

UNIwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Zakład Optoelektroniki

Kamil Brylew

nr albumu: 501 352

Rozprawa doktorska

na kierunku fizyka

Własności scyntylacyjne i luminescencyjne kryształów o strukturze granatu aktywowanych jonami Ce^{3+} i Pr^{3+}

Opiekun pracy dyplomowej

dr. hab. Winicjusz Drozdowski, prof. UMK

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Toruń 2016 r.

*Chciałbym podziękować wszystkim, którzy przyczynili
do powstania niniejszej rozprawy, a w szczególności:*

- *promotorowi, dr. hab. Winicjuszowi
Drozdowskiemu, prof. UMK,*
- *prof. Andrzejowi J. Wojtowiczowi
za cenne uwagi i koleżeńską pomoc,*
- *kolegom z Zespołu Spektroskopii Materiałów
Scyntylacyjnych i Fosforów,*
- *rodzinie i Annie,*
- *Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowa-
nie hodowli kryształów (Lu,Y)AG:Pr (granty nr
2012/05/B/ST5/00324 i 2013/09/N/ST3/01935).*

*Uniwersytet Mikołaja Kopernika zastrzega sobie prawo własności niniejszej pracy
doktorskiej w celu udostępniania dla potrzeb działalności naukowo-badawczej lub
dydaktycznej*

Spis treści

Abstrakt	2
1 Wstęp	3
2 Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią	6
2.1 Wprowadzenie	6
2.2 Ciężkie naładowane cząstki	7
2.3 Promieniowanie β	9
2.4 Promieniowanie γ	10
2.5 Proces scyntylacji	15
2.6 Parametry scyntylatorów	17
2.7 Widma scyntylacyjne	23
3 Procesy rekombinacji promienistej w materiałach scyntylacyjnych	28
3.1 Transfer ekscytonowy	28
3.2 Sekwencyjny wychwyt ładunku	30
3.3 Transfer promienisty	32
3.4 Rekombinacja z uwzględnieniem pułapek elektronowych	33
4 Badane materiały	37
4.1 Jony ziem rzadkich	37
4.1.1 Jon Ce^{3+}	43
4.1.2 Jon Pr^{3+}	44
4.2 Krysztály o strukturze granatu	45
4.2.1 GAGG:Ce	47
4.2.2 (Lu,Y)AG:Pr	47

4.3	Charakterystyka próbek	48
5	Metody pomiarowe i układy doświadczalne	50
5.1	Scyntylacja	50
5.2	Radioluminescencja	52
5.3	Termoluminescencja	54
5.4	Pomiary dwuwiązkowe	55
5.5	Spektroskopia UV	58
6	Wyniki doświadczalne	62
6.1	LuAG:Pr	62
6.1.1	Widma wysokości impulsu	62
6.1.2	Radioluminescencja	62
6.1.3	Termoluminescencja	63
6.1.4	Pomiary dwuwiązkowe	65
6.2	Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr	66
6.2.1	Widma wysokości impulsu	66
6.2.2	Radioluminescencja	66
6.2.3	Termoluminescencja	67
6.2.4	Pomiary dwuwiązkowe	68
6.3	Lu _{0.50} Y _{0.50} AG:Pr	70
6.3.1	Widma wysokości impulsu	70
6.3.2	Radioluminescencja	70
6.3.3	Termoluminescencja	71
6.3.4	Pomiary dwuwiązkowe	71
6.4	Lu _{0.25} Y _{0.75} AG:Pr	72
6.4.1	Widma wysokości impulsu	72
6.4.2	Radioluminescencja	72
6.4.3	Termoluminescencja	74
6.4.4	Pomiary dwuwiązkowe	75
6.5	YAG:Pr	76
6.5.1	Widma wysokości impulsu	76
6.5.2	Radioluminescencja	76

6.5.3	Termoluminescencja	78
6.5.4	Pomiary dwuwiazkowe	79
6.6	LuAG:Pr,Mo	79
6.6.1	Widma wysokości impulsu	79
6.6.2	Radioluminescencja	80
6.6.3	Termoluminescencja	80
6.7	GAGG:Ce	82
6.7.1	Widma wysokości impulsu	82
6.7.2	Radioluminescencja	83
6.7.3	Termoluminescencja	84
7	Analiza danych i dyskusja	88
7.1	Parametry scyntylacyjne	88
7.2	Własności spektroskopowe	88
7.3	Struktura pułapek	93
8	Zakończenie	102
	Dodatki	104
A	Parametry scyntylacyjne kryształów LuYAG:Pr i GAGG:Ce	105
B	Wyniki dekonwolucji krzywych jarzenia przebadanych materiałów	110
C	Kod źródłowy oprogramowania aparatury	113
D	Diagram Dieke’a	125
	Bibliografia	127
	Spis rysunków	134
	Spis tabel	142

Abstrakt

This thesis is an effect of a systematic study of scintillation properties of a family of aluminum garnet crystals: $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ and $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) activated with trivalent rare-earth ions: cerium and praseodymium, respectively. The experimental data originating from combined radioluminescence, thermoluminescence and pulse height spectra measurements is used to obtain insight into processes involving trapping that can lead to an increase of crystals performance.

A series of LuYAG:Pr crystals with different Lu-to-Y ratio has been grown in order to optimize the already relatively good performance of LuAG:Pr scintillator since previous research suggests that there is still some room for improvement. Additionally, GAGG:Ce is used as a reference crystal. The first chapter of this thesis is a brief introduction which leads to the chapter 2 where the interaction of ionizing radiation with matter is presented. Typical detection scenarios and important parameters that characterize scintillators are described as well. After that, different modes of energy transfer in irradiated crystals, including transfer through trapping centers, are presented in chapter 3. Chapter 4 is dedicated to the investigated materials – the energy structure of rare-earth ion is described with a focus on cerium and praseodymium. Moreover, the crystal structure of garnets and the growth process of the samples is described.

The experimental part of the thesis begins with chapter 5 that consist of descriptions of the laboratory setups used with the procedures of measuring thermoluminescence, radioluminescence, pulse height spectra and combined double beam experiments that have been performed in the temperatures ranging from room to liquid helium temperatures. Chapter 6 presents the selected data that have been obtained for each of the crystals, while in chapter 7 the data are analyzed, compared and discussed.

Of the investigated mixed LuYAG:Pr crystals the $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ one turns out to be the best choice for a scintillator that could possibly replace LuAG:Pr in these applications, in which an increased light output (33 000 ph/MeV instead of 20 000 ph/MeV) would be a real benefit, whereas a bit lower density (6.2 g/cm³ instead of 6.7 g/cm³) would not matter so much.

The double beam experiments confirm that the effects responsible for the reported increase of light yield and radioluminescence must be due to distinct changes in

trap depths, related to the modification of bandgap size introduced by an admixture of yttrium replacing lutetium.

The existence of sets of discrete traps superposed with wide quasi-continuous distributions of trapping levels has also been postulated in these materials. This hypothesis has been proved correct by the $T_{\max}$ — T_{stop} method. Our further calculations suggest that indeed the glow curves of both materials, besides comprising a few “standard” glow peaks obeying the first order kinetics, are formed by broad bands that can be well described by double Gaussian distributions.

Thermoluminescence and radioluminescence measurements have been performed at the National Laboratory for Quantum Technologies (NLTK) supported by the EU from the European Regional Development Fund.

The research conducted in this work has been financed from the funds of the Polish National Science Centre granted on the basis of decisions no. DEC 2012/05/B/ST5/00324 and DEC 2013/09/N/ST3/01935.

Wstęp

Zadaniem scyntylatorów jest detekcja wysokoenergetycznych cząstek promieniowania jonizującego. Światło wyemitowane przez scyntylator wskutek interakcji kryształu z promieniowaniem można wykrywać przy pomocy różnego rodzaju detektorów. Ta specyficzna własność scyntylatorów umożliwia zastosowanie w wielu dziedzinach medycyny, nauki i przemysłu. Dzięki scyntylatorom powstały nowe metody obrazowania ułatwiające diagnozę chorób. Pozwalają wykrywać wysokoenergetyczne cząstki będące produktem rozpadu w badaniach nad strukturą materii, umożliwiają kontrolę elementów samolotów, mostów i innych dużych struktur oraz pozwalają na wyznaczanie gęstości różnych substancji. Skutkuje to ciągłym dążeniem do postępu w naukach materiałowych i poszukiwaniem coraz to nowszych i efektywniejszych związków.

W ramach niniejszej rozprawy przeprowadzono badania na serii kryształów będących granatami alumińowymi itru i lutetu w różnej proporcji, które zawierają małą domieszkę prazeodymu – pierwiastka należącego do grupy ziem rzadkich charakteryzujących się zdolnością do silnej emisji światła widzialnego, jak również granat alumińowo-gadolinu aktywowany innym pierwiastkiem ziem rzadkich - cerem. W materiale krystalicznym zawierającym aktywator taki jak cer lub prazeodym, dzięki promieniowaniu jonizującemu mogą zostać wygenerowane ruchome nośniki – elektrony oraz dziury. Pożądane jest wówczas aby jak najwięcej z tych nośników trafiło do aktywatora przekazując mu swoją energię, którą aktywator wyemituje w postaci obserwowalnego światła. Istnieje wiele procesów, które mogą zakłócić ten transfer energii, przechwytyując część nośników zanim trafią one do aktywatora. Spowodowane jest to tym, iż kryształy posiadają defekty zaburzające strukturę materiału, które mogą oddziaływać z ruchomymi nośnikami powstałymi w kryształach wskutek oddziaływania z promieniowaniem jonizującym.

Aby uzyskać informacje na temat przydatności badanych materiałów do aplikacji wymagających odpowiednich własności scyntylacyjnych do charakteryzacji materiałów i badania procesów zachodzących w nich oraz zachodzących podczas oddziaływania z promieniowaniem jonizującym, korzysta się z takich metod badawczych jak: pomiar luminescencji, radioluminescencji, termoluminescencji i optycznie stymulowanej luminescencji.

Z punktu widzenia hodowli kryształów scyntylacyjnych jest to ważna informacja, gdyż pozwala oszacować celowość stosowania dodatkowej obróbki termicznej materiałów czy poprawy procesu hodowli ze względu na poprawę własności scyntylacyjnych kryształu. Badania przeprowadzone w niniejszej pracy mają na celu wyjaśnienie udziału procesu pułapkowania nośników w zależności od kompozycji kryształu LuYAG aktywowanego prazeodymem w zależności od stosunku lutetu (Lu) do itru (Y) oraz wyznaczenia jak duża część nośników tracona jest w procesie scyntylacji. Ponadto dodatkowe pomiary wykonane na GAGG aktywowanym cerem pozwalają uzyskać informacje odnośnie struktury pułapek w rodzinie granatów, a także porównać wydajność obu serii kryształów.

Praca została podzielona na osiem rozdziałów. Pomijając niniejszy wstęp, trzy kolejne rozdziały stanowią wprowadzenie do zagadnienia scyntylatorów aktywowanych jonami ziem rzadkich:

- w rozdziale 2 zostało omówione zagadnienie oddziaływania promieniowania jonizującego z materią, przebieg procesu scyntylacji z uwzględnieniem obecności jonów aktywatora i najważniejsze parametry charakteryzujące materiały scyntylacyjne,
- w rozdziale 3 przedstawione zostały najważniejsze warianty procesów transferu energii do centrum luminescencji, również z uwzględnieniem procesu transferu z udziałem pułapek, gdzie opisane zostało zjawisko termoluminescencji,
- rozdział 4 poświęcony jest badanym materiałom oraz jonom ziem rzadkich, które stanowią aktywatory w tych kryształach; przedstawiono struktury energetyczne jonów ceru i prazeodymu, a także omówiono kryształy LuYAG i GAGG, proces ich hodowli i wybrane próbki.

Rozdział 5 zawiera opis wykorzystanych metod pomiarowych oraz wykorzystanej aparatury wraz z procedurami pomiarowymi, których użyto do wykonania badań. Opisano również procedurę wykonywania pomiarów dwuwiązkowych przy pomocy lasera podczerwonego i promieniowania rentgenowskiego na stanowisku przygotowanym przez Autora niniejszej pracy. Cały rozdział 6 poświęcony jest przedstawieniu danych doświadczalnych uzyskanych dla wszystkich z badanych materiałów. Każdy z podrozdziałów ma podobną strukturę: zawiera kolejno dane uzyskane z pomiarów scyntylacyjnych, radio-luminescencyjnych, termoluminescencyjnych i ostatecznie z pomiarów dwuwiązkowych. Niestety, Autor mógł tylko wykonać pomiary spektroskopowe VUV na próbkach LuAG:Pr. Powodem takiej sytuacji był fakt tymczasowego zamknięcia stacji SUPERLUMI w Hamburgu. Ostatecznie dane z rozdziału 6 są dla wygody Czytelnika opracowane łącznie w rozdziale 7 aby umożliwić łatwiejsze porównanie wyników. Ostatni rozdział 8 zawiera podsumowanie. Dalej w dodatku A zebrano zestawienie parametrów scyntylacyjnych wszystkich przebadanych materiałów, B zawiera parametry dopasowanych krzywych ja-

rzenia, C – kod w języku Python użyty do obsługi urządzeń i ostatecznie D – diagram Dieke’a dla wygody Czytelnika.

Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią

2.1 Wprowadzenie

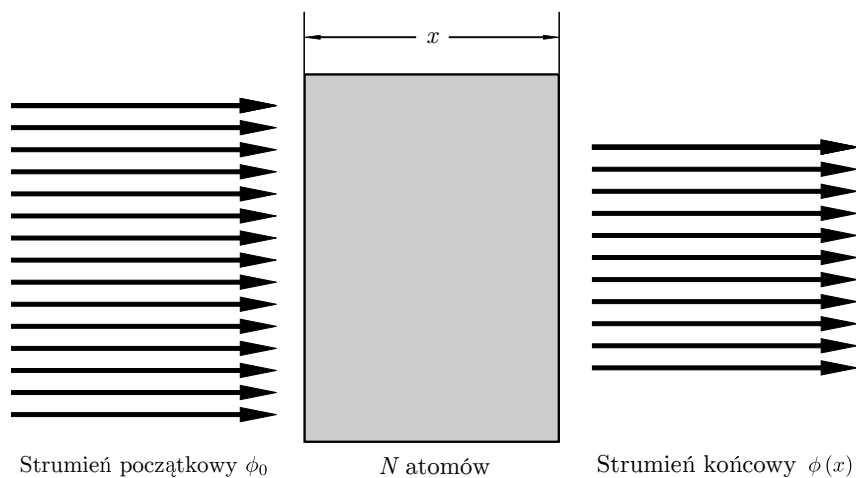
Pierwszym etapem procesu scyntylacji jest konwersja energii. Zagadnienie to obejmuje wszelkie procesy związane z interakcją promieniowania jądrowego z materiałem scyntylatora.

