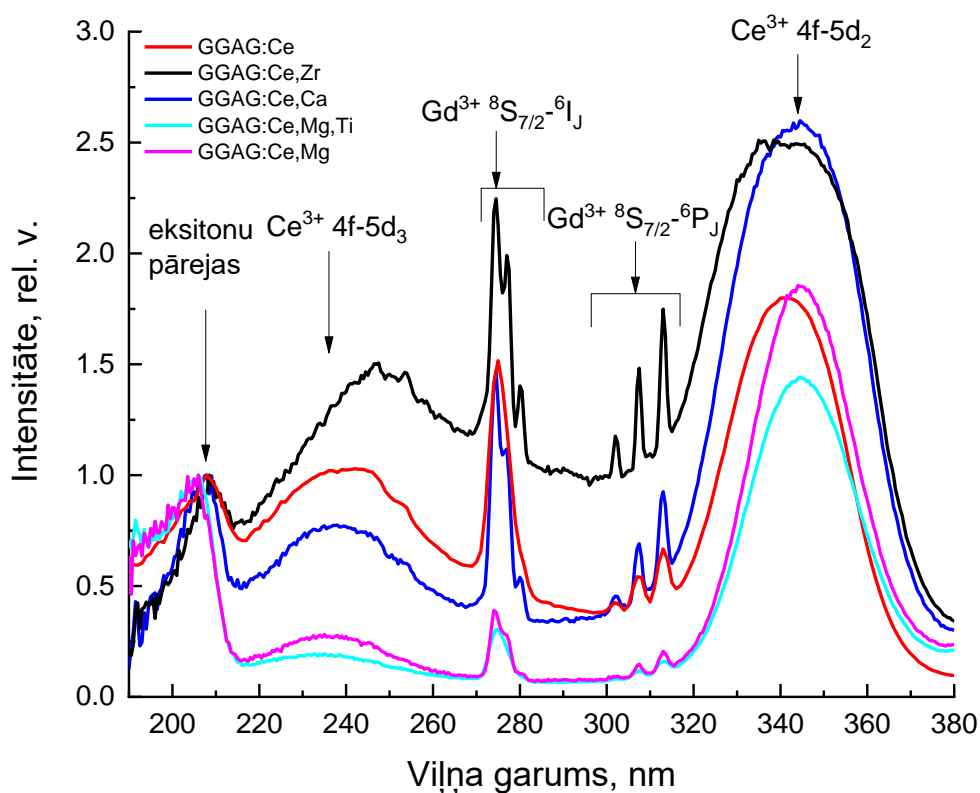
Koaktivētajiem ar Zr⁴⁺ joniem paraugam UV starojuma absorbcijas josla ir līdzīga GGAG:Ce. Aizvietojojot trīsvērtīgo jonu ar Zr⁴⁺, notiek daļēji pozitīvā lādiņa rašanās, kas pārvērš visus Ce⁴⁺ jonus Ce³⁺ jonos. Tālākais kompensācijas mehānisms nav zināms.

3.2. Luminiscences emisijas un luminiscences ierosmes mērījumi istabas temperatūrā

Luminiscences ierosmes spektri tika uzņemti istabas temperatūrā pie emisijas viļņa garuma 550 nm, kas atbilst Ce³⁺ jona 5d-4f pārejai (sk. 3.3.-3.4. att.).



3.3. att. GGAG:Ce un koaktivētu GGAG:Ce kristālu luminiscences ierosmes spektri, normalizēti pie 208 nm – 210 nm eksitonu joslas



3.4. att. GGAG:Ce un koaktivētu GGAG:Ce kristālu luminiscences ierosmes spektri diapazonā no 190 nm līdz 380 nm, normalizēti pie 208 nm – 210 nm eksitonu joslas

Luminiscences ierosmes joslas ar maksimumu 440-450 nm forma 3.3. attēlā ir kroplota visiem paraugiem tādēļ, ka šajā spektra daļā ir novērojama intensīva absorbcijas josla (3.2. att.).

Luminiscences ierosmes spektrs visiem GGAG:Ce paraugiem ar emisiju pie viļņa garuma 550 nm ir novērojamas joslas, kas atbilst Ce^{3+} ierosināšanai, Gd^{3+} ierosināšanai un eksitonu pārejām.

Platas joslas ar maksimumiem pie 440 nm un 340 nm apzīmē Ce^{3+} jonu tiešu ierosināšanu, kas veido Ce^{3+} iekšcentru luminiscenci, respektīvi, notiek 4f-5d₁ un 4f-5d₂ pārejas attiecīgi.

Asas līnijas ≈ 310 nm un 275 nm ir raksturīgas Gd^{3+} jau minētajām 4f-4f pārejām. Tas nozīmē, ka rekombinējot notiek enerģijas pārnese no Gd^{3+} uz Ce^{3+} luminiscences centriem, tāpēc šīs līnijas ir novērojamas, reģistrējot Ce^{3+} emisiju pie 550 nm.

Iepriekšminētās Ce^{3+} un Gd^{3+} luminiscences ierosmes joslas sakrīt ar absorbcijas spektrā attēlotajām joslām. Joslas zem 270 nm, kas bija slēptas absorbcijas spektrā augstās intensitātes dēļ, ir skaidri novērojamas luminiscences ierosmes spektrā, kas apstiprina, ka zem 270 nm notiek lādiņa

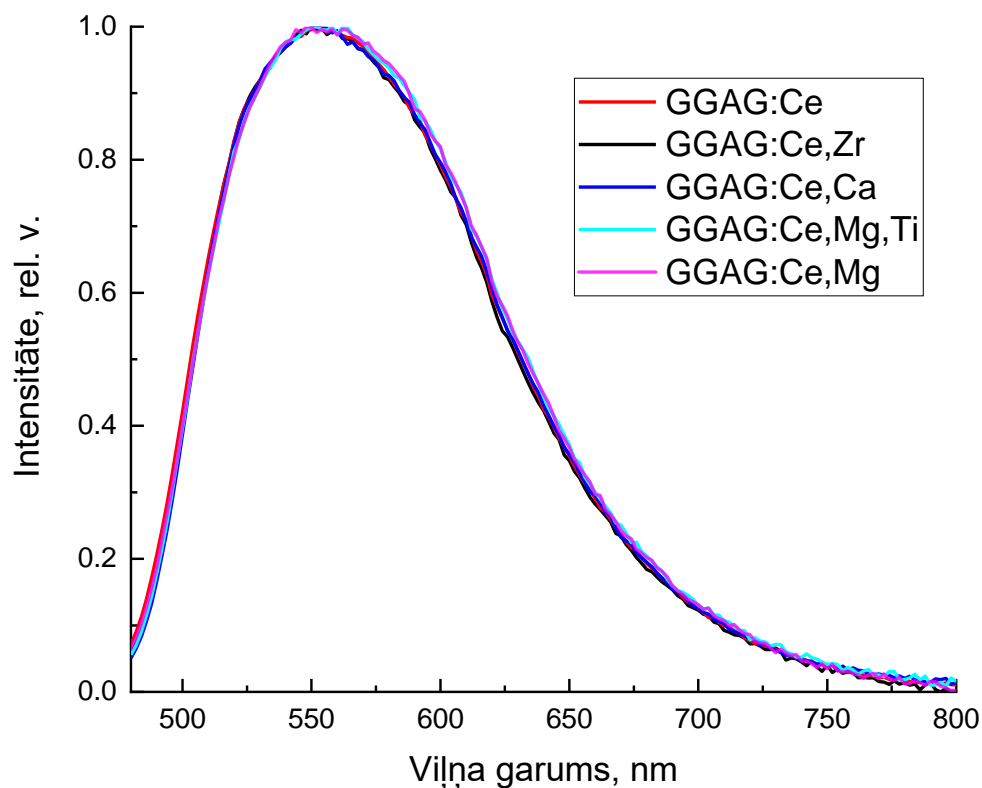
pārnesē no O^{2-} uz Ce^{4+} . Luminiscences ierosmes spektrā tās josla netraucē, jo lādiņa pārneses rezultātā veidojas Ce^{3+} jons pamatstāvoklī.

Josla ar maksimumu pie 208-210 nm atbilst eksitonu pārejai, tāpēc spektrs tika normalizēts šajā viļņu garumā. Atkarībā no koaktivatora veida, maksimums tiek nobīdīts, kas var notikt neliela aizliegtās zonas platuma izmaiņa saistībā ar vājām stehiometrijas izmaiņām atkarībā no koaktivatoriem un aizvietošanas mehānisma. To apstiprina literatūras dati par GGAG:Ce Ga/Al sastāva ietekmi uz aizliegtās zonas platumu (palielinot Ga^{3+} koncentrāciju, notiek aizliegtās zonas sašaurināšana, bet palielinot Al^{3+} koncentrāciju, respektīvi notiek aizliegtās zonas paplašināšana). [3,4]

Plata josla ar maksimumu pie viļņa garuma 235 nm visticamāk atbilst $4f-5d_3$ pārejai. Zr^{4+} saturošam paraugam ir novērojama maksimuma nobīde līdz 245 nm, kas iespējami saistīts ar Zr^{4+} jonu rādītājiem struktūras defektiem, kas veido jaunu joslu luminiscences ierosmes spektrā.

Uzņemot luminiscences ierosmes spektrus pie 550 nm, kas atbilst Ce^{3+} centru starojumu, tika pierādīts, ka rekombinācijas procesā ierosinot Gd^{3+} jonus notiek enerģijas pārnesē uz Ce^{3+} centriem, kuras rezultātā notiek gaismas emisija dzeltenajā-zaļajā spektra daļā.

Luminiscences emisijas procesi tiek apskatīti tālāk, uzņemot luminiscences spektrus, ierosinot GGAG:Ce paraugus ar 450 nm, kas atbilst gan Ce^{3+} centru ierosinājumam. (sk. 3.5. att.).