W zależności od rodzaju promieniowania jądrowego możemy rozważać cztery mechanizmy interakcji promieniowania z materią. Jeśli rozważamy ciężkie i naładowane cząstki, które nie są pozytonami lub elektronami, to cząstki takie oddziałują z materią głównie poprzez jonizację i wzbudzanie atomów w wyniku oddziaływania elektromagnetycznego z elektronami i przekazania im energii takiej, by atom wzbudzić, lub na tyle dużej, by elektron mógł wyrwać się z powłoki. Cząstki β (elektrony i pozytony) podobnie jak w poprzednim przypadku mogą jonizować i wzbudzać atomy, lecz ponadto w wyniku oddziaływania z polem jądra cząstki te mogą emitować promieniowanie hamowania. Z kolei oddziaływanie neutronów z elektronami atomowymi jest tak słabe, że pomijalne, zatem cząstki te oddziałują z materią w wyniku zderzeń elastycznych lub nieelastycznych z jądrami. Natomiast promieniowanie γ pomimo obojętności elektrycznej fotonów wchodzi w interakcję z materią w postaci oddziaływania z elektronami powłok atomowych.

Możliwość interakcji między jądrem i uderzającą weń cząstką jest opisywane wielkością nazywaną przekrojem czynnym oznaczanym grecką literą ρ . Nie ma pewności, że każda poszczególna cząstka trafi w jądro i zajdzie ich reakcja, zatem ρ jest tylko miarą prawdopodobieństwa, że interakcja zajdzie. Przekrój czynny na dane zjawisko zależy od tarczy oraz “bombardującej” ją cząstki np. fotonu lub elektronu.

Prawdopodobieństwo zajścia rozproszenia lub absorpcji zależy od kilku właściwości: energii, masy, ładunku i długości fali de Broglie pocisku jak i częstotliwości drgań, spinu i poziomów energetycznych jądra atomu tarczy. Wielkości tych nie możemy wyznaczyć wprost, zatem przekrój czynny wyznaczamy pośrednio w wyniku pomiaru liczby

cząstek na pewną powierzchnię (czyli strumienia) przed uderzeniem w powierzchnię tarczy zawierającej N atomów i po przejściu przez nią, co zostało przedstawione na rys. 2.1. Zmniejszenie strumienia po przejściu przez tarczę jest wprost proporcjonalne do liczby



Rys. 2.1: Zmiana strumienia po przejściu przez tarczę o grubości x zawierającą N atomów.

oddziaływań, które miały miejsce w objętości tarczy, czyli jest funkcją strumienia ϕ i prawdopodobieństwa zajścia oddziaływania ρN atomów tarczy, czyli [1]:

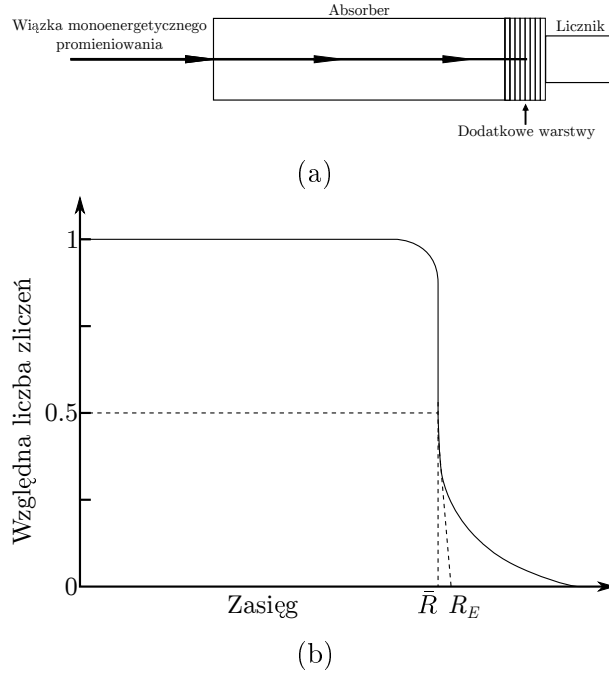
$$-\frac{d\phi}{dx} = \rho N \phi \quad (2.1)$$

co po scałkowaniu po całej szerokości próbki daje nam:

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\rho N x} \quad (2.2)$$

2.2 Ciężkie naładowane cząstki

Do omawianej kategorii cząstek ciężkich zaliczamy cząstki alfa, ciężkie jądra powstające w wyniku zderzeń oraz fragmenty jąder pochodzące z rozpadów jądrowych. Cechą szczególną tej grupy cząstek jest pozostawianie śladów w postaci gęstych grup zjonizowanych atomów w wyniku oddziaływań kulombowskich. Ciężkie naładowane cząstki ze względu na swoją relatywnie dużą masę tracą bardzo mało energii na zderzenia z elektronami, wobec czego są bardzo słabo rozpraszane i poruszają się przez materię z dobrym przybliżeniem po liniach prostych, pozostawiając za sobą obszar zjonizowanych atomów zwany śladem. W przypadku ciężkich cząstek utrata energii związana jest z wcześniej wspomnianą jonizacją atomów, co wiąże się ze stopniową utratą prędkości takiej cząstki. Wraz ze spadkiem prędkości wzrasta prawdopodobieństwo oderwania elektronu od jądra ze względu na dłuższy czas przebywania naładowanej cząstki blisko atomów. Kiedy cząstka ostatecznie zatrzyma się, tzn. jej energia stanie się równa energii spoczynkowej,



Rys. 2.2: Schemat układu pomiarowego do obserwacji rozrzutu zasięgu (a) i typowa uzyskiwana zależność (b)[1].

to przestaje ona jonizować otaczające ją atomy. W przypadku cząstki alfa ma miejsce przyłączenie elektronów i utworzenie atomu helu.

Ważnym parametrem opisującym depozycję energii w ośrodku jest tzw. zdolność hamowania – średnia liniowa strata energii naładowanej cząstki na jednostkę odległości w danym jednorodnym ośrodku wyrażona na przykład w MeV/cm i dana wzorem [2]:

$$-\frac{dE_{\text{jon}}}{dx} = \frac{4\pi N_A z^2 e^4}{m_e V^2} \frac{Z}{A} \left[\ln \left(\frac{2mv^2}{\bar{I}(1-\beta^2)} \right) - \beta^2 \right] \quad (2.3)$$

znanym jako formuła Bethe'go–Blocha, gdzie z , m i v to odpowiednio ładunek, masa i prędkość cząstki, dalej: $\beta = v/c$, x jest głębokością wnikania w materię; Z i A to liczba atomowa i masowa atomów tworzących ośrodek; N_A jest liczbą Avogadro, zaś $\bar{I}$ to potencjał jonizujący ośrodka, zazwyczaj wyznaczany doświadczalnie.

Analizując wzór 2.3 możemy zauważyć, że zdolność jonizacyjna naładowanej cząstki jest z^2 razy większa od elektronu o takiej samej prędkości oraz silnie zależy od własności samego materiału ze względu na stosunek Z/A . Kolejnym parametrem określającym emitowane przez źródło monoenergetyczne cząstki jest pewien stały średni zasięg w danym ośrodku $\bar{R}$ oraz pewien rozrzut o charakterze statystycznym wokół tej wartości. Rozkład wokół wartości średniej zbliżony jest do rozkładu normalnego, zaś sam pomiar zasięgu sprowadza się do zliczania cząstek przechodzących przez absorbent o danej długości, a następnie zwiększenie tej długości poprzez dodanie kolejnych warstw materiału absorbującego (rys. 2.2). Istnienie rozrzutu jest przyczyną występowania wielkości zwanej

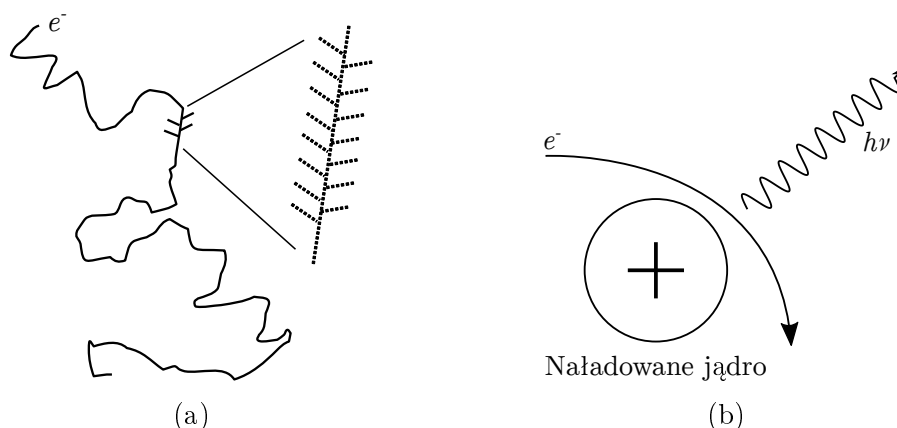
zasięgiem ekstrapolowanym R_e , który odpowiada przecięciu stycznej do punktu w którym liczba zliczeń spada o połowę z osią odciętych.

2.3 Promieniowanie β

W skład promieniowania beta wchodzi poruszające się z dużymi prędkościami ujemnie naładowane elektrony oraz dodatnie pozytony, jednak ze względu na podobieństwo parametrów obu cząstek wystarczy omówić tylko przypadek elektronu. Obie cząstki pochodzące z jąder promieniotwórczych atomów, posiadają masę spoczynkową wynoszącą 9.1×10^{-31} kg i ładunek 1.6022×10^{-19} C. Energia elektronów jest zależna od prędkości, przez co cząstki beta o energiach z zakresu MeV poruszają się z prędkościami bliskimi prędkości światła. Elektrony podobnie jak ciężkie naładowane cząstki mogą wzbudzać i jonizować atomy, lecz mogą również oddziaływać z materią na trzy inne sposoby, a mianowicie wywołując jonizację promieniami delta, emisję promieniowania hamowania (*bremsstrahlung*) oraz emisję promieniowania Czerenkowa.

Strata energii na jonizację wywołana jest kulombowskim oddziaływaniem cząstek β z elektronami orbitalnymi, czyli ulokowanymi na orbitach wokół jąder atomów. Efektem tego oddziaływania jest wyrwanie elektronów z powłok i utworzenie par jonów i uniesienie przez nie energii uzyskanej kosztem cząstki β . Gdy zdarzy się tak, że wyrwany zostanie elektron z powłoki K, L lub M, wówczas jonizacji może towarzyszyć emisja charakterystycznego promieniowania X związanego zapełnieniem luki przez elektron leżący na wyższej powłoce.

W przeciwieństwie do ciężkich naładowanych cząstek, masa cząstek β jest równa masie elektronów związanych z atomami, wobec czego cząstki beta są silnie rozpraszane w wyniku zderzeń i ich toru ruchu w ośrodku nie są liniami prostymi (rys. 2.3a). Cząstka β^- o energii 3 MeV ma zasięg rzędu 10 m i produkuje ok. 50 par jonów na jeden centymetr. Charakterystycznym obiektem obserwowanym w zarejestrowanych śladach cząstek beta są krótkie odcinki zjonizowanych atomów odstające od głównego toru ruchu cząstki. Wywoływane są one przez promienie delta, będące w rzeczywistości elektronami, które zyskały wystarczająco dużo energii (zazwyczaj ok. 1 keV) w wyniku oddziaływania z cząstkami beta, by same mogły zjonizować ośrodek na krótkim dystansie. Kolejnym sposobem oddziaływania cząstek beta z materią jest wspomniane wcześniej promieniowanie hamowania. Emisja tego promieniowania zachodzi najczęściej w ośrodku o dużej liczbie atomowej Z . Gdy elektron znajduje się w pobliżu jądra atomowego, zostaje poddany działaniu przyspieszenia powodującego odchylenie toru cząstki i traci energię produkując promieniowanie, w wyniku czego obniża prędkość proporcjonalnie do energii straconej na emisję fotonu promieniowania hamowania (rys. 2.3b). Z faktu, iż cząstki beta mogą nadchodzić z różnych kierunków względem jądra oraz tego, że posiadają różne energie, choćby ze względu na stopniową jej utratę wraz z głębokością wnikania w materię, spektrum emi-



Rys. 2.3: Droga jonizacji cząsteczki β^- oraz powiększony fragment pokazujący ślady delta; b) Schemat powstawania promieniowania hamowania [1].

owanego promieniowania jest ciągłym pasmem energii kończącym się na maksymalnej energii jaką posiadają cząstki β .

Ostatecznie elektrony produkowane przez radioaktywne źródło mogą oddziaływać z materią emitując promieniowanie Czerenkowa. Promieniowanie to widoczne jako niebieska poświata pojawia się wówczas, gdy elektron przechodząc przez materię zostaje odchylony (doświadcza przyspieszenia), w wyniku czego następuje produkcja fotonów, które również poruszają się w tym samym ośrodku. Dany ośrodek charakteryzowany jest pewnym współczynnikiem załamania n , wobec czego powstałe fotony poruszają się z prędkością równą c/n . Może zdarzyć się tak, że cząstka beta przechodząca przez taki ośrodek będzie miała na tyle dużą energię, że jej prędkość przekroczy limit c/n dla fotonów, wówczas powstające za nią fotony będą pozostawały w tyle za cząstką beta, nie będąc w stanie jej dogonić, w wyniku czego może dojść do interferencji między powstającymi fotonami. Rezultatem konstruktywnej interferencji są produkowane fotony z ultrafioletowego zakresu światła widzialnego, co widoczne jest jako błękitny blask często towarzyszący materiałom silnie radioaktywnym. Udział tego rodzaju promieniowania w utracie energii jest mały w porównaniu z wcześniej opisanymi procesami.

2.4 Promieniowanie γ

W przeciwieństwie do cząstek naładowanych, fotony są elektrycznie obojętne i nie tracą stopniowo ładunku wraz z wnikaniem głębiej w materię. Zamiast tego mogą przebyć pewien dystans zanim dojdzie do oddziaływania z atomem. Głębokość wnika-
nia jest zależna statystycznie od prawdopodobieństwa interakcji na jednostkę przebytej odległości, która to zależy bezpośrednio od rodzaju ośrodka i energii fotonu. Gdy foton oddziałuje z atomem, może wówczas być zaabsorbowany i zniknąć, lub może być rozproszony, co wiąże się ze zmianą kierunku poruszania oraz stratą bądź zachowaniem energii.

Rozpraszanie Thomsona i Rayleigha to dwa procesy, w których foton oddziałuje z materią przy pomijalnie małej wymianie energii. W rozpraszaniu Thomsona elektron swobodny oscyluje klasycznie w odpowiedzi na wektor elektryczny nadchodzącej fali elektromagnetycznej. Oscylujący elektron natychmiastowo emituje promieniowanie o częstotliwości równej tej, którą posiadała nadchodząca fala. Ostatecznie w wyniku elastycznego rozpraszania Thomsona otrzymuje się fotony o innym kierunku poruszania się względem początkowego przy braku przekazania energii do ośrodka. Podobnie sytuacja wygląda w przypadku rozpraszania Rayleigha, z tym że w tym wypadku rozpraszanie jest związane z oddziaływaniem fotonu z atomem jako całością. Podobnie jak we wcześniej omawianym rozpraszaniu foton praktycznie nie traci energii. W związku z tym, iż zarówno w rozpraszaniu Thomsona jak i Rayleigha fotony nie deponują energii w ośrodku, nie będą one szerzej omawiane w niniejszej pracy.