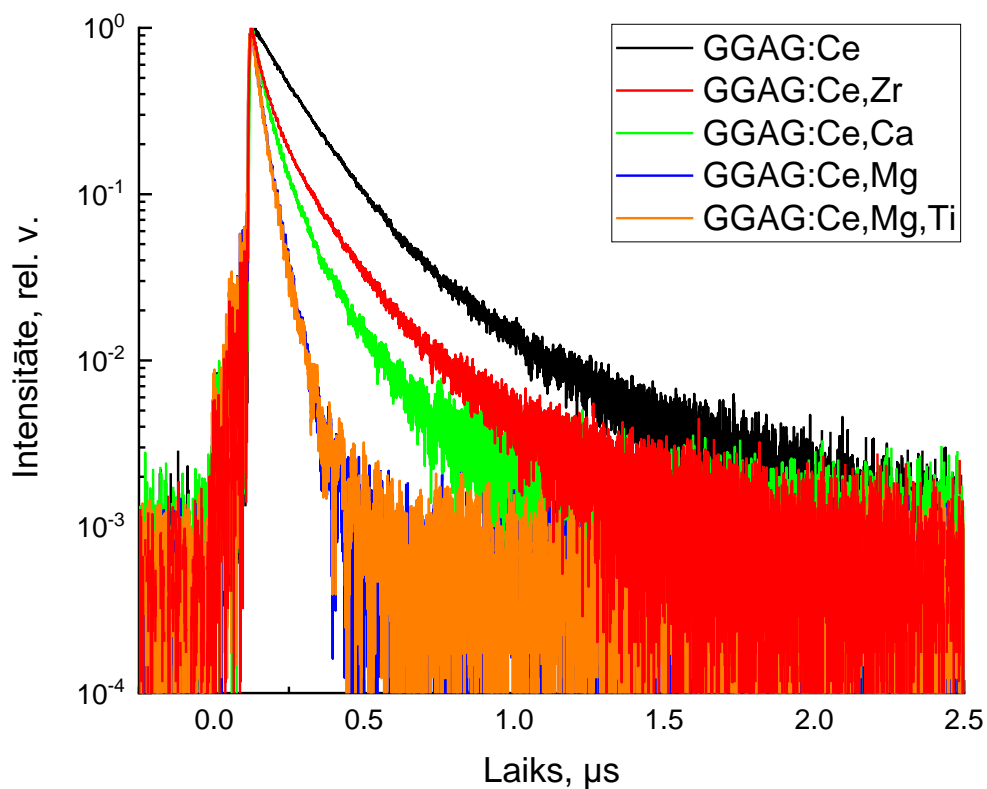
3.5. att. Luminiscences spektrs GGAG:Ce un koaktivētiem GGAG:Ce kristāliem zem 450 nm ierosinājuma istabas temperatūrā

Luminiscences spektrs ir normalizēts pēc maksimuma, jo kristālu forma un blīvums ir atšķirīgi un nav iespējas salīdzināt savstarpējo intensitāti. Tādēļ varam spriest tikai par spektra formu.

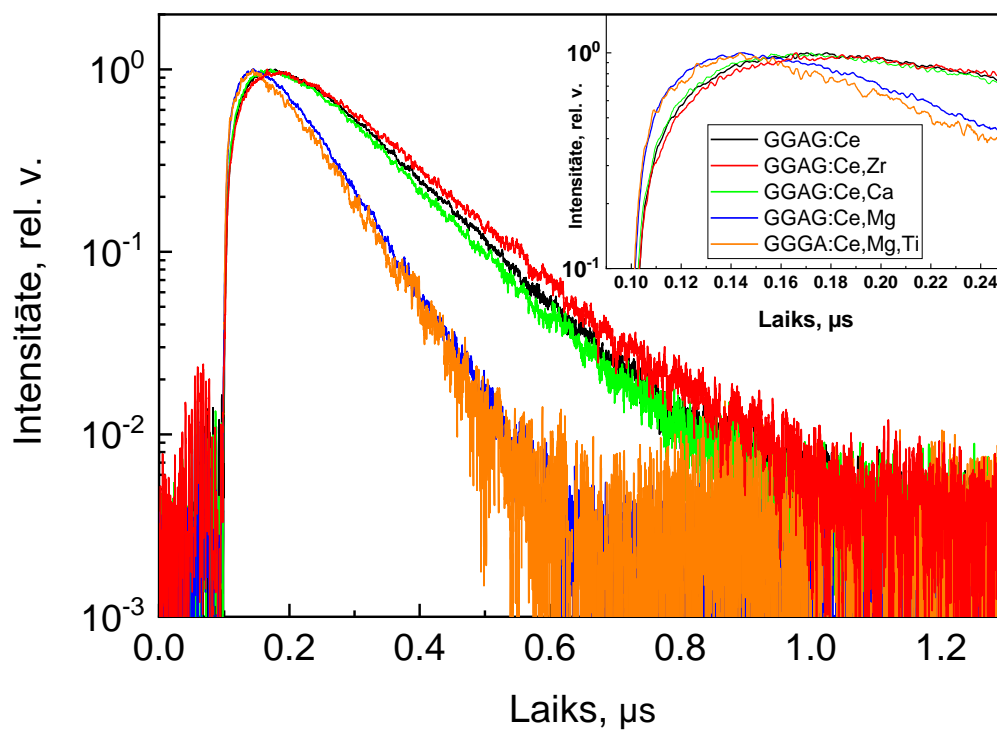
Luminiscences emisijas plata josla ar aptuvenu maksimumu pie 550 nm apzīmē Ce^{3+} centru izstarojumu un neatbilst Gausa sadalījumam. Tas ir saistīts ar Ce^{3+} pamatstāvokļa sašķelšanu termos $^2F_{5/2}$ un $^2F_{7/2}$, tāpēc ierosināto stāvokļu relaksāciju notiek līdz abiem pamatlīmeņiem un mums redzamā plata asimetriskā josla ir būtībā divas tuvi izvietotas joslas, kas atbilst Gausa sadalījumam. Atšķirības spektrā atkarībā no piemaisījuma joniem nav novērojamas.

3.3. Luminiscences dzišanas kinētika istabas temperatūrā

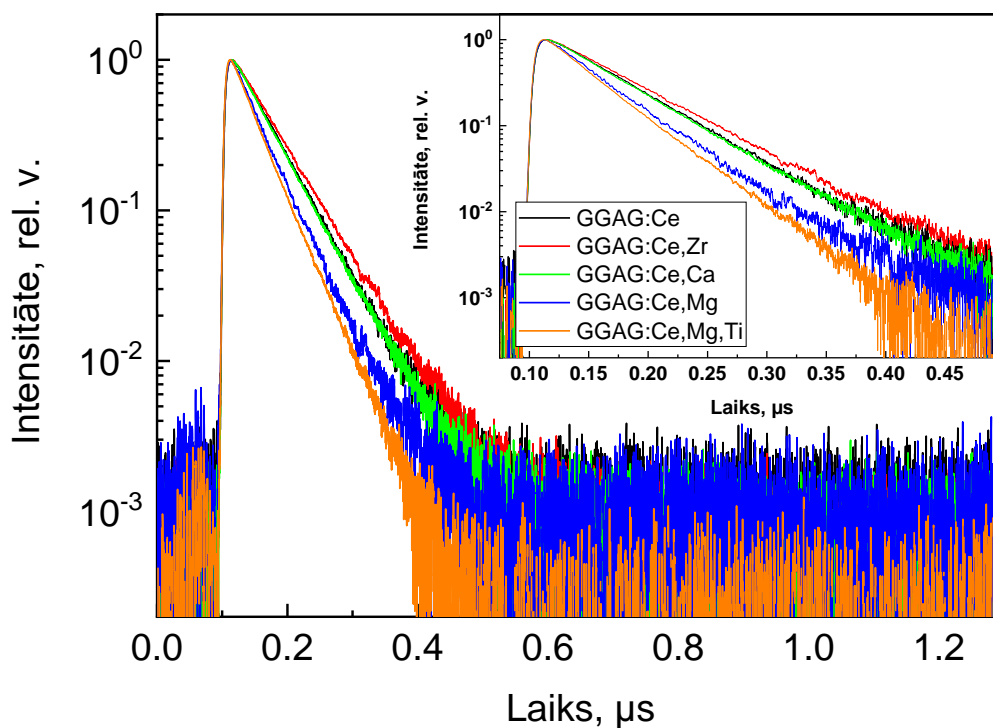
Tika iegūtas luminiscences dzišanas kinētikas istabas temperatūrā pie luminiscences emisijas 550 nm. Izvēlētais ierosinājums 193 nm atbilst fotoniem ar enerģiju, kas pārsniedz aizliegtās zonas platumu, 275 nm iedarbojas uz Gd^{3+} luminiscences centriem, 340 nm – uz Ce^{3+} centriem (sk. 3.6.-3.8. att.).



3.6. att. GGAG:Ce luminiscences dzišanas kinētikas istabas temperatūrā, ierosinot ar 193 nm lāzeru



3.7. att. GGAG:Ce luminiscences dzišanas kinētikas istabas temperatūrā, ierosinot ar 275 nm lāzeru



3.8. att. GGAG:Ce luminiscences dzišanas kinētikas istabas temperatūrā, ierosinot ar 340 nm lāzeru

340 nm ierosināšana atbilst Ce^{3+} jona $4f-5d_2$ pārejai. Visātrāk luminiscences dzišana notika paraugiem, kuri satur Mg^{2+} un $\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ jonus (tas ir līdzīgs arī citiem ierosinājumiem). Rekombinācijas laikā elektrons no $5d_2$ līmeņa tiek iesaistīts Mg^{2+} rādītajā struktūras defektā, kura rezultātā notiek bezizstarojuma rekombinācija. Visus paraugus ierosinot ar 340 nm, dzišana notiek eksponenciāli un satur tikai vienu komponenti.