Intensywność J_0 skolimowanej wiązki promieniowania gamma padającej na absorbującą warstwę pewnego ośrodka o grubości x jest pomniejszana do wartości J po przejściu przez ośrodek zgodnie ze wzorem:

$$J = J_0 e^{-\mu x} \quad (2.4)$$

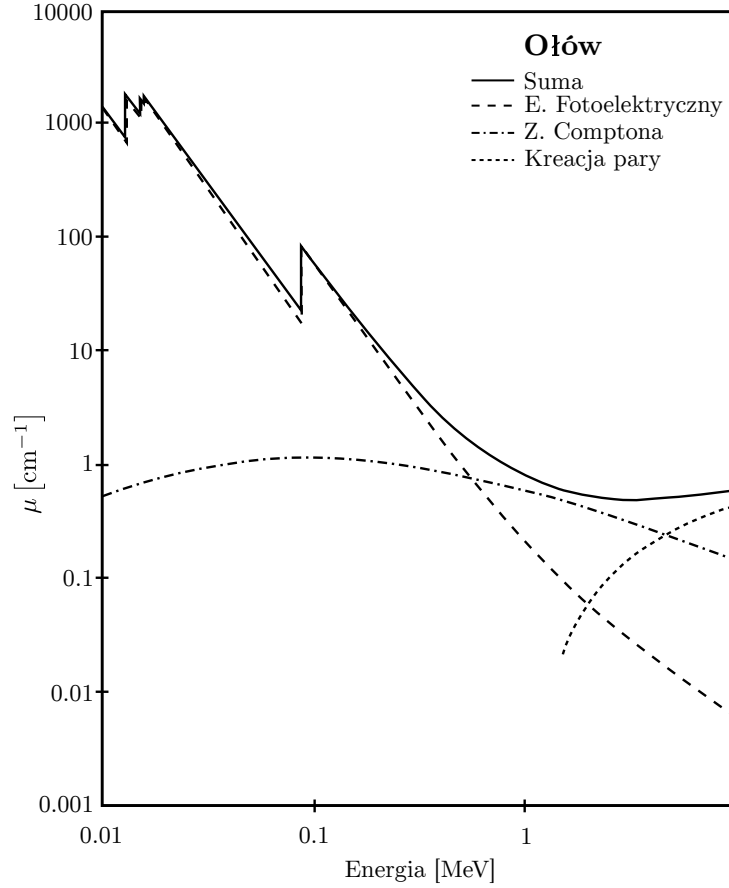
gdzie μ to liniowy współczynnik absorpcji lub współczynnik tłumienia (w cm^{-1}) danego materiału.

Kwenty promieniowania gamma oddziałują głównie z elektronami, natomiast oddziaływanie z jądrami zachodzi dopiero przy wysokich energiach. Współczynnik absorpcji μ zależy od gęstości elektronów n_e i przekroju czynnego elektronu na absorpcję σ_e , co dane jest wzorem [2]:

$$\mu = \frac{dJ}{Jdx} = \frac{n_e \sigma_e}{Z} \quad (2.5)$$

gdzie Z to liczba atomowa danego materiału. Wysokoenergetyczne fotony opuszczają wiązkę, a tym samym oddają swoją energię do ośrodka w wyniku oddziaływania z materią głównie na trzy sposoby: w skutek efektu fotoelektrycznego, efektu Comptona oraz kreacji pary elektron-pozyton. Istnieje jeszcze czwarte zjawisko zwane fotodezintegracją (rys. 2.5d), które polega na wybiciu przez foton neutronu z jądra atomowego, lecz prawdopodobieństwo jego zajścia jest o kilka rzędów wielkości mniejsze niż wcześniej wspomnianych trzech zjawisk. Ponadto energie fotonów towarzyszące procesowi fotodezintegracji muszą przekraczać energię wiązania neutronu w jądrze, która wynosi ok. 8 MeV, a czasem nawet więcej. Na rys. 2.4 zaznaczono wkład poszczególnych procesów w całkowite tłumienie wiązki fotonów. Możemy zapisać zatem, że całkowity przekrój czynny na interakcje fotonu z materią jest dany jako:

$$\sigma = \sigma_f + \sigma_c + \sigma_p \quad (2.6)$$



Rys. 2.4: Udział efektu fotoelektrycznego, zjawiska Comptona i kreacji pary w osłabianiu wiązki fotonów w funkcji energii [1].

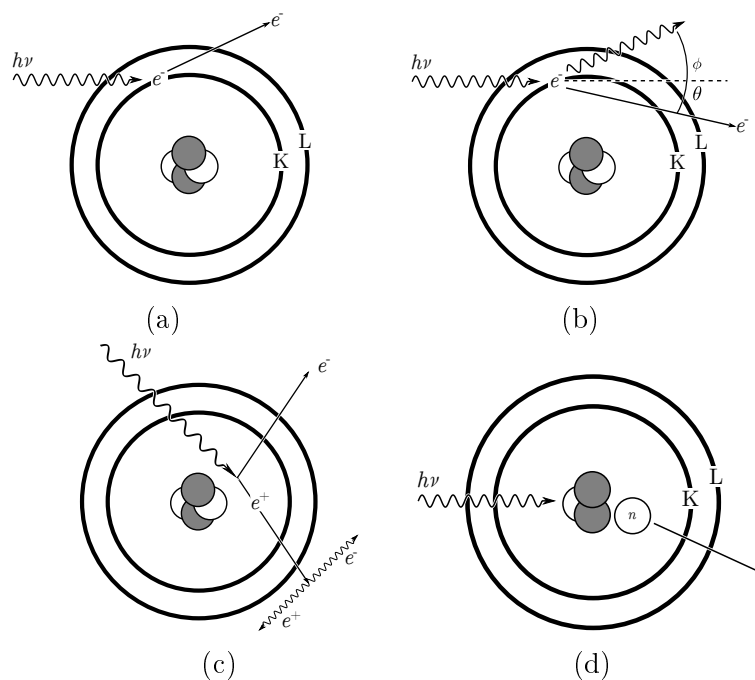
co oznacza, że jest on sumą przekroju czynnego na efekt fotoelektryczny σ_f , zjawisko Comptona σ_c oraz na kreację pary σ_p . Efekt fotoelektryczny ma miejsce wówczas, gdy niskoenergetyczny foton zderza się ze związanym na powłoce elektronem, co powoduje wybite elektronu (fotoelektronu) z powłoki atomowej (rys. 2.5a). Wybity fotoelektron zyskuje energię E_e równą energii kinetycznej fotonu $h\nu$ pomniejszonej o energię wiązania E_b , jaką kwant gamma musi pokonać, aby wyrwać elektron z jego orbity:

$$E_e = h\nu - E_b \quad (2.7)$$

Efekt fotoelektryczny ma miejsce tylko w przypadku elektronów związanych z jądrem, ponieważ obecność całego atomu jest potrzebna ze względu na zasadę zachowania pędu. Prawdopodobieństwo zajścia efektu spada wraz ze wzrostem energii kwantów gamma, zaś rośnie ze wzrostem energii wiązania E_b lub wzrostem liczby atomowej Z i opisane jest zależnościami [1]:

$$\sigma_{ph} \propto \frac{Z^5}{E_\gamma^{7/2}}, \text{ gdy } \frac{E_\gamma}{E_b} \geq 1 \quad (2.8)$$

$$\sigma_{ph} \propto \frac{Z^5}{E_\gamma}, \text{ gdy } \frac{E_\gamma}{E_b} \gg 1 \quad (2.9)$$



Rys. 2.5: a) Efekt fotoelektryczny; b) rozpraszanie Comptona; c) kreacja pary; d) fotodezintegracja.

Analizując rys. 2.4 w początkowej części wykresu można zauważyć, że to właśnie efekt fotoelektryczny odgrywa w tym zakresie największą rolę w osłabianiu wiązki promieniowania gamma. W obszarze tym widać miejsca nagłego wzrostu i spadku współczynnika tłumienia. Związane jest to z faktem, iż pikom tym odpowiadają fotony o energiach równych energii wiązania elektronów z powłok elektronowych K, L, M itd. W miejsce wybitych elektronów wchodzić elektrony z wyższych powłok, czemu towarzyszy emisja charakterystycznego promieniowania X. Wypromieniowane fotony mogą zostać ponownie zaabsorbowane w ośrodku, prowadząc najczęściej do wybitia kolejnych wtórnych już fotoelektronów.

W obszarze średnich energii z zakresu 0.5 do 1 MeV w materiałach o niskiej liczbie atomowej największe znaczenie ma rozpraszanie fotonów na luźno związanych elektronach zewnętrznych powłok atomowych (rys. 2.5b). Zjawisko to zostało opisane w 1922 r. przez Comptona. W przeciwieństwie do rozpraszania Thompsona, które można opisać w sposób całkowicie klasyczny, zrozumienie i wyjaśnienie zjawiska Comptona wymagało już podejścia kwantowego. Foton rozproszony comptonowsko porusza się w innym kierunku niż przed zderzeniem, posiada mniejszą energię i zwiększoną długość fali.

Wychodząc z zasady zachowania energii i pędu elektronu oraz fotonu, można pokazać, że energia rozproszonego fotonu $h\nu'$ jest funkcją kąta θ , zaś dana jest wzorem:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2} (1 + \cos \theta)} \quad (2.10)$$

gdzie m_0 to masa spoczynkowa elektronu. Natomiast zmiana długości fali, czyli przesunięcie comptonowskie dane jest wzorem:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = c \left(\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu} \right) = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) \quad (2.11)$$

Warto zauważyć, że wielkość przesunięcia długości fali nie zależy od energii początkowej fotonu, a jest jedynie funkcją kąta rozproszenia. Wielkość $h/m_0 c$ jest nazywana comptonowską długością fali i wynosi 2.4264×10^{-10} cm. Przekrój czynny na wystąpienie rozproszenia Comptona maleje wraz ze wzrostem energii kwantów γ , zaś rośnie wraz z liczbą elektronów w atomie, a co za tym idzie wraz ze wzrostem liczby atomowej Z . W przybliżonej postaci przekrój czynny można zapisać w postaci:

$$\sigma \propto \frac{Z}{E_\gamma} \quad (2.12)$$

przy czym σ_c jest całkowitym przekrojem czynnym, który jest sumą przekroju czynnego na utratę energii kwantu w wyniku kolizji z elektronami σ_a oraz na stratę energii związaną z ubytkiem fotonów we wiązce promieniowania wywołaną rozpraszaniem σ_c .

Ostatnim omawianym sposobem oddziaływania promieniowania gamma z materią jest kreacja pary (rys. 2.5c). Foton o energii przynajmniej dwukrotnie większej od energii spoczynkowej elektronu, $h\nu \geq 2m_e c^2$, może zostać zamieniony w parę elektron-pozyton w obszarze pola jądra atomowego. Istnieje również prawdopodobieństwo utworzenia pary w obszarze pola elektronu, lecz jest ono znacznie mniejsze (ok. 103 razy), a także energia progowa jest dwukrotnie większa [2, 3]. Gdy kreacja pary ma miejsce w obszarze pola jądra, wówczas ciężkie jądro ulega odrzuceniu, jednak energia tego odrzutu jest pomijalnie mała, zatem energia fotonu $h\nu$ jest zamieniana na podwojoną energię spoczynkową elektronu oraz energie kinetyczne T powstałych cząstek e^+ i e^- :

$$h\nu = 2m_e c^2 + T_+ + T_- \quad (2.13)$$

Z kolei przekrój czynny na kreację pary elektron-pozyton rośnie zarówno ze wzrostem energii fotonów oraz liczbą atomową i dany jest wzorem:

$$\sigma \propto Z^2 \ln 2E_\gamma \quad (2.14)$$

Przy bardzo wysokich energiach fotonów ($E_\gamma = 5$ GeV) prawdopodobieństwo kreacji pary uzyskuje wartość maksymalną i już nie wzrasta. Procesem towarzyszącym kreacji pary jest proces odwrotny, czyli proces jej anihilacji, którego produktem są dwa fotony o energiach 0.511 MeV. Pozyton może anihilować będąc w ruchu, lecz bardziej prawdopodobne, że cząstka najpierw zwolni, przyciągnie elektron i utworzy kwazicząsteczkę zwaną pozytronium. Pozytronium jest układem związanym, podobnym do atomu wodoru, składającym

się z pary elektron-pozyton krążącej wokół wspólnego środka masy. Czas życia takiej cząstki wynosi ok. 10^{-10} s, po upływie którego następuje anihilacja. Ponieważ całkowity pęd takiego układu jest równy zeru, zatem na mocy zasady zachowania pędu rezultatem anihilacji muszą być przynajmniej dwa fotony. Najbardziej prawdopodobny jest przypadek dwóch fotonów poruszających się współliniowo o przeciwnych zwrotach (rys. 2.5c).

2.5 Proces scyntylacji

Znajomość procesów prowadzących do pojawienia się błysku scyntylacyjnego jest kluczowa w charakteryzowaniu scyntylatorów oraz określaniu ich potencjalnych zastosowań, a także w poszukiwaniu sposobów na poprawę ich wydajności. Bardzo krótkie czasy narastania impulsów mogą sugerować szybkość i względną prostotę zachodzących procesów, jednak w rzeczywistości tak nie jest. Błysk scyntylacyjny jest wynikiem następujących po sobie trzech procesów:

- konwersji,
- transferu,
- luminescencji.

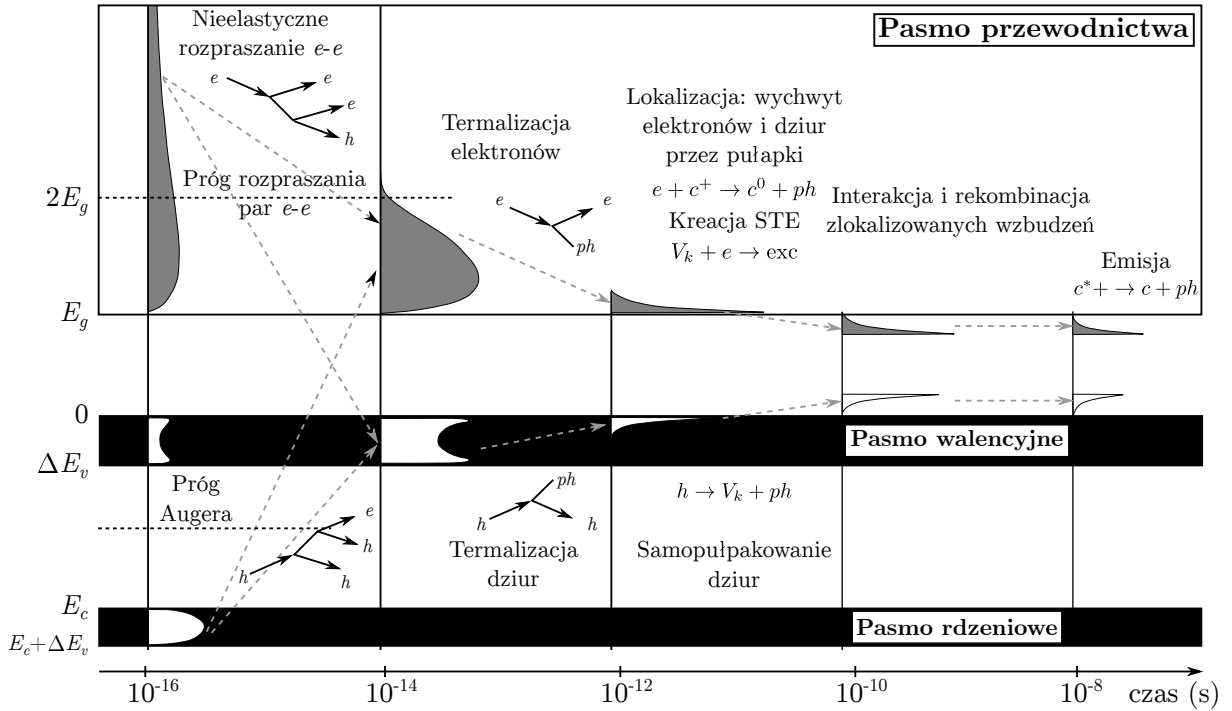
W tabeli 1 zestawiono powyższe procesy wraz z odpowiadającymi im czasami charakterystycznymi. Ponadto w tabeli wyszczególniono dodatkowy etap zwany termalizacją. Warto również dodać, iż teoretyczny limit wydajności scyntylacji jest zwykle wyższy niż uzyskany w doświadczeniu, a optymalizacja danego detektora jest zazwyczaj związana z poprawą jednego z powyższych parametrów.