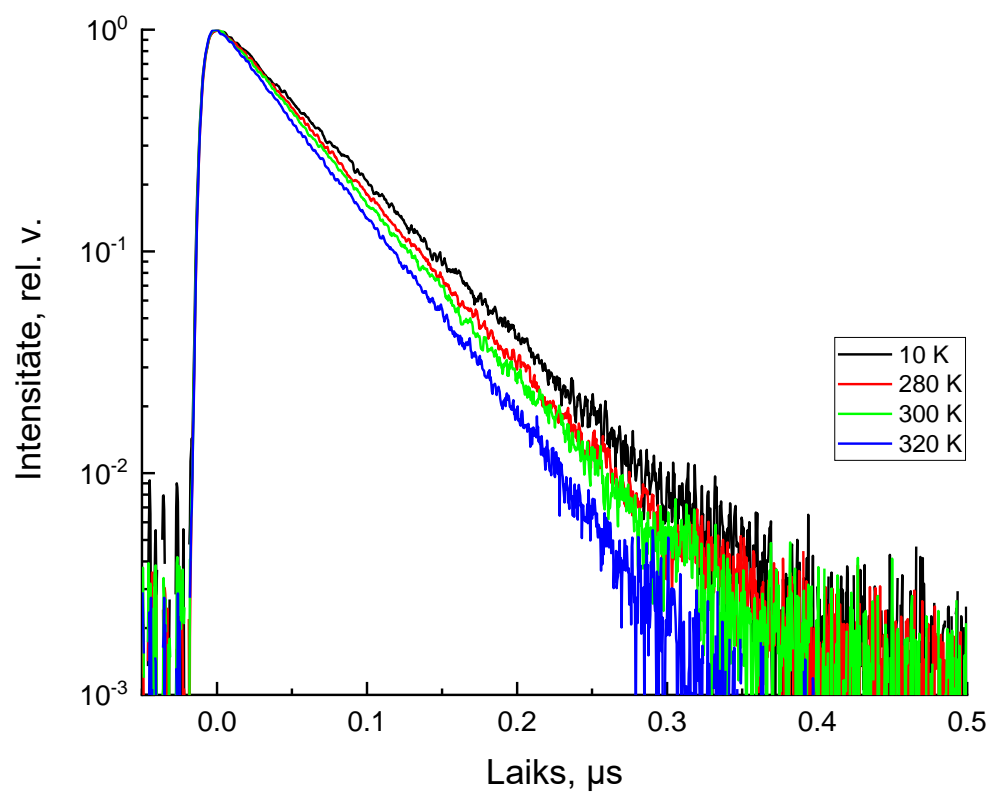
Ierosinot paraugus ar 275 nm fotoniem, notiek Gd^{3+} luminiscences centru ierosināšana. Luminiscences dzišanas grafikos ir redzams, ka šajā ierosinājumā ir ļoti lēna luminiscences veidošanās un neeksponenciālā dzišana, kas atšķiras no tiešas Ce^{3+} jonu ierosināšanas. Luminiscencei šajā gadījumā ir raksturīga Gd^{3+} enerģijas pārnese uz Ce^{3+} . Ierosinot Gd^{3+} ar 275 nm fotoniem, notiek Gd^{3+} $4f-4f$ pāreja $^8\text{S}_{7/2}-^6\text{I}_1$, tālāk rekombinācija notiek bez gaismas izstarošanas līdz $4f$ līmenim ar zemāku enerģiju ($^6\text{I}_1-^6\text{P}_1$), kas ir ļoti lēns un luminiscences dzišanas ātrumu limitējošais aizliegtais process, kas ir lēnas luminiscences veidošanas cēlonis. Tālākā rekombinācija notiek līdz $^8\text{S}_{7/2}$ ar enerģijas pārnesei uz Ce^{3+} .

Lēnu dzišanas luminiscenci, ierosinot ar 193 nm, savukārt, nevar izskaidrot kā ierosināšanu ar 275 nm, jo notiek ierosināšana ar lielākās enerģijas, nekā aizliegtās zonas platums, fotoniem, nevis noteiktu jonu mērķtiecīgā ierosināšana. Istabas temperatūrā dzišanas kinētikas ir vienas komponentes eksponenciālās tikai magnija saturošiem paraugiem, citiem – novērojamas vairāku komponentu luminiscences dzišana.

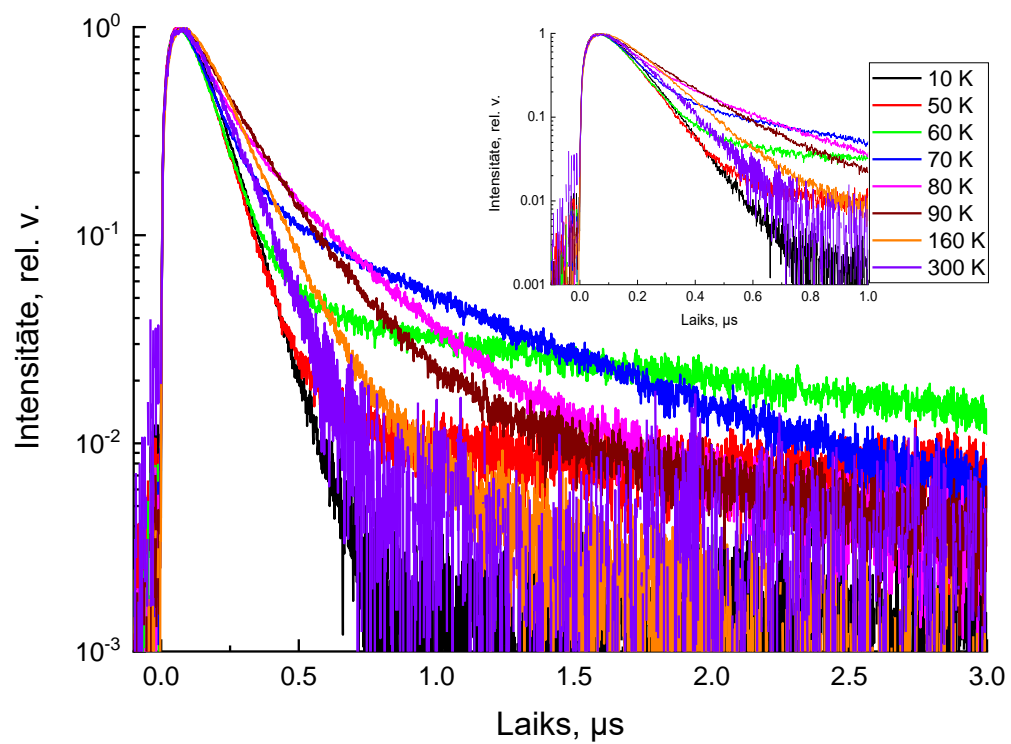
3.4. Luminiscences dzišanas temperatūras atkarība

Luminiscences dzišanas kinētikas temperatūras atkarība tika izmērīta tīrajam GGAG:Ce un paraugiem, kas dopēti ar Zr^{4+} , Ca^{2+} , kā arī ar Mg^{2+} . Dzišanas kinētikas tika normalizētas pie maksimuma, intensitātes netika salīdzinātas. Temperatūras atkarība tika izmērīta ierosinot pie 340 nm (Ce^{3+} ierosinājums), 275 nm (Gd^{3+} ierosinājums) un 193 nm (ar enerģiju lielāk nekā aizliegtās zonas platums). Lielā datu apjoma dēļ tika parādītas tikai tās luminiscences dzišanas kinētiku līknes, kas nepārklājas ar tuvas temperatūras datiem.

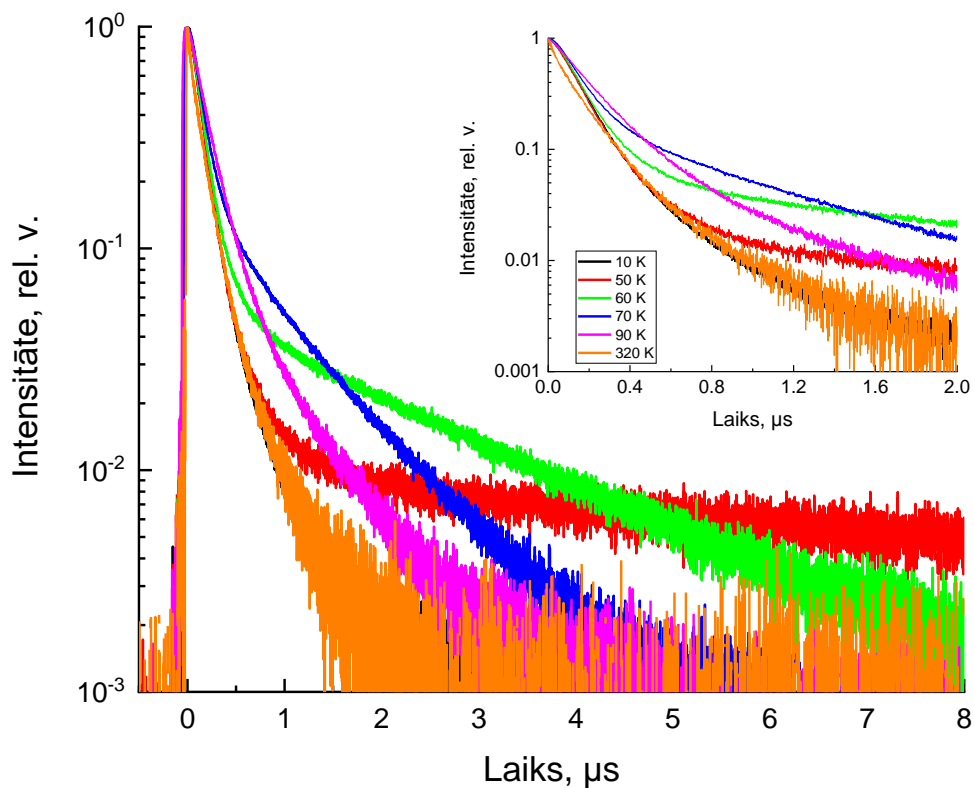
GGAG:Ce luminiscences dzišanas temperatūras atkarība. GGAG:Ce dzišanas kinētikas ir attēlotas 3.9.-3.11 attēlos dažādās temperatūrās. Luminiscences dzišanai, kas atbilst 275 nm un 193 nm, ir raksturīgs gan daudz ilgākais laiks, nekā Ce^{3+} tiešajam luminiscences centru ierosinājumam, gan ļoti lēnās dzišanas komponente temperatūrās 60 K un 70 K. Ilgākais dzišanas laiks pie 275 nm ierosinājuma ir raksturīgs arī citiem paraugiem. Paraugam ir raksturīga dzišanas laiku palielināšana līdz aptuveni 80 K – 100 K un tālākā samazināšana. Ir novērojams arī, ka ierosinot ar viļņa garumu 340 nm, temperatūra būtiski neietekmē dzišanas laikus, tie ievērojami samazinās tikai istabas temperatūras tuvumā, tāpēc grafikā nav parādītas dzišanas kinētikas starp 10 K un 280 K. Luminiscences dzišanas kinētikas 3.10. un 3.11. att. (attiecīgi ar ierosinājumu 275 nm un 193 nm) nav logaritmiskas un sastāv no vairākām komponentēm.