Tab. 2.1: Kolejność procesów prowadzących do scyntylacji.

Faza	Cechy charakterystyczne (s)
Konwersja energii	$\tau_1 = 10^{-18} - 10^{-9}$
Termalizacja	$\tau_2 = 10^{-16} - 10^{-12}$
Transfer energii	$\tau_3 = 10^{-12} - 10^{-8}$
Luminescencja	$\tau_4 > 10^{-10}$

Ogólny schemat ukazujący kolejno zachodzące po sobie etapy został przedstawiony na rys. 2.6, gdzie pokazano jedno pasmo rdzeniowe o szerokości ΔE_c i szczycie o energii E_c . Wierzchołek pasma walencyjnego stanowi 0 na skali energii, zaś szerokość pasma wynosi ΔE_v i jest oddzielone od pasma przewodnictwa przerwą energetyczną o szerokości E_g .

Pierwszy etap rozpoczyna się, gdy wysokoenergetyczna cząstka promieniowania przemieszcza się przez materię, powodując jonizację napotykanych po drodze atomów.



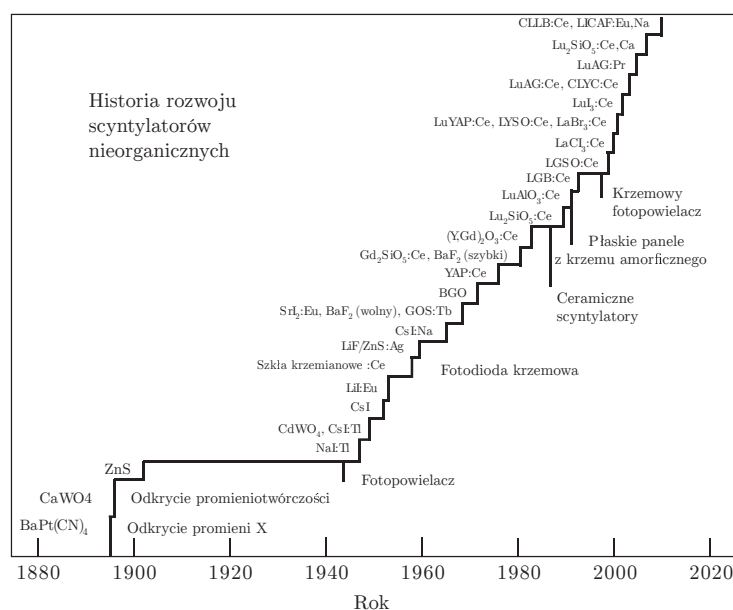
Rys. 2.6: Ogólny schemat relaksacji elektronowych w izolatorze o dwóch kanałach relaksacji.

Na rysunku: e to elektrony, h dziury, ph fonony, $h\nu$ fotony, V_K oznacza samospułapkowane dziury, a c_I^n to centra jonowe o ładunku n [4].

Cząstka taka powoduje powstanie dziur w wewnętrznej powłoce elektronowej (rys. 2.7) oraz gorących elektronów z nadwyżką energii. Konsekwencją tego jest przejście elektronu z powłoki L na K przy jednoczesnej emisji elektronu Augera i kwantu promieniowania X o energii równej różnicy między poziomami K i L. Następnie w niewielkim odstępie czasu $10^{-16} - 10^{-14}$ s zachodzi produkcja wtórnych wzbudzeń elektronowych w wyniku rozpraszania elektronów na elektronach i procesów Augera. Produkcja wzbudzonych nośników ulega zatrzymaniu, gdy energia elektronów znajdzie się poniżej progu rozpraszania równego $2E_g$, zaś wszystkie dziury w wyniku przejść promienistych i bezpromienistych przechodzą do powłoki walencyjnej, o ile powyżej energetycznego progu na proces Augera nie ma wewnętrznych powłok rdzenia.

Drugim etapem jest termalizacja wzbudzonych elektronów, której towarzyszy produkcja fononów, co prowadzi do obniżenia energii elektronów na tyle, że osiągają dno pasma przewodnictwa, zaś dziury w podobny sposób osiągają szczyt pasma walencyjnego.

Następnie ma miejsce lokalizacja wzbudzonych nośników na stabilnych defektach i nieintencjonalnych domieszkach w materiale. Przykładowo, elektrony i dziury mogą zostać wychwycone przez różnego rodzaju pułapki lub też zostać samospułapkowane w matrycy krystalicznej. Mogą również powstać ekscytony, samospułapkowane ekscytony i samospułapkowane dziury (tzw. centra V_K , którym towarzyszy emisja fononów). Lokalizacji wzbudzeń często może towarzyszyć przemieszczenie atomów, co może prowadzić do powstania nowych defektów lub fotostymulowanej desorpcji.



Rys. 2.8: Historia rozwoju w dziedzinie badań nad nowymi materiałami scyntylacyjnymi [7].

Duża liczba znanych materiałów sugeruje, iż nie ma jednego idealnego scyntylatora, który spełnia wszystkie oczekiwania. W zależności od właściwości danego materiału jego przydatność i zastosowanie w przemyśle lub nauce może być różna. Do cech charakteryzujących scyntylatory możemy zaliczyć:

- wydajność konwersji i wydajność scyntylacji,
- czas trwania i zaniku impulsu scyntylacyjnego,
- obecność *afterglow*, czyli opóźnionego świecenia,
- wpływ temperatury na stabilność cech,
- własności optyczne,
- odporność na promieniowanie,
- gęstość, liczbę atomową, zdolność hamowania oraz prawdopodobieństwo absorpcji fotonu,
- własności mechaniczne,
- stabilność chemiczną w atmosferze standardowej,
- łatwość hodowli dużych i czystych próbek,
- koszt produkcji,
- homogeniczność i jednolitość rozkładu domieszek,

- proporcjonalność odpowiedzi.

W kolejnych podrozdziałach krótko scharakteryzowano najważniejsze z powyższych parametrów.

Wydajność scyntylacji

Najważniejszym wymogiem zadawanym każdemu scyntylatorowi jest to, by był skutecznym konwerterem promieniowania jonizującego na światło widzialne. Rodnyi podaje, iż współczynnik efektywności konwersji energii η dla scyntylatora można zapisać jako [2]:

$$\eta = \frac{\langle h\nu_\tau \rangle N_{ph}}{E_\gamma} \quad (2.15)$$

gdzie N_{ph} to całkowita liczba fotonów wyemitowanych w wyniku oddziaływania z kwantem gamma o całkowitej energii E_γ lub innym rodzajem promieniowania, natomiast $\langle h\nu_\tau \rangle$ jest średnią energią wyemitowanych fotonów opisaną jako:

$$\langle h\nu_\tau \rangle = \frac{\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} h\nu_\tau \cdot J(\nu_\tau) d\nu_\tau}{\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} J(\nu_\tau) d\nu_\tau} \quad (2.16)$$

przy czym $J(\nu_\tau)$ jest natężeniem emisji scyntylatora dla danej częstotliwości ν_τ , zaś odpowiednio $\nu_{\min}$ i $\nu_{\max}$ są minimalnymi i maksymalnymi częstotliwościami widma emisji. Wydajność energetyczna jest ważnym parametrem z punktu widzenia integracji scyntylatora z detektorem światła, lecz do zastosowań, w których zliczane są scyntylacje ważniejszym parametrem jest wydajność scyntylacji L wyrażana jako liczba wyemitowanych fotonów na jednostkę zaabsorbowanej energii, czyli $L = N_{ph}/E_\gamma$. Jeśli założymy, iż $\langle h\nu_\tau \rangle$ jest w przybliżeniu równe energii w maksimum widma emisji $h\nu_m$, wówczas wydajność scyntylatora można wyrazić jako:

$$L = \frac{N_{ph}}{E_\gamma} \cong \frac{\eta}{h\nu_m} \quad (2.17)$$

Z drugiej strony, jak wskazuje Łempicki [8] liczba wyemitowanych fotonów jest związana z liczbą wygenerowanych par elektron-dziura, opisaną współczynnikiem konwersji β :

$$\beta = \frac{n_{e-h}}{n_{\max}} \quad (2.18)$$

gdzie $n_{\max}$ odpowiada liczbie par e-h, którą można by uzyskać, gdyby w materiale nie dochodziło do strat energii w wyniku emisji fononów. Wówczas wydajność scyntylacji

można by opisać wzorem:

$$L = \frac{n_{e-h}}{E_\gamma} S Q = \frac{n_{\max}}{E_\gamma} \eta \quad (2.19)$$

W powyższym wzorze wprowadzono całkowity współczynnik wydajności scyntylacji, który związany jest z wydajnością transferu energii S i wydajnością kwantową luminescencji Q :

$$\eta = \beta S Q \quad 0 \leq \eta, \beta, S, Q \leq 1 \quad (2.20)$$

Jak pokazuje Robbins [9], średnia energia na utworzenie pary elektron-dziura przy braku strat na fonony wynosi $\xi_{\min} = 2.3E_g$, a zatem $n_{\max} = 10^6 E_\gamma \cdot 2.3E_g$. Zazwyczaj jednak energia niezbędna do wytworzenia pary e-h musi być większa, a ponieważ $n_{e-h} = 10^6 E_\gamma / \xi$ oraz $n_{\max} = 10^6 E_\gamma / \xi_{\min}$ uzyskujemy wówczas:

$$\beta = \frac{\xi_{\min}}{\xi} \quad (2.21)$$

Energia ξ wyrażona w elektronowoltach ma postać [9]:

$$\xi = E_i + K E_i + 2L_f E_i \quad (2.22)$$

gdzie $E_i = 1.5E_g$ to energia jonizacji, K to straty elektronów wtórnych na fonony optyczne do energii utraconej w aktach jonizacji, a $L_f E_i$ to ubytek energii odpowiadający cząstkom, które w wyniku aktów jonizacji i strat na fonony nie są w stanie dalej jonizować materiału. Ostatecznie, biorąc pod uwagę powyższe rozważania, aby oszacować wydajność scyntylacji danego materiału możemy zapisać:

$$L = \frac{10^6}{2.3E_g} \beta S Q \quad (2.23)$$

gdzie L , Q oraz E_g są wielkościami mierzalnymi lub dostępnymi w literaturze, natomiast β może być wyliczone, gdy znamy postać parametru strat K . Dzięki znajomości tych parametrów możliwe jest wówczas oszacowanie współczynnika strat S . Wartość współczynnika S , która jest bliska jedności, świadczy o tym, iż materiał jest bliski granic swoich możliwości i nie ma możliwości poprawy jego parametrów.

Czas trwania impulsu scyntylacyjnego

Czas zaniku błysku scyntylacyjnego jest związany z czasem życia wzbudzonych stanów powstałych w kryształach w wyniku absorpcji promieniowania jonizującego. Relaksacja tych stanów do stanów podstawowych może zachodzić z emisją fotonu lub też bezpromieniście. Ponieważ czas życia jest odwrotnie proporcjonalny do prawdopodobieństwa relaksacji z danego stanu do stanu podstawowego, stałą zaniku możemy przybliżyć

jako:

$$\tau \propto \frac{1}{P_r + P_{nr}} \quad (2.24)$$

gdzie P_r i P_{nr} to prawdopodobieństwa odpowiednio promienistego i bezpromienistego zaniku wzbudzenia. W większości przypadków, scyntylatory charakteryzują się natychmiastowym narastaniem natężenia emisji, co oznacza w przybliżeniu, że osiągają maksimum w czasie $t = 0$. Natężenie emisji $J(t)$ scyntylatora posiadającego jedno centrum luminescencji maleje eksponencjalnie ze stałą zaniku τ :

$$J(t) = J(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.25)$$

Aby detektor cechował się dużą szybkością zliczeń, czas trwania impulsu powinien być jak najkrótszy. Z teorii luminescencji wiadomo, iż największym prawdopodobieństwem, a tym samym najkrótszym czasem życia charakteryzują się przejścia elektryczno-dipolowe. Odwrotność współczynnika emisji spontanicznej w takim procesie jest równa czasowi życia stanu wzbudzonego i równa [10]:

$$\tau = \frac{1}{A(\text{ED})} = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 m_e c} \frac{9\lambda^2}{(n^2 + 2)^2 n} \frac{1}{f_{if}(\text{ED})} \quad (2.26)$$

gdzie e to ładunek elektronu, ϵ_0 stała dielektryczna próżni, m_e masa elektronu, n współczynnik załamania materiału, c prędkość światła, λ długość fali emitowanej w zachodzącym przejściu, a $f_{if}(\text{ED})$ jest siłą oscylatora danego przejścia między stanem początkowym i i końcowym f opisana wzorem:

$$f_{if}(\text{ED}) = \frac{2m_e(E_f - E_i)}{3\hbar^2 e^2} \frac{1}{g_i} |\langle f | \boldsymbol{\mu}_e | i \rangle|^2 \quad (2.27)$$

gdzie g_i to degeneracja poziomu g , $\boldsymbol{\mu}_e$ jest operatorem elektryczno-dipolowym momentu przejścia, a $\hbar$ stałą Plancka. Ze wzoru 2.26 wynika, iż im mniejsza długość fali emitowanego światła tym krótszy jest czas trwania impulsu, co wskazuje na to, że scyntylatory emitujące światło w ultrafiolecie powinny być szybsze. Ponadto, niektóre scyntylatory wbrew założeniu o natychmiastowym, czyli infinitezymalnie małym narastaniu natężenia, charakteryzują się skończonymi wartościami τ_r . W takiej sytuacji wzór 2.25 należy zmodyfikować:

$$J(t) = \frac{N_{ph}}{\tau - \tau_r} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right] \quad (2.28)$$

Istnieją również przypadki, gdzie obserwuje się więcej niż jedną składową zaniku. Wówczas kształt impulsu można opisać wzorem:

$$J(t) = \sum_i \frac{(N_{ph})_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.29)$$

gdzie $(N_{ph})_i$ to liczba fotonów wyemitowanych w składowej zaniku odpowiadającej stałej τ_i . Jak podaje Rodnyi [2] wzór 2.29 traci swoją użyteczność gdy $i > 3$. Możliwe jest użycie trzech składowych jeśli wartości τ_1 , τ_2 i τ_3 są wystarczająco różne. W przeciwnym razie uzyskiwane kształty impulsów scyntylacyjnych są nieodróżnialne od sytuacji, w której dominuje rekombinacja o kinetyce drugiego rzędu.