3.9. att. GGAG:Ce luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 340 nm, emisija 550 nm)

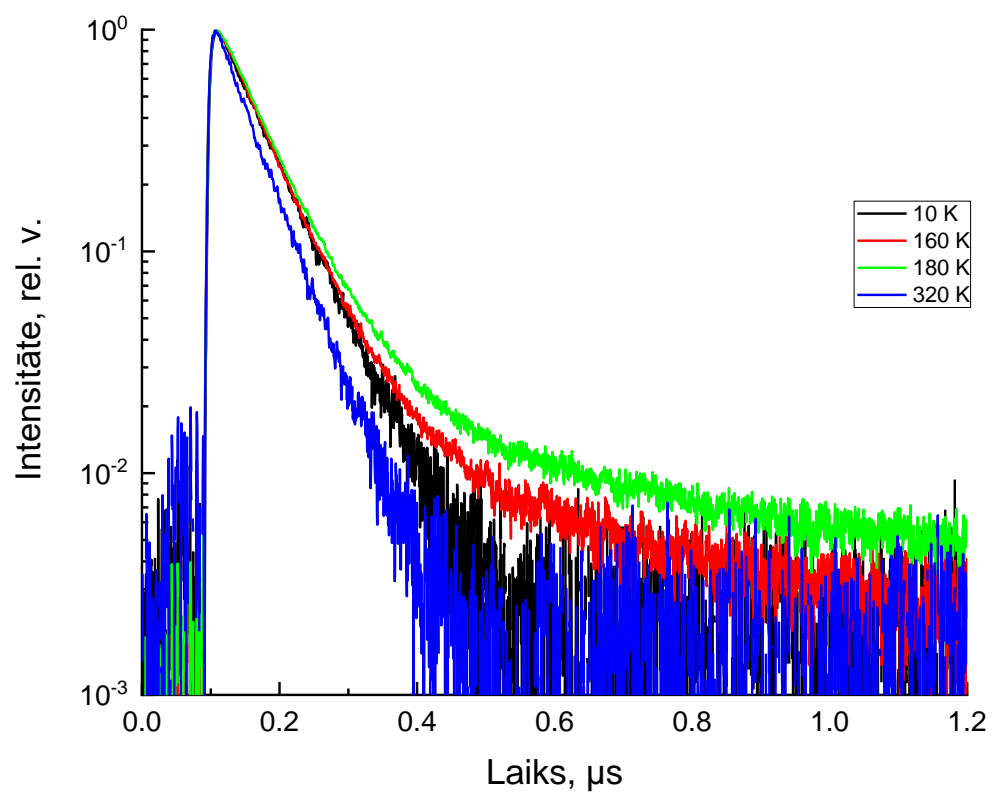


3.10. att. GGAG:Ce luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 275 nm, emisija 550 nm)

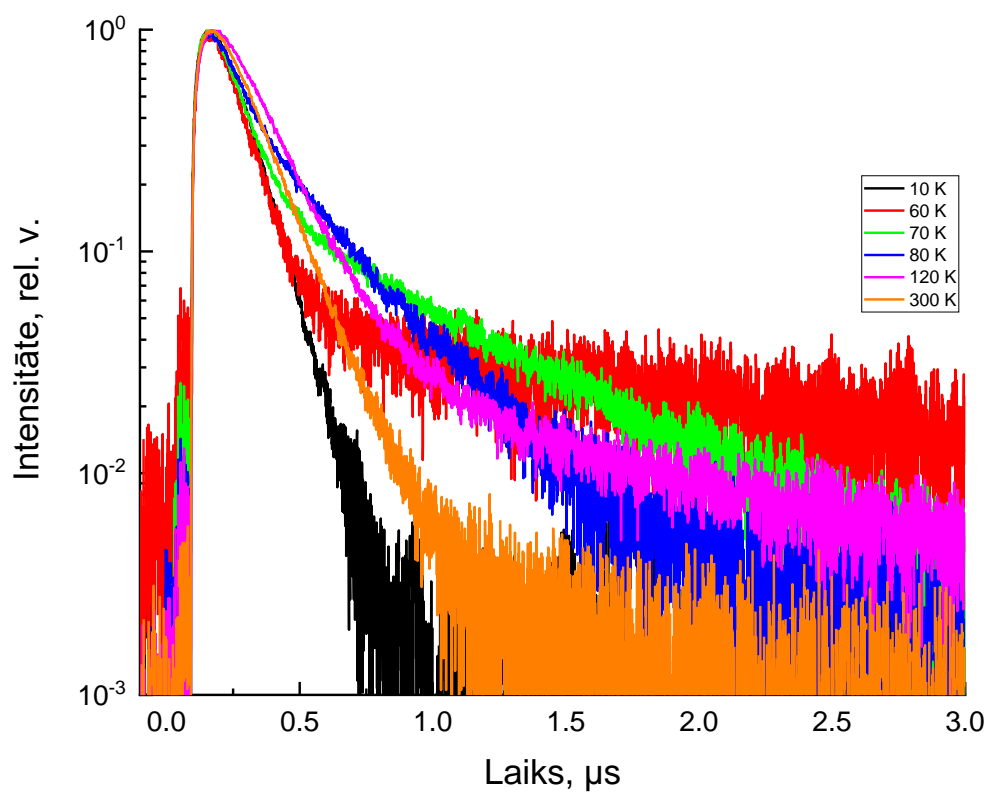


3.11. att. GGAG:Ce luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 193 nm, emisija 550 nm)

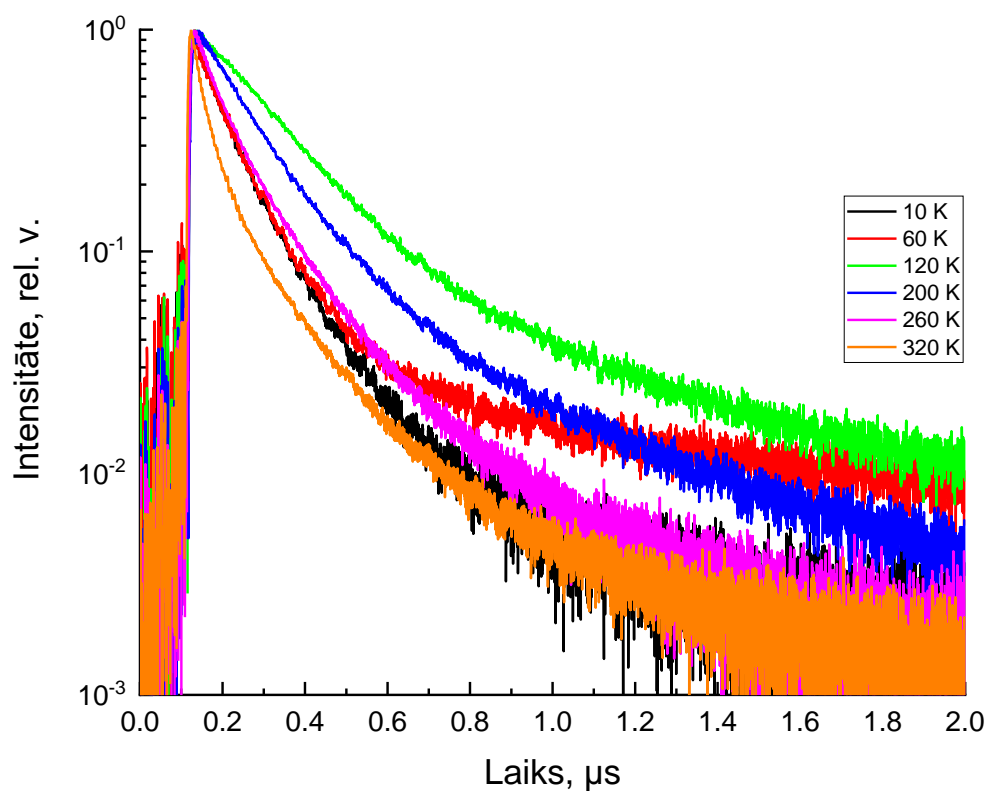
GGAG:Ce,Zr luminiscences dzišanas temperatūras atkarība. Luminiscences dzišanas kinētikas dopētajam ar Zr^{4+} joniem GGAG:Ce paraugam ir 3.12.-3.14. att. Novērojams, ka kaut gan dzišanas laiki pakļaujas tādām pašām sakarībām, kā GGAG:Ce bez koaktivatoriem, jau ierosinot paraugu ar 340 nm luminiscences dzišana nav visās temperatūrās eksponenciālā, kas var liecināt par Zr^{4+} rādītājiem struktūras defektiem, jo notiek būtiska dzišanas laiku palielināšana pie 180 K.



3.12. att. GGAG:Ce,Zr luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 340 nm, emisija 550 nm)

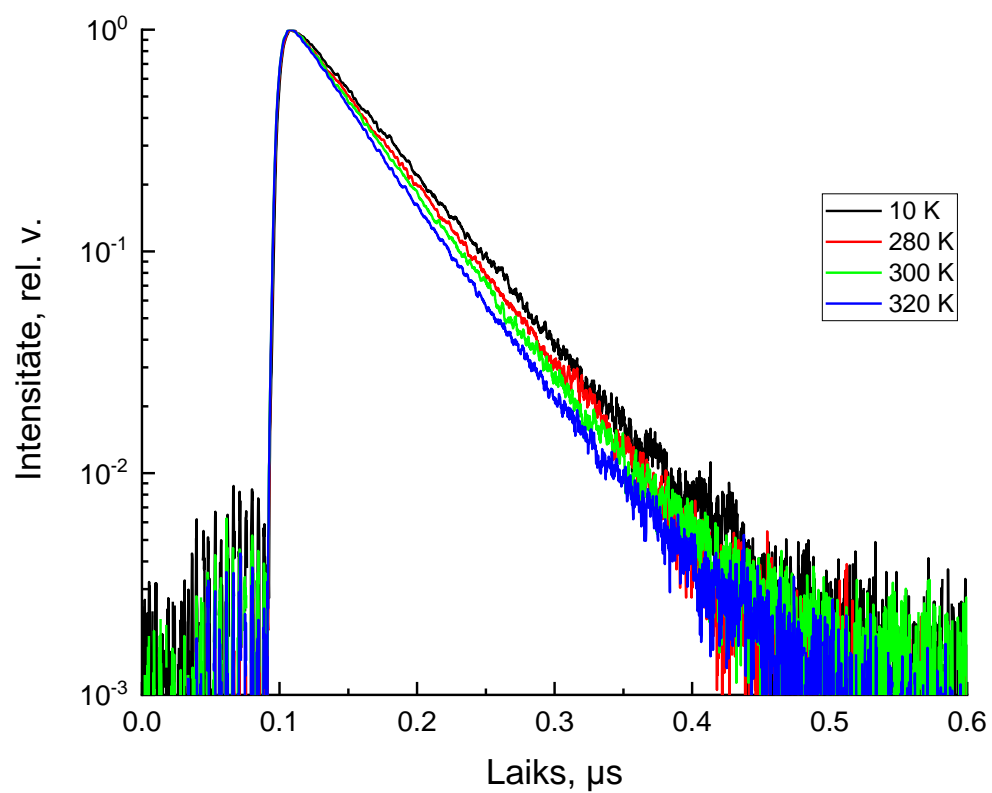


3.13. att. GGAG:Ce,Zr luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 275 nm, emisija 550 nm)

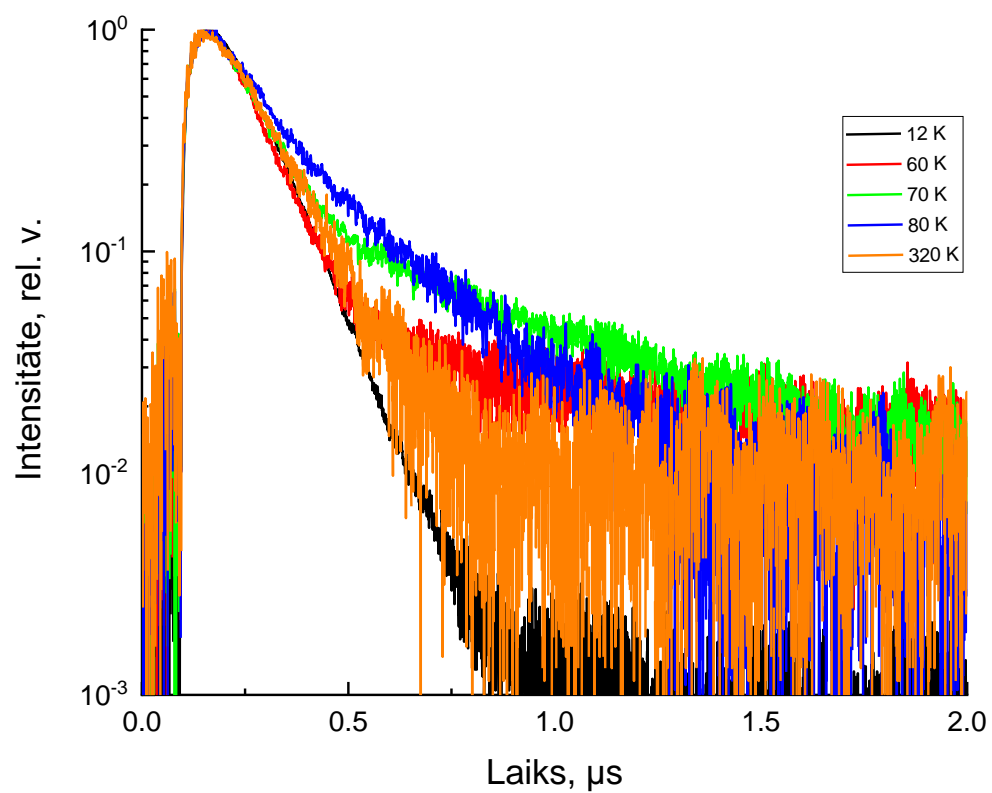


3.14. att. GGAG:Ce,Zr luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 193 nm, emisija 550 nm)

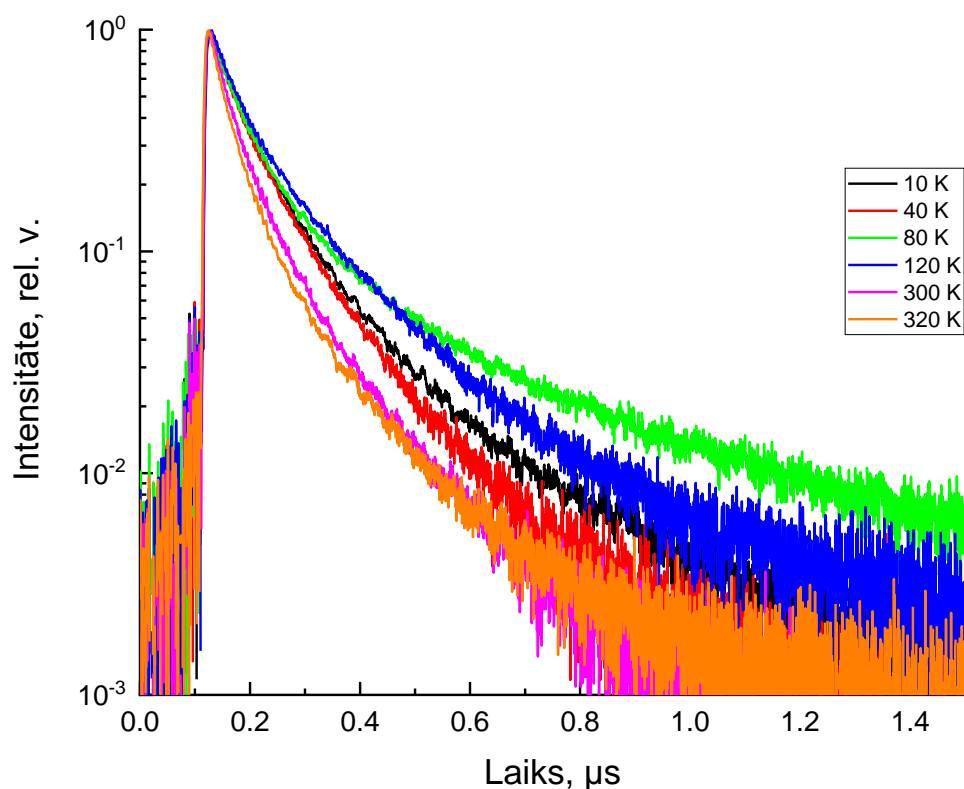
GGAG:Ce,Ca luminiscences dzišanas temperatūras atkarība. Luminiscences dzišanas kinētikas GGAG:Ce,Ca kristālam ir 3.15.-3.17. att. Ierosinot ar 340 nm, dzišana notiek kā vienas komponentes eksponente, līdzīgi GGAG:Ce, kad luminiscences dzišana notiek ātrāk tikai virs 280 K, tomēr dzišanas laiks visiem ierosinājumiem ir zemāks nekā GGAG:Ce dzišanas laiki. Ierosinot ar 275 nm, ir līdzīga GGAG:Ce luminiscences dzišanai ar visilgāko dzišanas laiku pie 60-70 K.



3.15. att. GGAG:Ce,Ca luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 340 nm, emisija 550 nm)

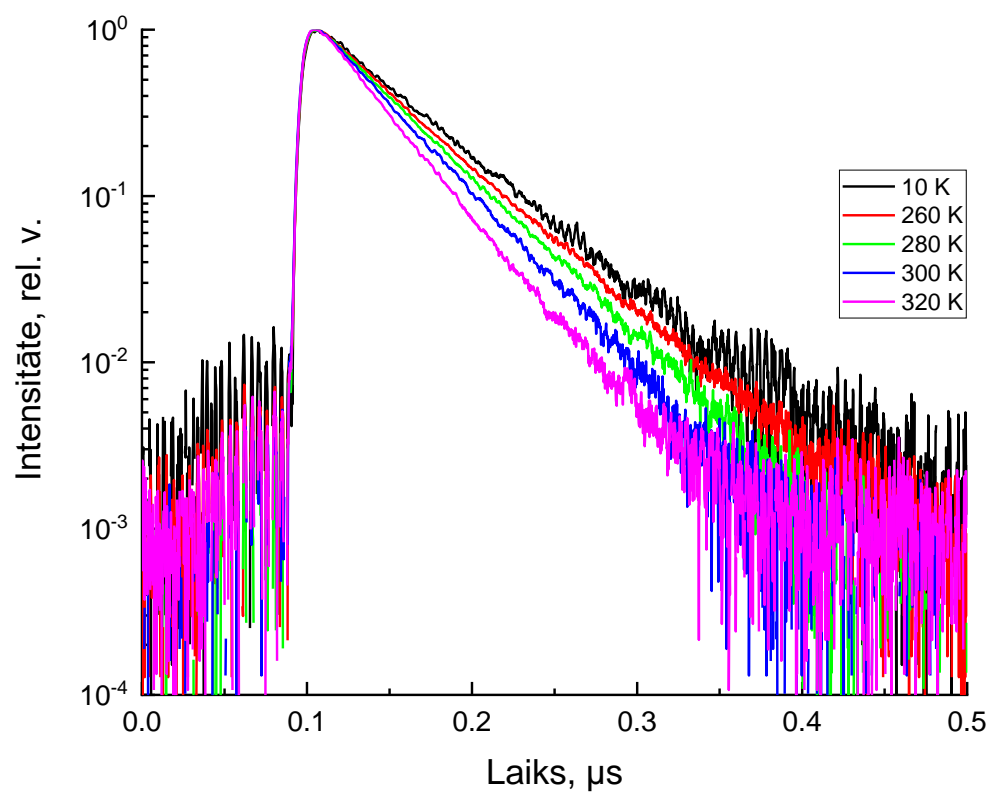


3.16. att. GGAG:Ce,Ca luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 275 nm, emisija 550 nm)