Nieproporcjonalność i zdolność rozdzielcza

Liniowa odpowiedź detektora oznacza, że zmierzone wysokości impulsów scyntylacyjnych i odpowiadające im wartości energii fotonów gamma są proporcjonalne. Brak takiej zależności świadczy o nieproporcjonalności odpowiedzi i jest zjawiskiem obserwowanym praktycznie we wszystkich scyntylatorach nieorganicznych. Po raz pierwszy nieproporcjonalność pokazał Engelkemeir w jodku sodu aktywowanym talem [11]. W materiale tym obserwuje się wzrost wydajności scyntylacji w niskich energiach, aż do 20 keV, następnie obserwuje się spadek. Valentine [12] pokazał, że poza małymi zmianami odpowiadającymi krawędziom absorpcji powłok K , które obserwował Engelkemeir w badanych przez niego materiałach, charakter nieproporcjonalności silnie zależy od przekroju czynnego scyntylatora na wychwyt energetycznych elektronów.

Jednym z aspektów nieproporcjonalności jest jej wpływ na energetyczną zdolność rozdzielczą. Energetyczna zdolność rozdzielcza scyntylatora (R) sprzęgniętego z fotopowielaczem opisana jest zależnością [13]:

$$R^2 = \left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{FWHM}}^2 = R_{sc}^2 + R_p^2 + R_{st}^2 \quad (2.30)$$

gdzie: ΔE to szerokość połówkowa piku pełnej energii, E jego położenie, R_p to rozdzielczość transferu, R_{st} to statystyczna niepewność sygnału fotopowielacza opisana zależnością:

$$R_{st} = 2.35 \times N^{-1/2} \times (1 + \varepsilon)^{1/2} \quad (2.31)$$

N to liczba wyemitowanych fotoelektronów, zaś ε to wariancja wzmocnienia fotopowielacza. Ostatecznie, R_{sc} to wewnętrzna zdolność rozdzielcza scyntylatora zależna od nieproporcjonalności odpowiedzi (R_{np}) będącej funkcją odpowiedzi scyntylatora na energię kwantu gamma, oraz wpływu niejednorodności kryształu (R_{inh}):

$$R_{sc}^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 \quad (2.32)$$

2.7 Widma scyntylacyjne

Licznik scyntylacyjny

Ogólny schemat detektora scyntylacyjnego sprzężonego z fotopowielaczem oraz podstawowe procesy związane z detekcją i pomiarem cząstki jonizującej przedstawiono na rys. 2.9. Cały system jest szczelnie zamknięty, tak aby uniemożliwić dostawanie się światła z otoczenia do fotopowielacza.

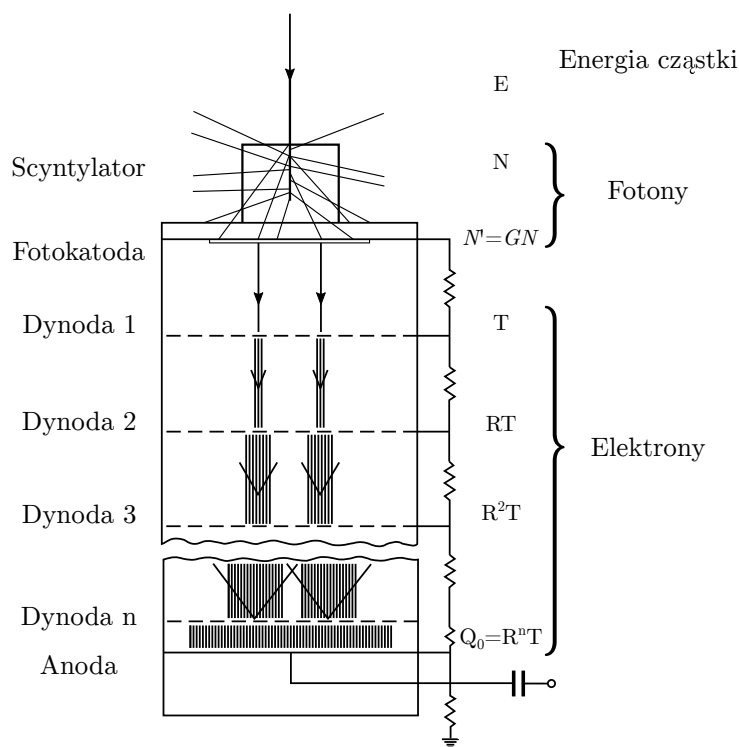
Na początku procesu, jonizująca cząstka o energii E [MeV] natrafia na scyntylator, gdzie rozprasza swoją energię w aktach wielokrotnej jonizacji i wzbudzenia atomów kryształu. Część energii w wyniku zachodzenia procesów opisanych w poprzednich rozdziałach zostaje zamieniona na N fotonów wypromieniowanych we wszystkich możliwych kierunkach. Scyntylator jest pokryty materiałem refleksyjnym aby zmaksymalizować liczbę fotonów N' ($= GN$), która trafia na fotokatodę fotopowielacza, spośród których tylko część wywołuje emisję fotoelektronów z katody, które następnie są przyspieszane przez pole elektryczne znajdujące się między fotokatodą a pierwszą dynodą. Jeśli T ($= pN$) fotoelektronów uderza w pierwszą dynodę i każdy z nich generuje wtórne elektrony oraz jeśli R (średnio od 3 do 5) jest liczbą wtórnych elektronów wybitych z pierwszej dynody przez jeden padający fotoelektron, wówczas RT jest liczbą elektronów, która pada na drugą dynodę. Proces powielania elektronów zachodzi na kolejnych dynodach. Gdy fotopowielacz posiada n dynod, przy czym każda z nich charakteryzuje się współczynnikiem powielenia, to liczba elektronów, które zostaną wyemitowane z ostatniej dynody, a następnie zebrane na anodzie wyniesie:

$$Q_0 = R^n T. \quad (2.33)$$

Całkowity współczynnik powielenia R^n jest rzędu $10^5 - 10^8$. Tak powstała lawina elektronów wytwarza skok w napięciu rejestrowany na zewnętrznym kondensatorze, który następnie jest wzmacniany i rejestrowany przez zewnętrzny układ wielokanałowego zliczania impulsów.

W normalnych warunkach pracy fotopowielacz posiada liniową charakterystykę zależności między Q_0 a N' . Jeśli wydajność scyntylacji i zbierania fotonów $G = N'/N$ są niezależne od energii padającej cząstki jonizującej o energii E , wówczas Q_0 będzie proporcjonalne do E i urządzenie może służyć jako spektrometr proporcjonalny. W ogólniejszym przypadku znajomość krzywej odpowiedzi N scyntylatora w funkcji energii E pozwala urządzenie skalibrować, aby działało jako spektrometr. Podsumowując, pracę licznika scyntylacyjnego można podzielić na pięć następujących po sobie etapów:

- absorpcja przez scyntylator padającej cząstki promieniowania jonizującego,



Rys. 2.9: Licznik scyntylacyjny. Diagram przedstawia schematyczną kolejność procesów [14].

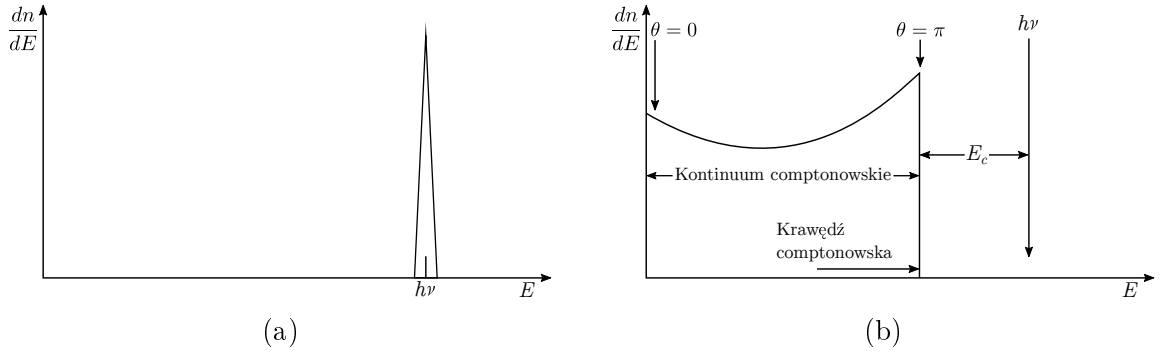
- proces scyntylacji, w którym energia rozproszona w kryształce zamieniana jest na luminescencję,
- transfer wyemitowanych fotonów do fotokatody fotopowielacza,
- absorpcja fotonów na fotokatodzie, której towarzyszy emisja fotoelektronów wyemitowanych w kierunku pierwszej dynody,
- proces powielania elektronów.

Widmo wysokości impulsu

Widmo wysokości impulsu jest zbiorem impulsów świetlnych powstałych w scyntylatorze w wyniku interakcji z promieniowaniem jonizującym i zarejestrowanych przez fotopowielacz. Każdy i -ty impuls elektronów odpowiadający ładunkowi q_i jest całkowany przez układ elektroniczny anody i wytwarza impuls napięcia, którego amplituda jest równa:

$$U_i = \frac{Q_i}{C} \quad (2.34)$$

gdzie C jest pojemnością kondensatora przy anodzie. Każda z wartości U_i może być zarejestrowana n_i razy. Suma wszystkich zliczeń n_i wynosi N . W przypadku różniczkowego widma wysokości impulsu oś odciętych stanowi wartość amplitudy napięcia U , natomiast oś rzędnych podaje liczbę zliczeń dn przypadających na przedział wartości na-



Rys. 2.10: Schematyczne widma wysokości impulsu, w sytuacjach, gdy a) w materiale zachodzi tylko efekt fotoelektryczny, b) rozpraszanie Comptona [15].

pięć dU , którego szerokość ograniczona jest rozdzielczością wielokanałowego analizatora amplitudy. Można więc zapisać, iż:

$$\int_0^{+\infty} \left(\frac{dn}{dU_{\max}} \right) dU_{\max} = N \quad (2.35)$$

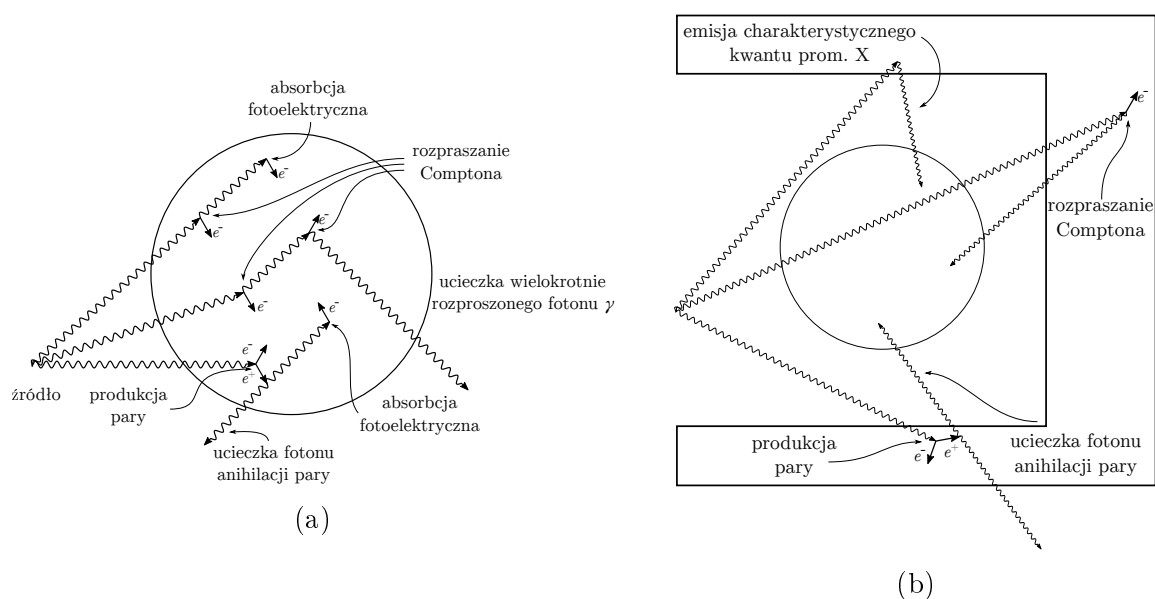
Z możliwych sposobów oddziaływania promieniowania gamma z materią, na kształt widma scyntylacyjnego największy wpływ ma efekt fotoelektryczny, rozpraszanie Comptona i produkcja par. Gdy w materiale dominuje efekt fotoelektryczny, wybity zostaje z głębokich powłok atomu fotoelektron, któremu często towarzyszy emisja kwantu promieniowania X związana z przejściem elektronu z wyższej do niższej powłoki i wypełnieniu luki po wybitym fotoelektronie. W idealnym przypadku zarówno energia uniesiona przez kwant promieniowania X i fotoelektron jest w wyniku wtórnych oddziaływań w całości odłożona w materiale i widmo wysokości impulsu przyjmuje wówczas postać monoenergetycznej szpilki (rys. 2.10a i 2.12).

W przypadku, w którym foton rozprasza się comptonowsko, wg. wzoru 2.11 możliwe są dwie skrajne sytuacje, w zależności od kąta pod jakim rozpraszany jest kwant γ . W przypadku otarcia się fotonu o elektron, czyli sytuacji w której kąt rozproszenia $\theta = 0$, energia $E_{e-} \cong 0$. Natomiast w przypadku zderzenia czołowego:

$$E_{e-}|_{\theta=\pi} = h\nu \left(\frac{\frac{2h\nu}{m_0c^2}}{1 + \frac{2h\nu}{m_0c^2}} \right) \quad (2.36)$$

Schematycznie kształt widma wysokości impulsu, które powstałoby, gdyby w materiale zachodziło wyłącznie rozpraszanie Comptona przedstawiono na rys. 2.10b. Szerokość przerwy między energią padającego promieniowania jonizującego a krawędzią pasma comptonowskiego jest dana wyrażeniem:

$$E_C \equiv h\nu - E_{e-}|_{\theta=\pi} = \frac{h\nu}{1 + \frac{2h\nu}{m_0c^2}} \quad (2.37)$$

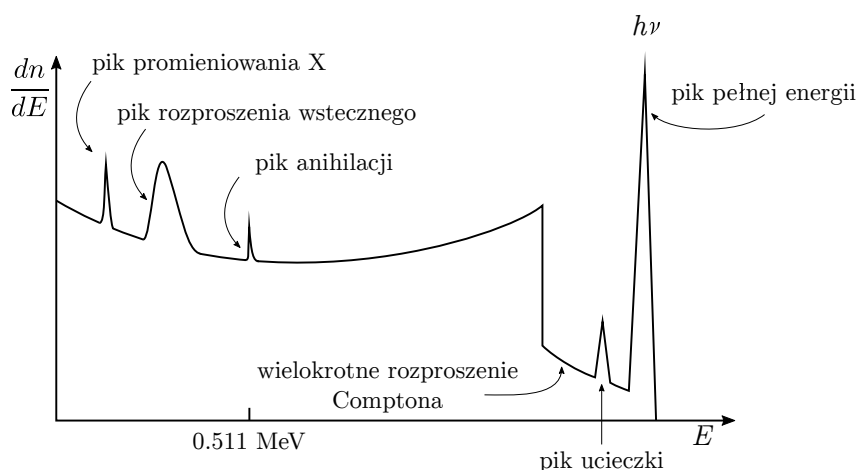


Rys. 2.11: Procesy zachodzące w a) scyntylatorze i b) osłonie przykrywającej scyntylator [15].

i w granicy, gdy energia kwantu jest duża w porównaniu do masy spoczynkowej elektronu ($h\nu \gg m_0c^2/2$), $E_C \cong 0.256 \text{ MeV}$. Należy pamiętać, że powyższe rozważania dotyczą sytuacji, w której elektron jest swobodny i niezwiązany z atomem.