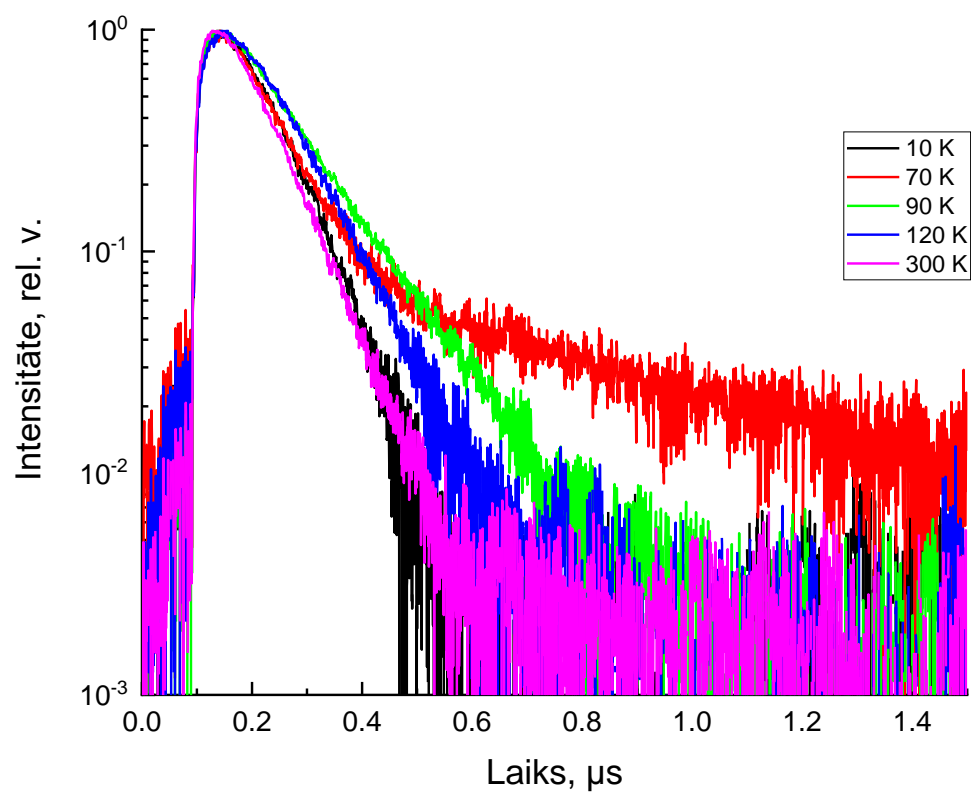


3.17. att. GGAG:Ce,Ca luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 193 nm, emisija 550 nm)

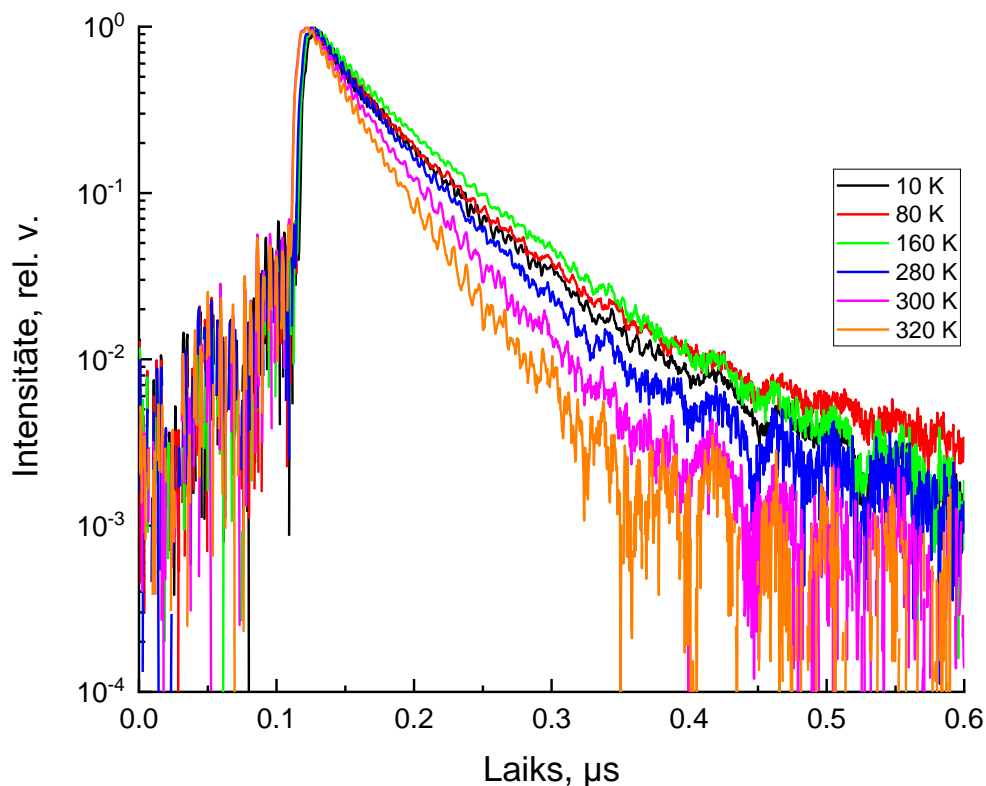
GGAG:Ce,Mg luminiscences dzišanas temperatūras atkarība. Luminiscences dzišanas kinētikas, koaktivējot GGAG:Ce ar Mg^{2+} , ir 3.18.-3.20. att. Ierosinot paraugu ar 340 nm lāzeru, luminiscences dzišana ir eksponenciālā, dzišanas laikiem samazinoties tikai temperatūrās pēc 260 K, kas saskan ar iepriekšminēto paraugu sakarībām. Ierosinot ar 275 nm lāzeru, luminiscences dzišana sastāv no vairākām komponentēm, ar visilgāko dzišanas laiku pie 70 K. Ierosinot ar 193 nm fotoniem, dzišanas laiks ir visilgākais pie 80 K, pēc tam pakāpeniski samazinoties.



3.18. att. GGAG:Ce,Mg luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 340 nm, emisija 550 nm)



3.19. att. GGAG:Ce,Mg luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 275 nm, emisija 550 nm)



3.20. att. GGAG:Ce,Mg luminiscences dzišanas kinētika dažādās temperatūras (ierosinājums 193 nm, emisija 550 nm)

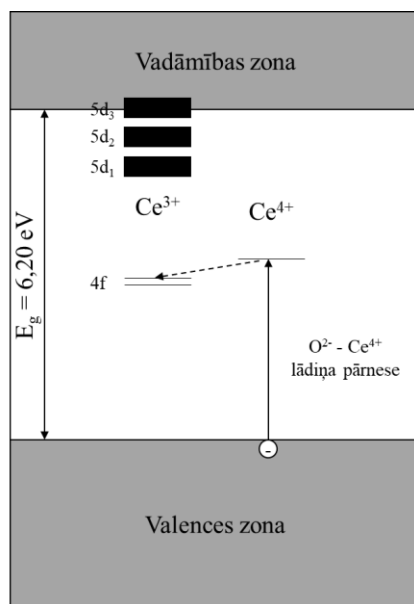
3.5. GGAG:Ce luminiscences īpašību apkopojums

Šajā apakšnodaļā sīkāk apskatīsim iegūtos rezultātus.

Iepriekšējās apakšnodaļās tika noskaidrots, ka, ierosinot GGAG:Ce paraugus ar ultravioleto un redzamo gaismu, notiek Ce^{3+} un Gd^{3+} jonu ierosināšana un eksitonu pārejas. Gd^{3+} ierosināto jonu un eksitonu rekombinācijas notiek ar enerģijas pānesi uz Ce^{3+} luminiscences centriem, tāpēc to ierosināšanu ir iespējams novērot gaismas zaļajā-dzeltenajā spektra daļā. Tomēr absorbcijas spektrā ultravioletās gaismas spektra daļā eksitonu pārejas un Ce^{3+} 4f-5d₃ pārejas ir pārklātas un maskētas ar platu lādiņa pārnesei joslai no O^{2-} 2p elektroniem valences zonā uz Ce^{4+} jonu. Luminiscences spektrā, savukārt, tāda problēma nepastāv, jo Ce^{4+} joni nav optiski aktīvi. Ce^{4+} centru ierosināšanu var aprakstīt ar 3.21. att.

Ierosinot Ce^{4+} jonu ar gaismu, notiek skābekļa jona elektrona pārnesi no valences zonas uz Ce^{4+} līmeni, kas nozīmē, ka notiek pārvēršana no Ce^{4+} ierosinātajā Ce^{3+} jonā ($\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$),

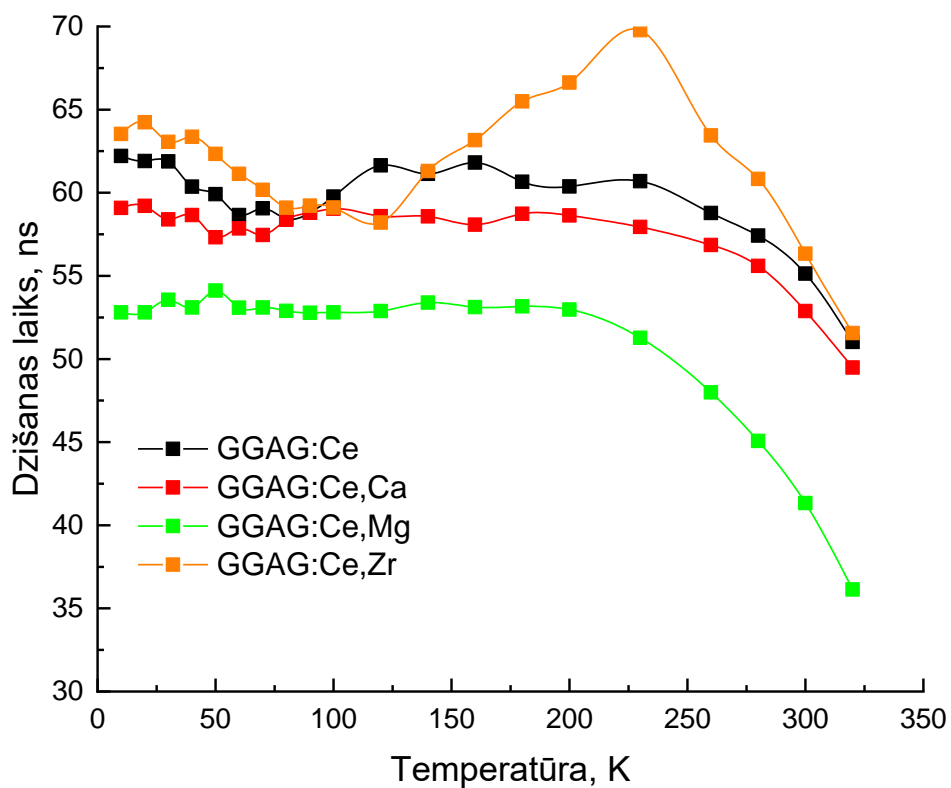
kas rekombinē līdz Ce^{3+} 4f pamatlīmenim bez gaismas izstarošanas. Ce^{4+} un O^{2-} lādiņa pārnese josla absorbcijas spektrā ir plata tādēļ, ka tiek ierosināti ne tikai valences elektroni ar augstāko enerģiju, bet arī tie, kuri atrodas valences zonas dziļākos līmeņos.