W rzeczywistości widma wysokości impulsu są złożeniem opisywanych w poprzednich paragrafach szczególnych przypadków. W otrzymanym w wyniku eksperymentu widmie uzyskalibyśmy kształt podobny do przedstawionego na rysunku 2.10a, tylko wtedy, gdy całkowita energia padającego kwantu gamma została by zaabsorbowana w materiale, tzn. wszystkie wtórne procesy rozpraszania elektronów (w tym zjawisko Comptona) i fotonów nie zakończyły by się uniesieniem części energii wzbudzenia poza materiał detektora. Sytuacja taka może zaistnieć, gdy rozmiary detektora były na tyle duże, że rozproszone fotony promieniowania wtórnego we wszystkich przypadkach byłyby zaabsorbowane przez scyntylator. Jednakże detektory, z którymi zazwyczaj mamy do czynienia, mają skończone rozmiary, a także znajdują się pod osłoną, z której materiałem kwanty promieniowania gamma mogą oddziaływać, wytracając część niesionej energii. Schematycznie procesy zachodzące w scyntylatorze i jego otoczeniu przedstawiono na rysunku 2.11, a odpowiadające im widmo wysokości impulsu umieszczono na rys. 2.12

Jak można zauważyć uwzględnienie oddziaływania promieniowania jonizującego z osłoną scyntylatora jest źródłem dodatkowych cech w widmie. Scyntylator może rejestrować promieniowanie charakterystyczne X dla materiału osłony, gdy zajdzie w niej efekt fotoelektryczny, któremu towarzyszy przejście elektronu z wyższej powłoki do niezapełnionej powłoki rdzenia. Możliwa jest również interakcja z kwantem γ , który utracił część niesionej przez siebie energii w wyniku rozproszenia na elektronie w materiale obudowy, ale mimo to natrafił na swojej drodze na scyntylator. W widmie zjawisko to obserwujemy jako pik rozproszenia wstecznego. Gdy energia fotonów jest wyższa od 1.022 MeV,



Rys. 2.12: Schemat widma wysokości impulsu uwzględniającego większość procesów zachodzących w scyntylatorze i jego otoczeniu [15].

możliwe staje się wówczas utworzenie pary elektron-pozyton. Powstały w wyniku reakcji pary pozyton może anihilować z elektronem emitując dwa przeciwbieżne fotony o energii 0.511 MeV, które może zarejestrować scyntylator. Należy również uwzględnić wcześniej pominięte zjawiska, które mają miejsce w scyntylatorze. Mianowicie, fotony podlegające zjawisku Comptona mogą wielokrotnie rozpraszać się na elektronach, oddając w efekcie więcej energii niż $E_{e^-}|\theta=\pi$. Objawia się to gładkim spadkiem kończącym wysokoenergetyczną część pasma Comptona. Ostatnią ważną cechą widm wysokości impulsu jest obecność pik ucieczki. Pojawia się on po mniej energetycznej stronie pik pełnej energii, często zlewając się z nim, gdy materiał charakteryzuje się niską rozdzielczością energetyczną. Jego źródłem jest ucieczka charakterystycznego dla materiału scyntylatora promieniowania X, która występuje, gdy efekt fotoelektryczny ma miejsce blisko powierzchni scyntylatora. Gdyby do ucieczki kwantu γ nie doszło, impuls scyntylacyjny w całości odpowiadałby za pik pełnej energii.

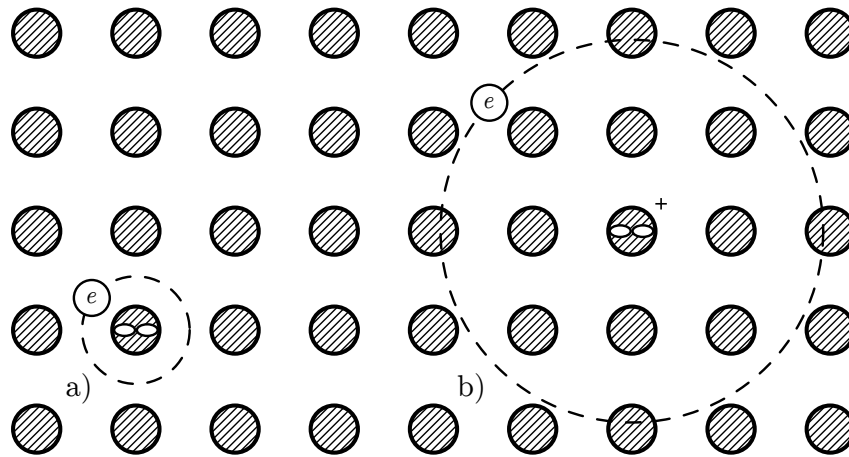
Procesy rekombinacji promienistej w materiałach scyntylacyjnych

Widma spektroskopowe często wykazują się obecnością struktur o energii fotonu leżącej tuż poniżej szerokości przerwy energetycznej. Struktura ta jest spowodowana absorpcją fotonu i utworzeniem związanej pary elektron–dziura. Cząstki te są związane oddziaływaniem kulombowskim, podobnie jak ma to miejsce w przypadku elektronu i protonu tworzącego atom wodoru. Taką parę elektron–dziura nazywa się ekscytonem. Ekscyton nie przenosi ładunku w materiale ponieważ jest elektrycznie obojętny, może natomiast być odpowiedzialny za transfer energii. Ekscytony mogą powstawać w każdym kryształcie będącym izolatorem. Ekscytony powstające w materiale o skośnej przerwie energetycznej mogą być niestabilne i rozpadać się do swobodnych elektronów i swobodnych dziur [16]. Aby uzyskać w materiale wolny elektron i wolną dziurę potrzebna jest energia fotonu większa od szerokości przerwy energetycznej, która w wypadku bezpośredniej absorpcji fotonu wynosi $\hbar\omega > E_g$. Przy przejściu skośnym, w którym udział bierze fonon, czyli kwant energii drgań sieci krystalicznej, próg jest obniżony o energię fononu $\hbar\Omega$. Energia ekscytonu jest również obniżona od ok. 1 meV do 1 eV przez fakt, iż jej część jest spożytkowana na utworzenie wiązania pomiędzy dziurą a elektronem.

Mówiąc o ekscytonach, możemy rozważać dwa skrajne przypadki w zależności od siły wiązania ekscytonów. W pierwszym przypadku zaproponowanym przez Frenkela ekscyton silnie związany i mały, zaś drugim przypadku pokazanym przez Motta i Wanniera ekscyton jest słabo związany i separacja pomiędzy elektronem a dziurą jest duża w porównaniu do stałej sieci krystalicznej (rys. 3.1).

3.1 Transfer ekscytonowy

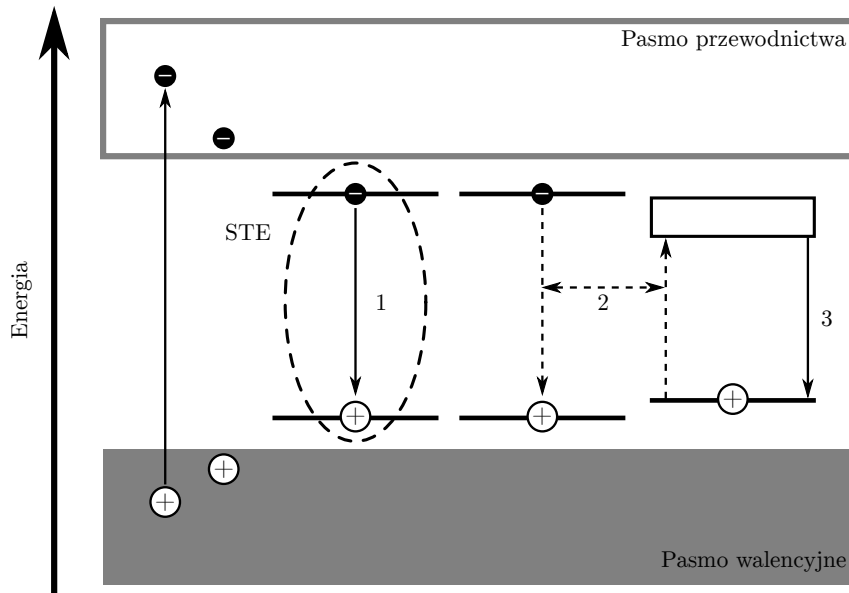
W przypadku silnego sprzężenia dziur i elektronów do sieci krystalicznej, nośnik może zostać uwięziony w silnym lokalnym polu, wywołanym odkształceniem lokalnej symetrii kryształu. Tak związana para elektron–dziura jest zwyczajowo nazywana samospu-



Rys. 3.1: Skrajne przypadki ekscytonów o małym (a) i dużym (b) promieniu. W obu przypadkach para przemieszcza się w kryształcie jako całość. Opis obu przypadków jest jednak różny ponieważ elektron w ekscytonie Frenkla jest czuły zarówno na potencjał dziury jak i lokalny potencjał sieci krystalicznej. Natomiast ekscyton Wannier’a-Motte’a odczuwa uśredniony potencjał sieci krystalicznej [17].

łapkowanym ekscytonem (STE, ang. *self-trapped exciton*). Samopułapkowanie ekscytonów ma znaczący wpływ na luminescencje, transport energii oraz uszkodzenia radiacyjne w kryształcie, w którym zachodzą. Do materiałów odznaczających się obecnością STE należą kryształy jonowe halogenków [18, 2]. Dzięki powstawaniu STE w materiale możliwe jest obserwowanie tzw. luminescencji uczulonej (ang. *sensitized luminescence*), mającej miejsce wtedy, gdy aktywator nie posiadający pasma absorpcji w zakresie odpowiadającym światłu wzbudzającemu. Obserwowalna emisja z aktywatora możliwa jest wówczas dzięki transferowi energii z innego atomu lub matrycy krystalicznej [19]. Mechanizm takiego transferu jest następujący: dziura znajdująca się u szczytu pasma przewodnictwa jest niestabilna i jest związana pomiędzy dwoma anionami tworząc kompleks molekularny typu X_2^- , gdzie ($X = F, Cl, Br, I$), któremu towarzyszy silne rozprężenie sieci. Kompleks taki zwany V_k może przeskakiwać z położenia do położenia w sieci krystalicznej dzięki aktywacji termicznej. Dodatni ładunek V_k umożliwia spułapkowanie elektronu z pasma przewodnictwa, co skutkuje powstaniem STE (rys. 3.2, strzałka 1), które również może się przemieszczać w matrycy i jeżeli znajdzie się w sąsiedztwie jonu aktywatora, może przekazać do niego energię bezpromieniście prowadząc do opóźnionej luminescencji ze względu na długi czas życia STE ($\sim 1 \mu s$). Prawdopodobieństwo transferu jest zależne od nakrywania się funkcji falowych aktywatora i uczulacza, przy czym odpowiadają za nie oddziaływania dipol-dipol, dipol-kwadrupol, a także kwadrupol-kwadrupol. Warto wspomnieć, że w przybliżeniu dipolowym hamiltonian oddziaływania pomiędzy aktywatorem i uczulaczem w oddziaływaniu dipol-dipol charakteryzuje się zależnością R^{-6} i przypomina oddziaływanie sił van der Waalsa, gdzie R jest odległością między atomami aktywatora i uczulacza. Z kolei przejścia w przybliżeniu dipol-kwadrupol są według Dexter’a 10^{-7} razy słabsze od przejść dipol-dipol oraz charakteryzują się zależnością od R^{-8} . Ze względu na

zależność oddziaływań od odległości, transfer ekscytonowy wykazuje zależność od koncentracji aktywatora.



Rys. 3.2: Migracja STE w procesie transferu energii [20].

3.2 Sekwencyjny wychwyt ładunku

Sekwencyjny wychwyt ładunku jest zjawiskiem powszechnie występującym w materiałach scyntylacyjnych aktywowanych jonami ziem rzadkich [21]. Transfer taki możliwy jest w materiałach, których aktywatory posiadają strukturę energetyczną w obrębie przerwy energetycznej matrycy krystalicznej. Jeśli między atomem aktywatora a atomem podstawianym istnieje wystarczająco duża różnica potencjału, możliwe jest utworzenie stanu związanego ekscytonu. Ponadto, aby jon RE był wydajnym centrum pułapkującym dla dziur, wymagane jest by posiadał poziomy wypełniony elektronami powyżej pasma walencyjnego (fotojonizacyjne przejście tworzące jon RE^{4+}), tudzież aby taki jon był wydajnym centrum pułapkującym elektrony, powinien mieć pusty poziom poniżej pasma przewodnictwa (przejście z przeniesieniem ładunku¹, dzięki któremu powstaje jon RE^{2+} o energii mniejszej niż E_g).

Aby transfer energii był wydajny, początkowo tylko jeden typ nośników (dziura lub elektron) musi być spułapkowany na RE^{3+} . Kiedy jeden z nośników zostanie już schwyty, powstały wówczas potencjał kulombowski pochodzący od RE^{4+} lub RE^{2+} będzie odpowiedzialny za wysoki przekrój czynny na wychwyt elektronów lub dziur. Efektywne jednocześnie pułapkowanie zarówno dziur i elektronów nie jest zjawiskiem pożądanym, gdyż obecność par $RE^{4+}-RE^{2+}$ może prowadzić do separacji ładunku obniżającej wydajność scyntylacji i być powodem obecności wolnych składowych w krzywych zaniku.

¹ang. *charge-transfer*.

Omawiane przypadki transferu energii można zapisać jako dwie różne sekwencje w następujący sposób:

$$RE^{m+} + h_\nu \rightarrow RE^{(m+1)+}$$

$$RE^{(m+1)+} + e_c \rightarrow (RE^{(m+)})^*$$

w sytuacji, gdy proces rozpoczyna się od wychwytu dziury oraz w przypadku odwrotnym, gdzie najpierw wylapywany jest elektron:

$$RE^{m+} + e_c \rightarrow RE^{(m-1)+}$$

$$RE^{(m-1)+} + h_\nu \rightarrow (RE^{(m+)})^*$$

W obu tych przypadkach możemy również wyróżnić sytuacje, gdy sekwencyjny transfer posiada dodatkowy etap związany z pułapkowaniem, które opóźnia i zmniejsza wydajność transferu. Gdy dziury znajdują się w materiale o wąskim paśmie walencyjnym ograniczającym ich ruchliwość, możliwe jest powstanie tzw. samospuławkowanych dziur². Dziury takie mogą zajmować najwyższe orbitale antywiążące między parami molekuł oraz posiadają bardzo małą ruchliwość zależną od temperatury i związaną z możliwością przeskakiwania z wiązania na wiązanie sąsiednich molekuł. Samopuławkowanie przyczynia się do spowolnienia transferu energii i uwzględniając ten proces możemy zapisać:

$$RE^{m+} + e_c \rightarrow RE^{(m-1)+}$$

$$h_\nu \rightarrow \text{STH}$$

$$RE^{(m-1)+} + \text{STH} \rightarrow (RE^{(m+)})^*$$

Procesy pułapkowania dotyczą również elektronów. Obecność różnego rodzaju defektów sieci krystalicznej może prowadzić do powstania zaburzeń potencjału kulombowskiego sieci - pułapek. Elektrony znajdujące się w pułapkach mogą być z nich uwolnione dzięki aktywacji termicznej. Podobnie możemy uogólnić proces sekwencyjnego wychwytu elektronów:

$$RE^{m+} + e_c \rightarrow RE^{(m-1)+}$$

$$e_c \rightarrow e_{\text{trap}}$$

²ang. *self-trapped hole*, STH

$$RE^{(m-1)+} + h_\nu \rightarrow (RE^{(m+)})^*$$

3.3 Transfer promienisty

Gdy foton wyemitowany przez wzbudzone centrum luminescencji A nigdy nie opuści materiału i zostanie zaabsorbowany przez centrum B, mówimy wówczas o promienistym transferze energii. Prawdopodobieństwo reabsorpcji zależy od czterech czynników [22]:

- nakładania się pasma emisji centrum A i absorpcji centrum B,
- liczby atomów lub molekuł emitujących i absorbujących w objętości materiału,
- kwantowej wydajności emisji,
- długości drogi, jaką pokonują fotony przed reabsorbacją

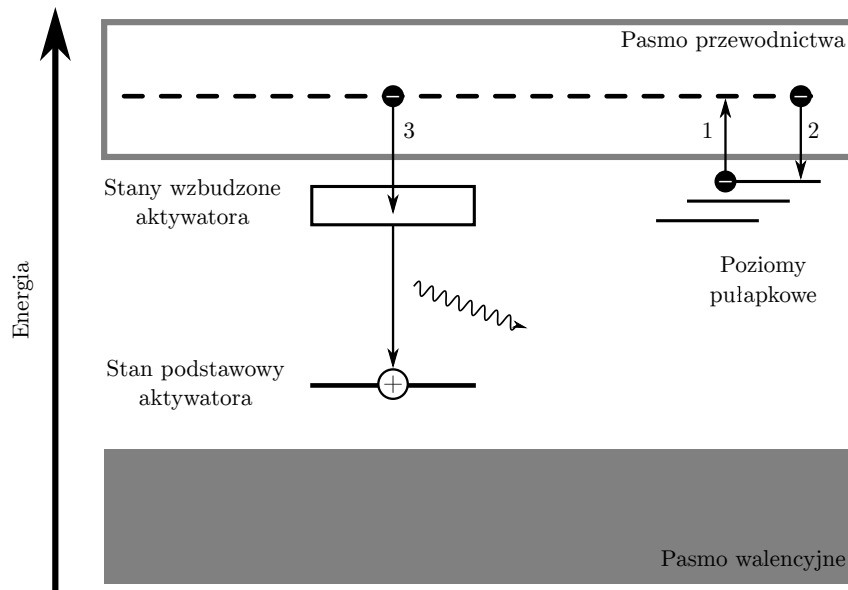
i dotyczy zarówno ciał stałych, cieczy jak i gazów. Prosty model opisujący ten proces przedstawił Wojtowiec et al. [23]. W omawianym przypadku, jon ceru może wyemitować foton po średnim czasie τ o dwóch różnych energiach z tym samym prawdopodobieństwem odpowiadającym emisji z pasma wysokoenergetycznego ($5d \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$) i niskoenergetycznego ($5d \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$) oddległych od siebie o 2250 cm^{-1} . Jeśli zostanie wyemitowany foton wysokonenergetyczny, wówczas możliwa jest jego absorpcja przez inny jon w ramach przejścia $4f \rightarrow 5d$ i jej prawdopodobieństwo wynosi ξ , zaś prawdopodobieństwo opuszczenia przez foton kryształu $1 - \xi$. Jeśli ów foton, zostanie zaabsorbowany przez kolejny jon ceru, po czasie 2τ proces może powtórzyć się ponownie. W przypadku, gdy wemitowany został foton o niższej energii, opuszcza on wówczas kryształ. Wszystkie te cykle promienistego transferu przyczyniają się do spowolnienia emisji i wydłużenia procesu transferu. Stosunek intensywności pasma długo- i krótkofalowego ma postać:

$$\frac{I_2}{I_1} = 1 - \xi \quad (3.1)$$

Zależność ta umożliwia oszacowanie wielkości samoabsorpcji. Powyższe zależności wykazują zależności temperaturowe, ponieważ temperatura odpowiada za szerokość pasm absorpcji i emisji oraz zmienia sposób w jaki się one pokrywają. Z punktu widzenia zastosowań scyntylatorowych, samoabsorpcja w wyniku promienistego transferu energii jest efektem niekorzystnym, gdyż obniża końcową liczbę fotonów opuszczającą kryształ.

3.4 Rekombinacja z uwzględnieniem pułapek elektronowych

Wcześniej omawiane procesy prowadziły ostatecznie do emisji fotonu. Ten podrozdział jest poświęcony konkurencyjnej sytuacji, w której nośnik zostaje schwytyany przez pułpkę i nie przekazuje dalej do centrów luminescencji niesionej energii wzbudzenia. Obecność defektów, atomów domieszki czy też zanieczyszczeń, wprowadza do przerwy energetycznej materiału dodatkowe poziomy energetyczne. Wzbudzony elektron, który nie posiada wystarczającej energii by trafić do pasma przewodnictwa może zostać związany przez dodatni potencjał takiego defektu i znaleźć się na poziomie energetycznym pułapki, tuż poniżej dna pasma przewodnictwa. Możliwe jest również przechwycenie przez pułpkę stermalizowanego elektronu, który znajduje się blisko dna pasma przewodnictwa. Pułapki charakteryzują się niskim prawdopodobieństwem wychwycenia nośnika przeciwnego do nośnika spuławkowego. Wyższe w tym wypadku jest prawdopodobieństwo powrotu do pasma przewodnictwa (por. rys. 3.3).



Rys. 3.3: Etapy procesu rekombinacji z udziałem centrum pułapkującego. 1) Elektrony mogą być termicznie wyzwalone z pułapek do pasma przewodnictwa. 2) Istnieje szansa, iż elektrony ponownie zostaną spuławkowane. 3) Spuławkowanie i rekombinacja z dziurą na dodatnio zjonizowanym aktywatorze [24].

Elektrony znajdujące się w pułapkach charakteryzują się Maxwellowskim rozkładem energii termicznej, stąd prawdopodobieństwo p ucieczki elektronu z pułapki o głębokości E , liczonej względem dna pasma przewodnictwa, przy temperaturze T wynosi:

$$p = \frac{1}{\tau} = se^{-E/kT} \quad (3.2)$$

gdzie k , to stała Boltzmanna, zaś s jest stałą związaną z częstotliwością kolizji elektronów z fononami sieci krystalicznej. Typowo przyjmuje się wartości rzędu $10^8 - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [25]. Jeśli głębokość pułapki i temperatura T_0 , w której próbka jest napromieniowywana jest w relacji $E \gg kT_0$, wówczas elektron może zostawać w pułapce uwięziony. W związku z powyższym, po ustaniu napromieniowywania obecna będzie w materiale duża liczba schwytych nośników. Powrót nośników z takiego stanu metastabilnego do stanu równowagi jest możliwy, lecz bardzo powolny. Proces ten można przyspieszyć zwiększając temperaturę T_0 tak, że $E \leq kT$, co zaowocuje zwiększeniem liczby dostępnych nośników w paśmie przewodnictwa (strzałka 2 na rys. 3.3), które następnie mogą być schwyte przez aktywator (strzałka 3), gdzie mogą rekombinować z dziurami emitując foton. Obecność centrów rekombinacji i zależność tempa opróżniania pułapek od temperatury pozwala na badanie rozkładu poziomów pułapkowych. Teoretyczne podstawy tego procesu przedstawili Randall i Wilkins [24]. Jeśli n jest liczbą elektronów w pułapkach w chwili t , wówczas z równania 3.2:

$$\frac{dn}{dt} = -nse^{E/kT} \quad (3.3)$$

W powyższym równaniu zakłada się brak wtórnego pułapkowania, tzn. nośnik raz uwolniony z pułapki może trafić tylko do centrum rekombinacji. Natężenie emisji I jest proporcjonalne do tempa w jakim elektrony docierają do centrów rekombinacji:

$$I = \frac{dn}{dt} = -nse^{E/kT} \quad (3.4)$$

przy czym z równania (3.3):

$$\frac{dn}{n} = -se^{E/kT} dt \quad (3.5)$$

Następnie po prawej stronie równania możemy zastąpić całkowanie po czasie całkowaniem po temperaturze zgodnie z zależnością $dT = \beta dt$, gdzie β jest stałą szybkością podgrzewania. Całkując tak przekształcone równanie (3.5) otrzymujemy:

$$\log \frac{n}{n_0} = - \int_{T_0}^T \frac{1}{\beta} se^{-E/kT'} dT' \quad (3.6)$$

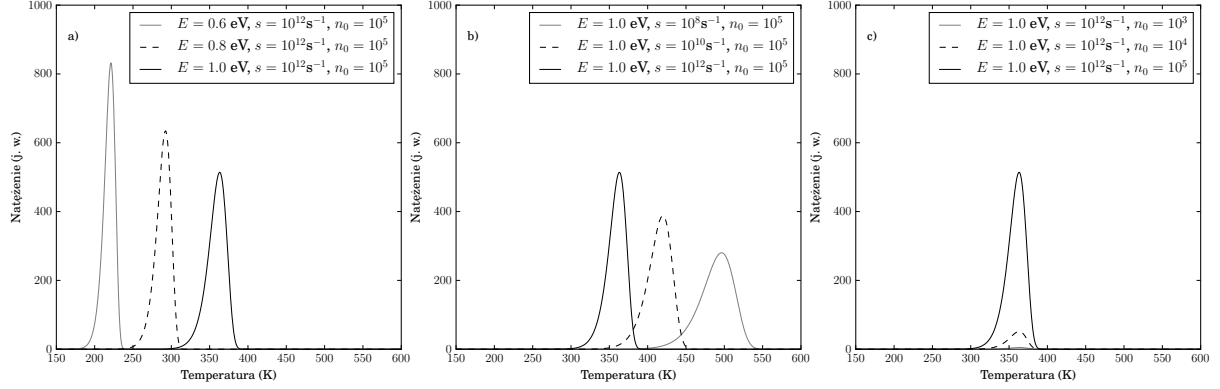
co po przekształceniach daje nam:

$$n = n_0 e^{- \int_{T_0}^T \frac{1}{\beta} se^{-E/kT'} dT'} \quad (3.7)$$

i ostatecznie po podstawieniu do równania (3.4):

$$I(T) = \frac{dn}{dt} = n_0 s \exp[-E/kT] \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right] \quad (3.8)$$

Uzyskana zależność jest wynikiem dla przypadku, w którym wyklucza się możliwość ponownego pułapkowania uwolnionych nośników. Sytuację taką nazywa się kinetyką rekombinacji pierwszego rzędu. Na rysunku 3.4. przedstawiono kilka przykładowych krzywych jarzenia wyliczonych przy pomocy wzoru (3.8).



Rys. 3.4: Wpływ wartości a) głębokości pułapki E , b) czynnika częstotliwościowego s i c) i początkowej liczby obsadzonych pułapek n_0 na kształt krzywej jarzenia. Dla wszystkich krzywych przyjęto prędkość grzania $\beta = 0.15$ K/s.

Powyższa zależność nie opisuje wszystkich przypadków fizycznych. Założenie o braku wtórnego pułapkowania nie zawsze jest spełnione. Garlick i Gibson [26] pokazali, że uwzględnienie możliwości powrotu nośnika do pułapki modyfikuje wzór (3.8) dając ostatecznie zależność:

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} \exp[-E/kT] \exp \left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right]^{-2} \quad (3.9)$$

przy czym wprowadzona jest dodatkowa zmienna N , która odpowiada całkowitej liczbie istniejących pułapek. Jest to model opisujący kinetykę drugiego rzędu.

Ponieważ równania termoluminescencyjne w postaci Randalla-Wilkinsa i Garlicka-Gibsona są skrajnymi przypadkami sytuacji, gdy obecne jest wtórne pułapkowanie lub go w ogóle nie ma, May i Partridge [27] zaproponowali pośredni model empiryczny ogólnego rzędu kinetyki w celu wyjaśnienia obserwowanych przez siebie krzywych odstających od obu powyższych modeli, wychodząc z założenia iż:

$$I = n^b s' e^{-E/kT} \quad (3.10)$$

gdzie s' to efektywny współczynnik częstotliwościowy, a b jest parametrem ogólnego rzędu kinetyki. Wyciągnięcie równania przy założeniu, że $b \neq 1$ daje rozwiązanie w postaci [28]:

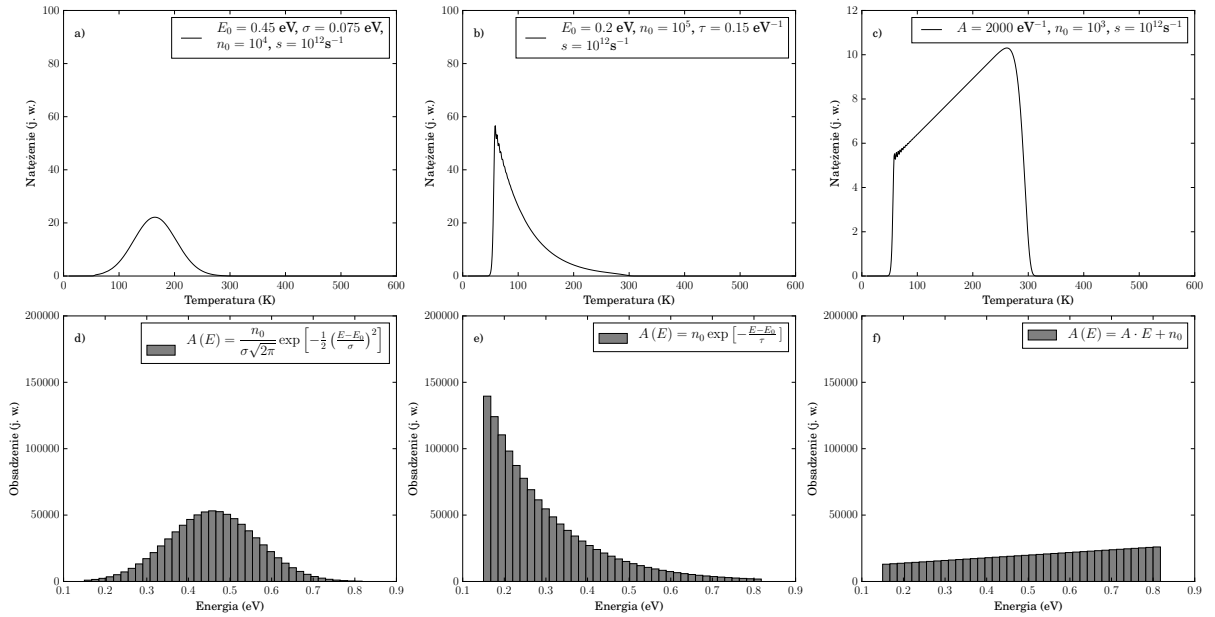
$$I(T) = s'' n_0 \exp[-E/kT] \exp \left[1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.11)$$

przy czym $s'' = s' n_0^{b-1}$.