3.21. att. Ce^{4+} un O^{2-} lādiņa pārnese process (punktēta līnija – bezizstarojuma process)

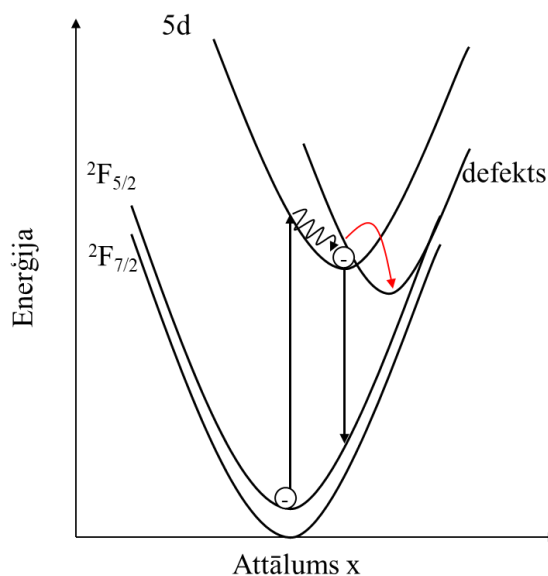
Par GGAG:Ce un koaktivēto paraugu struktūras defektiem var spriest pēc luminiscences dzišanas kinētikām. Ierosinot GGAG:Ce ar 340 nm fotoniem (ierosinot tieši Ce^{3+} jonus, notiek pāreja 4f-5d₂), luminiscences dzišana notiek eksponenciāli, tikai ar vienu komponenti. Dzišanas laiku atkarība no kristālu temperatūras ir 3.22. att (dzišanas laiki ierosinājumam 340 nm tika noteikti OriginPro 2018 programmā). Visiem paraugiem novērojama luminiscences dzišanas laiku samazināšana virs 250 K. Zem 250 K visiem paraugiem, izņemot Zr^{4+} jonus saturošo GGAG:Ce paraugu, luminiscences dzišanas laiki nemainījās.

GGAG:Ce,Zr dzišanas laiku atkarībā no parauga temperatūras ir novērojams maksimums pie 240 K, kas nav raksturīgs nevienam citam paraugam. Iespējams, ka tas notiek tādēļ, ka cirkonijam iebūvējoties GGAG struktūrā rodas punktveida defekts, kas aiztur elektronu rekombināciju.



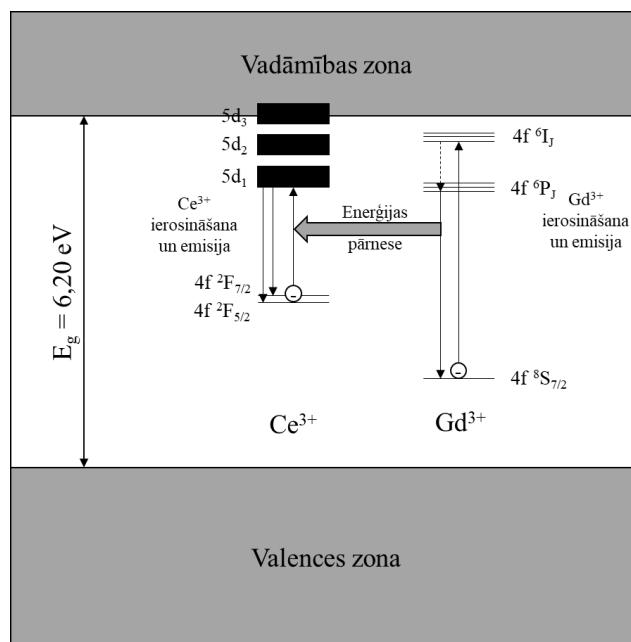
3.22. att. Luminiscences dzišanas laiku atkarība no GGAG:Ce kristālu temperatūras, ierosinot ar 340 nm lāzeru

Mg^{2+} saturošajam paraugam ir viszemākie luminiscences dzišanas laiki un ļoti strauja dzišanas laiku samazināšana virs 200 K. Ātro luminiscences dzišanu var izskaidrot ar to, ka 5d-4f Ce^{3+} rekombinācijas vietā ar augstu varbūtību Mg^{2+} punktveida defekts aiztur relaksējošo elektronu, kurš rekombinējas bez gaismas izstarošanas (3.23. att.).



3.23. att. Defekta ietekme uz GGAG:Ce,Mg rekombinācijas procesu. Ar melnām bultām parādīts Ce^{3+} ierosināšanas process bez defekta ietekmes, ar sarkanām – ja Mg^{2+} defekts aiztur ierosināto elektronu.

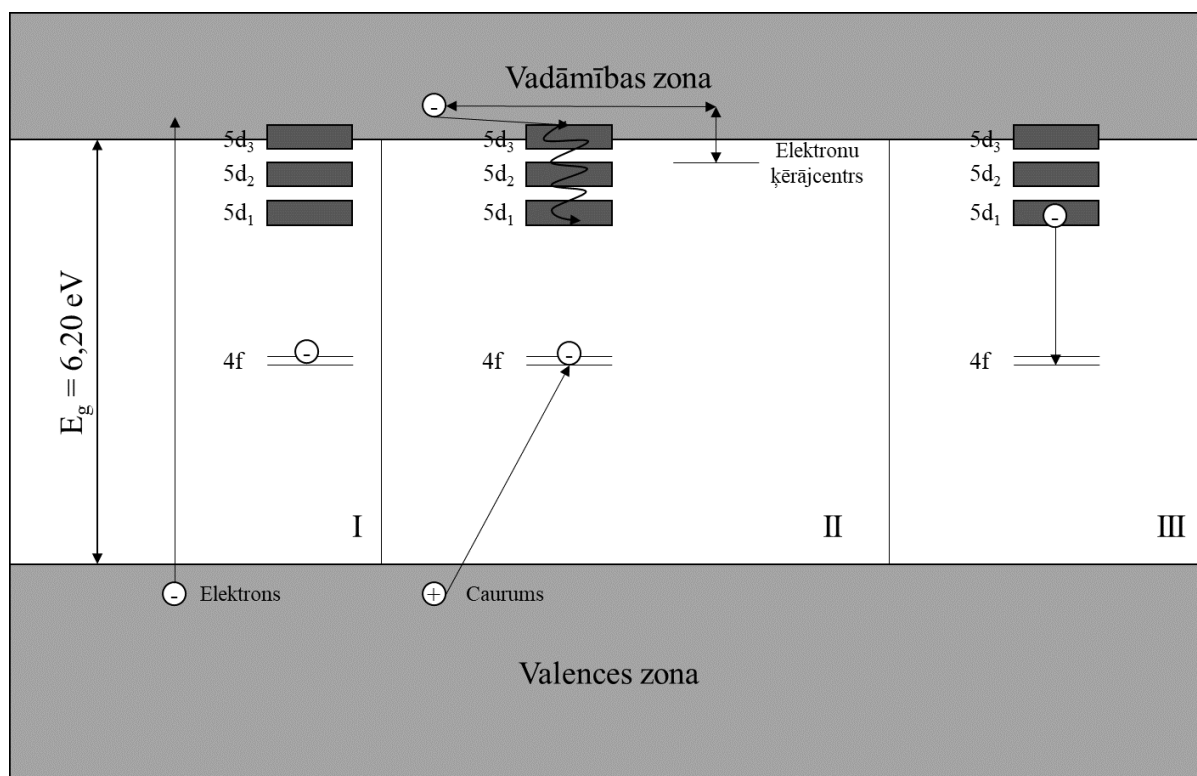
Atšķirībā no tiešās Ce^{3+} jonu ierosināšanas, ierosinot GGAG:Ce paraugu Gd^{3+} jonus ar 275 nm fotoniem, luminiscences dzišana jau nesastāv tikai no viena procesa, ko var novērot luminiscences dzišanas kinētikas formā, kas satur vairākās komponentes. Visi notiekošie procesi tika parādīti 3.24. att.



3.24. att. Luminiscences procesi, kuri notiek GGAG:Ce paraugos, ierosinot Gd^{3+} jonus ar 275 nm lāzeru (punktētā līnija apzīmē neradiatīvu procesu)

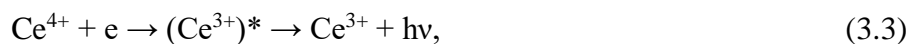
Ierosinot Gd^{3+} jonus ar 275 nm lāzeru, notiek 4f-4f pāreja $^8S_{7/2}-^6I_J$. Tiek piedāvāts variants, ka sākumā notiek ļoti lēna, ātrumu limitējošā 4f-4f bezizstarojuma relaksācija $^6I_J-^6P_J$. No ierosinātā līmeņa 6P_J notiekošā pāreja uz $^8S_{7/2}$ līmeni notiek ar gaismas izstarošanu 317 nm, kā arī notiek enerģijas pārnese uz Ce^{3+} jonu, kuras rezultātā notiek Ce^{3+} jona 4f-5d ierosināšana, kas izstaro gaismas fotonu 550 nm, kuru reģistrē spektrometrs.

Savukārt, ierosinot GGAG:Ce paraugus ar enerģiju, kas ir lielākā nekā aizliegtās zonas platums, mūsu gadījumā – 193 nm, notiek cita iemesla luminiscences dzišanas laiku samazināšana (visu procesu shēmas ir 3.25. att.).



3.25. att. Luminiscences procesi, kuri notiek GGAG:Ce paraugos, ierosinot ar 193 nm lāzeru

Ierosinot ar 193 nm fotoniem notiek valences zonas elektrona pārnese uz vadāmības zonu. Tajā laikā valences zonā veidojas caurums ar pozitīvo lādiņu, kas rekombinējas uz Ce^{3+} jona 4f pamatstāvokli. Tā rezultātā veidojas Ce^{4+} jons. Savukārt, elektronam ir divi varianti, kā rekombinēties. Pirmais variants ir relaksācija uz 5d līmeņiem un tālāk 5d-4f pāreja ar 550 nm gaismas fotonu izstarošanu. Šī variantu var uzrakstīt sekojoši:



kur h – caurums,

e – elektrons,

$(\text{Ce}^{3+})^*$ – ierosinātais Ce^{3+} jons,

$h\nu$ – izstarotais gaismas kvants.

Otrais variants ir tā vietā relaksēties un aizzinēties elektronu ķerājcentrā, kas atrodas tuvu vadāmības zonai. Šis process nav raksturīgs zemajām temperatūrām, tomēr paaugstinot temperatūru, elektrons tiek aizzinēts elektronu ķerājcentrā un ar termiskās enerģijas palīdzību tiek atkal pārnesti uz vadāmības zonu. Tālāk seko jau minētā rekombinācija, kas raksturīga cērija jonam. Tieši pateicoties mijiedarbībai ar ķerājcentru ir novērojama daudzkomponentu luminiscences dzišana. Temperatūrās, kas ir tuvas istabas temperatūrai, elektrona pārnese no ķerājcentra uz vadāmības zonu kļūst ļoti ātra, tāpēc luminiscences dzišanas spektrs atkal izskatās eksponenciāli.

Ierosinot ar 193 nm visiem GGAG:Ce kristāliem, izņemot GGAG:Ce,Mg, ir novērojama lēnas luminiscences dzišanas komponente temperatūru intervālā 50 K – 100 K. Literatūrā to temperatūru intervālā no 40 K līdz 100 K tika aprakstīts termostimulētās luminiscences plata josla ar caurumu un elektronu centriem. [13] Ierosinot GGAG:Ce ar lielāku enerģiju nekā aizliegtās zonas platums notiek elektronu pārnese uz vadāmības zonu un rodas elektrona-cauruma pāri, kuri tiek aizķerti. Temperatūras ietekmē elektroni un caurumi atbrīvojas no ķerājcentriem un rekombinējas. Iespējams, ka Mg^{2+} saturošajā GGAG:Ce paraugā trūkst caurumu vai elektronu centri, tāpēc elektronu-caurumu rekombinācija neveido lēnas luminiscences dzišanas komponentes šajās temperatūrās.

Tādēļ var secināt, ka ierosinot ar 193 nm un 275 nm fotoniem luminiscences abos gadījumos notiek vairākās stadijās un abiem gadījumiem ir raksturīga pēcspīdēšana, to cēloņi atšķiras.

SECINĀJUMI

1. Koaktivējot GGAG:Ce ar Mg^{2+} , iegūst daudz zemākus dzišanas laikus, salīdzinot ar nekoaktivēto GGAG:Ce un paraugiem, kas ir koaktivēti ar Ca^{2+} , Zr^{4+} joniem. Tā cēlonis ir daļēji bezizstarojuma Ce^{3+} jonu relaksācija Mg^{2+} jonu piemaisījumu dēļ.

2. GGAG:Ce dzišanas laiki pētāmajos ierosinājumos 340 nm, 275 nm un 193 nm ir atkarīgi no temperatūras un ātri samazinās aptuveni virs 260 K.

3. Visu paraugu, izņemot GGAG:Ce,Mg, luminiscences dzišanas kinētikām ir novērotas lēnas dzišanas komponentes 50 K – 100 K, kas sakrīt ar GGAG:Ce TSL joslu, kuras avots ir caurumu un elektronu centri.

4. Ierosinot Gd^{3+} jonus, notiek enerģijas pārnese uz Ce^{3+} joniem. No luminiscences dzišanas kinētikām tika piedāvāts luminiscences mehānisma modelis, pēc kura luminiscences dzišanas ātrumu limitējošā stadija ir Gd^{3+} 4f-4f pārejas.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Nikl, M.; Yoshikawa, A. Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 463–481.
2. Касимова, В. Оптические Свойства Группы Кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, МИСиС, Москва, 2018.
3. Ogiegło, J. M. Luminescence and Energy Transfer in Garnet Scintillators, Utrecht University, 2012.
4. Ogiegło, J. M.; Katelnikovas, A.; Zych, A.; Jüstel, T.; Meijerink, A.; Ronda, C. R. Luminescence and Luminescence Quenching in $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ Scintillators Doped with Ce^{3+} . *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2479–2484.
5. Гурвич, А. М. *Введение в Физическую Химию Кристаллофосфоров*; Высшая школа: Москва, 1971.
6. Solé, J. G.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2005.
7. Ханин, В. М. Сцинтилляционные Процессы в Активированных Церием Керамиках Со Структурой Граната, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2017.
8. Шендрик, Р. Ю. *Введение в Физику Сцинтилляторов-1*; Издательство ИГУ: Иркутск, 2013.
9. Shionoya, S.; Yen, W. M.; Yamamoto, H. *Phosphor Handbook*, 2nd ed.; CRC Press laser and optical science and technology series; CRC Press: Boca Raton, 2006.
10. Wu, Y.; Meng, F.; Li, Q.; Koschan, M.; Melcher, C. L. Role of Ce^{4+} in the Scintillation Mechanism of Codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$. *Phys. Rev. Appl.* **2014**, *2*, 1–13.
11. Nikl, M.; Kamada, K.; Babin, V.; Pejchal, J.; Pilarova, K.; Mihokova, E.; Beitlerova, A.; Bartosiewicz, K.; Kurosawa, S.; Yoshikawa, A. Defect Engineering in Ce-Doped Aluminum Garnet Single Crystal Scintillators. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4827–4833.
12. Dimitročenko, L. Komplekso Fluorīdu Monokristālu Un Nanokristālus Saturošas Stikla Keramikas Iegūšana Un to Optiskās Īpašības, LU Fizikas un Matemātikas fakultāte, Rīga, 2007.
13. Bohacek, P.; Krasnikov, A.; Nikl, M.; Zazubovich, S.; Zolotarjovs, A. On Low-Temperature Luminescence Quenching in $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ Crystals. *Opt. Mater. (Amst)*. **2019**, *95*, 109252.

Time-Resolved Luminescence and Excitation Spectroscopy of Co-Doped Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ Scintillating Crystals

Viktorija Pankratova¹, Anna P. Kozlova², Oleg A. Buzanov³, Kirill Chernenko⁴, Roman Shendrik⁵, Anatolijs Šarakovskis¹ and Vladimir Pankratov^{1,2*}

¹*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga iela, LV-1063 Riga, Latvia*

²*National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky Prospekt 4, 119049 Moscow, Russia*

³*OJSC "Fomos-Materials" Co., Buzheninova street 16, 107023 Moscow, Russia*

⁴*MAX IV Laboratory, Lund University, PO BOX 118, SE-221 00 Lund, Sweden*

⁵*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1a Favorskii Street, 664033 Irkutsk, Russia*

Abstract

Cerium doped Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ (GGAG) single crystals as well as GGAG:Ce single crystals co-doped by divalent (Mg²⁺, Ca²⁺) and tetravalent (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺) ions have been studied by means of time-resolved luminescence as well as the excitation luminescence spectroscopy in vacuum ultraviolet (VUV) and soft X-ray (XUV) spectral range. Tunable laser excitation was applied for time-resolved experiments in order to obtain luminescence characteristics under excitations in Ce³⁺, Gd³⁺ and excitonic absorption bands. The influence of the co-dopant ions on the Ce³⁺ luminescence decay kinetics is elucidated. The fastest luminescence decay was observed for the Mg²⁺ co-doped crystals under any excitation below bandgap energy indicating the perturbation of Mg²⁺ ions on the 5d states of Ce³⁺ emission centers. Synchrotron radiation from the undulator beam was utilized for the luminescence excitation in the energy range from 4.5 to 800 eV. Special attention was paid to the analysis of Ce³⁺ excitation spectra in VUV and XUV spectral range where multiplication of electronic excitation (MEE) processes occur. It was demonstrated that GGAG:Ce single crystals co-doped by Mg²⁺ ions as well as the crystal annealed in vacuum reveal the most efficient excitation of Ce³⁺ emission in VUV-XUV excitation range. The role of intrinsic defects in MEE processes in the co-doped as well as in the annealed GGAG:Ce single crystals is discussed.

Keywords: Gd₃Ga₃Al₂O₁₂, Ce³⁺, VUV excitation spectroscopy, Time-resolved luminescence, Synchrotron radiation

Publikācija “Time-Resolved Luminescence and Excitation Spectroscopy of Co-Doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ Scintillating Crystals” tika iesniegta žurnālā “Journal of Science: Advanced Materials and Devices”.

Title ▲▼	Authorship ▲▼	Initial Date Submitted ▲▼	Status Date ▲▼	Current Status ▲▼
Time-Resolved Luminescence and Excitation Spectroscopy of Co-Doped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ Scintillating Crystals	Other Author	May 16, 2020	May 18, 2020	With Editor

Bakalaura darbs “Koaktivētā $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ kristālu luminiscences īpašību pētīšana”
izstrādāts LU Cietvielu Fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autore: _____ Viktorija Pankratova
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai:

Vadītājs Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Vadītājs Dr. Chem. Guntars Vaivars: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents profesors Dr. Chem. Andris Actiņš: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretārs: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)