Ostatecznie, możliwa jest próba opisu obserwowanych krzywych jarzenia, które nie podlegają żadnemu z powyższych modeli dzięki odejściu od założenia jednej pułapki i opisanie obserwowanej termoluminescencji przy pomocy rozkładu pułapek. Chen [28] podaje ogólny przepis na opisanie natężenia emisji jako splotu krzywej jarzenia F i funkcji A odpowiedzialnej za amplitudę każdej ze składowych wchodzących w skład całej dystrybucji:

$$I(T) = \int_{E_1}^{E_2} \int_{s_1}^{s_2} A(E, s) F(E, s, T) dE ds \quad (3.12)$$

Przykładowe krzywe jarzenia o liniowym, eksponencjalnym i gaussowskim rozkładzie pułapek przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5: Przykładowe krzywe jarzenia przy założeniu gaussowskiego rozkładu pułapek a) i d), eksponencjalnego b) i e) oraz liniowego c) i f). Krzywe jarzenia wykreślono przy założeniu stałego współczynnika częstotliwościowego $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ oraz szybkości grzania $\beta = 0.15 \text{ K/s}$

Badane materiały

4.1 Jony ziem rzadkich

Ziemie rzadkie¹ to grupa chemicznie podobnych pierwiastków, składająca się z: lantanu, ceru, prazeodymu, neodymu, prometu, samaru, europu, gadolinu, terbu, dysprozu, holmu, erbu, tulu, iterbu i lutetu. Pierwiastki te charakteryzują się tym, że ich trójdodatnie jony posiadają otwartą powłokę $4f$, ekranowaną od otoczenia zamkniętymi powłokami $5s$ i $5p$. Efekt ten spowodowany jest tym, iż największa radialna gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronów z powłok $5s$ i $5p$ znajduje się dalej względem jądra niż elektronów powłoki $4f$. Jak wspomniano, najczęściej spotykaną formą jest stan trzykrotnie zjonizowany i to właśnie on odpowiada za najważniejsze własności optyczne. Wszystkie z jonów RE^3 posiadają ksenonopodobną konfigurację powłok elektronowych:

$$[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$$

Konfiguracje elektronowe wszystkich jonów ziem rzadkich zebrano w tab. 4.1.

Oprócz stanu podstawowego elektrony trójkrotnie zjonizowanych atomów ziem rzadkich mogą być wzbudzone do wyższych konfiguracji elektronowych - $4f^{N-1}5d$, $4f^{N-1}6s$ oraz $4f^{N-1}6p$. W tabeli 4.2. przedstawiono konfiguracje, liczby poziomów oraz dozwolone liczby przejść dla czterech pierwszych konfiguracji trójdodatnich jonów ziem rzadkich. Należy zwrócić uwagę, że linie przejść pochodzących z konfiguracji wyższych od $4f^{N-1}5d$ obejmują spektralnie daleki obszar widmowy oraz są bardzo słabe, więc w praktyce bardzo trudne do rejestracji. Z tego powodu konfiguracją stanów wzbudzonych we wszystkich omawianych przypadkach będzie $4f^{N-1}5d$. Zanim zostanie bliżej omówiony jon ceru, warto przybliżyć reguły rządzące przejściami między wspomnianymi poziomami.

Poziomy powłoki $4f$ jonu ziemi rzadkiej można rozpatrywać jako przypadek swobodnego jonu ze względu na silne ekranowanie tej powłoki. Każdy elektron powłoki $4f$ jest charakteryzowany przez cztery liczby kwantowe: $n(= 4)$, $l(= 3)$, m_l oraz m_s .

¹Nazwa związana jest z faktem, iż dostęp do nich był bardzo ograniczony przed II Wojną Światową.

²Skrót od ang. *Rare Earth*.

Tab. 4.1: Konfiguracja elektronowa stanów podstawowych atomów oraz jonów ziem rzadkich o różnym stopniu jonizacji. W zapisie pominięto konfigurację członu ksenonowego [29].

RE	RE ⁰	RE ¹⁺	RE ²⁺	RE ³⁺
⁵⁸ Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	4f ²	4f ¹
⁵⁹ Pr	4f ³ 6s ²	4f ³ 6s ¹	4f ³	4f ²
⁶⁰ Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ 6s ¹	4f ⁴	4f ³
⁶¹ Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵ 6s ¹	4f ⁵	4f ⁴
⁶² Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ¹	4f ⁶	4f ⁵
⁶³ Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 6s ¹	4f ⁷	4f ⁶
⁶⁴ Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷
⁶⁵ Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹ 6s ¹	4f ⁹	4f ⁸
⁶⁶ Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁰	4f ⁹
⁶⁷ Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s ¹	4f ¹¹	4f ¹⁰
⁶⁸ Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹² 6s ¹	4f ¹²	4f ¹¹
⁶⁹ Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³ 6s ¹	4f ¹³	4f ¹²
⁷⁰ Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴	4f ¹³
⁷¹ Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ¹	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴

Głównymi oddziaływaniami odpowiedzialnymi za strukturę jonów RE³⁺ jest odpychanie elektrostatyczne między elektronami konfiguracji f_N oraz sprzężenie ich spinu z orbitalnymi momentami pędu. Sposób konstrukcji efektywnego Hamiltonianu takiego systemu został opisany w pracy [30] i jego postać wg. Carnalla to [31]:

$$\begin{aligned}
H = H_0 + \sum_{k=0,2,4,6} F^k f_k + \varsigma_f A_{SO} + \alpha L(L+1) \\
+ \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{k=0,2,3,4,6,7,8} t_i T^i \\
+ \sum_{k=0,2,4} m_h M^h + \sum_{f=2,4,6} p_f P^f + \sum_{k,q,i} B_q^{(k)} C_q^{(k)}(i)
\end{aligned} \tag{4.1}$$

gdzie H_0 jest sferycznie symetryczną jednoelektronową częścią hamiltonianu, który odpowiada energii potencjalnej i -tego elektronu w polu jądra i pozostałych elektronów:

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V'_i(r_i) \right) \tag{4.2}$$

Kolejny wyraz odpowiada oddziaływaniu elektrostatycznemu w obrębie poziomu LS i jest wyrażony poprzez iloczyny kątowych części oddziaływania f_k i całek Slatera $F^{(k)}$, przy czym całki Slatera mają postać:

$$F^{(k)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} [R'_{4f}(r_i) R'_{4f}(r_j)]^2 r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \tag{4.3}$$

W powyższym równaniu $R'_{4f}(r_i)$ jest radialną częścią funkcji falowej elektronu na powłoce $4f$, a $r_{<}^k$ i $r_{>}^k$ odpowiednio większą lub mniejszą wartością spośród r_i i r_j . Jak wynika ze wzoru 4.1, dla konfiguracji $4f^n$, tylko całki $F^{(0)}$, $F^{(2)}$, $F^{(4)}$ i $F^{(6)}$ wchodzi w skład obliczeń. Czasem wartości parametrów przedstawia się w postaci zmodyfikowanych całek Slatera F_k , które mają postać:

$$F_2 = \frac{F^{(2)}}{225}, \quad F_4 = \frac{F^{(4)}}{1089}, \quad F_6 = \frac{25F^{(6)}}{184041} \quad (4.4)$$

Kolejnym ważnym wkładem do Hamiltonianu we wzorze 4.1. jest operator związany z oddziaływaniem spin-orbita. Parametr ζ_f jest stałą sprzężenia spin-orbita, a A_{SO} jest kątową częścią oddziaływania spin-orbita. Elementy hamiltonianu α, β, γ są poprawkami parametryzującymi efektywne operatory elektrostatyczne zależne od całkowitej orbitalnej liczby kwantowej L i wartości własnych operatorów Casimira. Następne trzy człony hamiltonianu to poprawki zaproponowane przez Judd'a uwzględniające konfiguracje ponad trzech równoważnych elektronów powłoki f , całki Marvin'a M^h , które są odpowiedzialne za relatywistyczne poprawki do oddziaływania spin-spin i spin-inna-orbita oraz parametry skorelowanego oddziaływania magnetycznego P^k . Ostatni człon opisuje wpływ pola krystalicznego w przybliżeniu jednocząstkowym:

$$H_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^{(k)} C_q^{(k)} \quad (4.5)$$

gdzie $B_q^{(k)}$ są parametrami uzyskanym z dopasowania poziomów energetycznych do zmierzzonego widma spektroskopowego, a $C_q^{(k)}$ to funkcje będące rozwiązaniami równania różniczkowego Laplace'a (harmoniki sferyczne).

W sytuacji kiedy pole krystaliczne jest słabe, tzn.: $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$, co jest faktem dla elektronów powłoki $4f$ jonów ziem rzadkich, ze względu na ekranowanie wpływu pola krystalicznego przez elektrony powłok $5s^2 5p^6$, Hamiltonian oddziaływania elektrostatycznego H_{ee} rozdziela poziom konfiguracji $4f^n$ na termy LS . W przypadku kiedy mieszanie się termów LS jest małe, w przybliżeniu Russela-Sandersa rozszczepienie w wyniku sprzężenia spin-orbita prowadzi do powstania stanów $|LSJM_J\rangle$ charakteryzowanych liczbami kwantowymi L, S, M_J .³

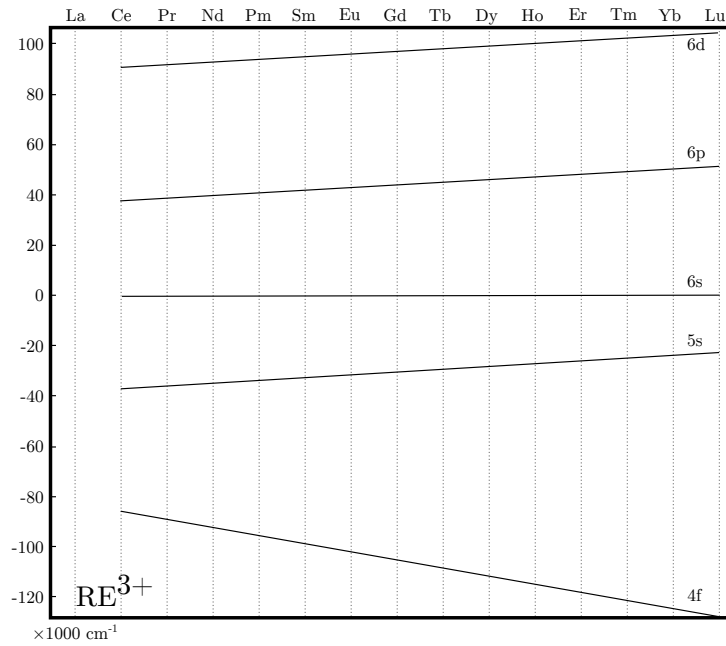
Stany te nazywa się J-multipletami i różnica energii pomiędzy poszczególnymi poziomami wynosi:

$$\frac{\zeta}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (4.6)$$

³Przy czym dla jasności $\mathbf{l}$ to orbitalny moment pędu, a całkowity orbitalny moment pędu wynosi $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$. Podobnie: $\mathbf{s}$ jest spinem elektronu i $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. Całkowity moment pędu jest wówczas zdefiniowany w sprzężeniu Russela-Saundersa jako $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

W tym przypadku poziomy energetyczne swobodnego jonu są słabo zaburzone (rozszerzone i przesunięte) przez pole krystaliczne. H_{CF} jest zaburzeniem do Hamiltonianu względem poziomów $^{2S+1}L_J$.

Sytuacja wygląda inaczej dla jonu, który jest w stanie wzbudzonym w konfiguracji $4f^{n-1}5d^1$. Wówczas wkład oddziaływań elektrostatycznych z pozostałymi elektronami jest mały ze względu na ekranowanie elektronów z powłok $5s$ i $5p$, co objawia się tym, że największy wpływ na układ poziomów konfiguracji $5d$ ma wpływ pola krystalicznego. Na rysunku 4.1. i w tabeli 4.2. przedstawiono położenie środków i liczebność poziomów konfiguracji podstawowej $4f$ i $4f^{n-1}5d^1$ i kilku konfiguracji wzbudzonych, na podstawie pracy Dieke'a i Crosswhite'a [32].



Rys. 4.1: Względne położenie środków konfiguracji $4f^n$, $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$, $4f^{n-1}6p$ i $4f^{n-1}6d$ trójwartościowych jonów ziem rzadkich [32].

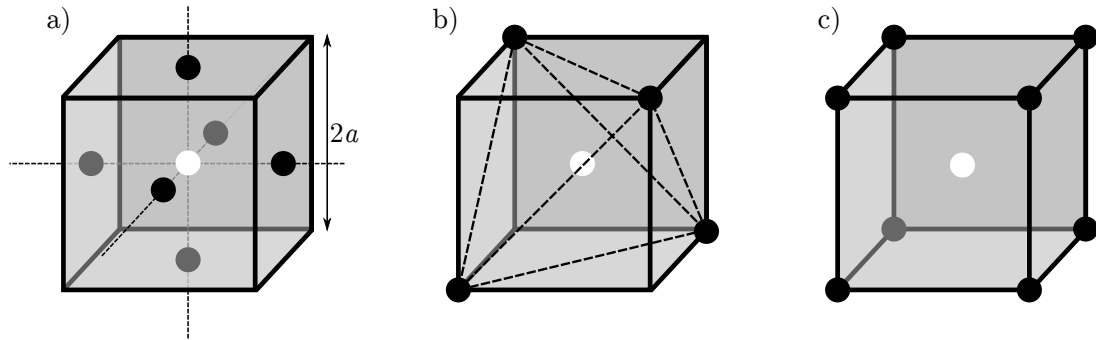
W zależności od symetrii ligandów otaczających elektron z poziomu d^1 , jego pięciokrotna degeneracja może zostać zniesiona. W przypadku oktaedrycznej symetrii pola ma miejsce rozszczepienie na dwa poziomy: jeden trzykrotnie zdegenerowany i drugi dwukrotnie zdegenerowany, oznaczane odpowiednio jako t_{2g} i e_g w notacji nieredukowalnych reprezentacji. Poziomy te są przesunięte względem siebie o wartość równą $10Dq$, gdzie $D = 35 \frac{Ze^2}{4a^5}$ jest czynnikiem zależny od otaczających ligandów, a $q = \frac{2}{105}$, zatem (w jednostkach CGS):

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq = \frac{10}{6} Z \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} \quad (4.7)$$

W wielu kryształach aktywowanych lokalna symetria jonu aktywatora jest zaburzona względem idealnej symetrii oktaedrycznej (O_h). Takie zaburzenie można traktować jako perturbację do głównego pola oktaedrycznego. Znosi ono degenerację poziomów t_{2g} oraz e_g i odpowiada za strukturę w widmach absorpcji i emisji z tych poziomów. Z drugiej

Tab. 4.2: Cztery najniższe konfiguracje elektronowe jonów ziem rzadkich [32].

RE ³⁺	N	Stan podst.	Liczba poziomów				Suma	Dozwolone przejścia
			$4f^N$	$4f^{N-1}5d$	$4f^{N-1}6s$	$4f^{N-1}6p$		
Ce	1	$^2F_{5/2}$	2	2	1	2	7	8
Pr	2	3H_4	13	20	4	12	49	324
Nd	3	$^4I_{9/2}$	41	107	24	69	241	5393
Pm	4	5I_4	107	386	82	242	817	54639
Sm	5	$^6H_{5/2}$	198	977	208	611	1997	306604
Eu	6	7F_0	295	1878	396	1168	3737	
Gd	7	$^6S_{7/2}$	327	2725	576	1095	4723	
Tb	8	2F_6	295	3006	654	1928	5883	
Dy	9	$^2H_{15/2}$	198	2725	576	1095	4594	
Ho	10	5I_8	107	1878	396	1168	3549	
Er	11	$^4I_{15/2}$	41	977	208	611	1837	
Tm	12	3H_6	13	386	82	242	723	42281
Yb	13	$^2F_{7/2}$	2	107	24	69	202	3733
Lu	14	1S_0	1	2	4	12	37	217



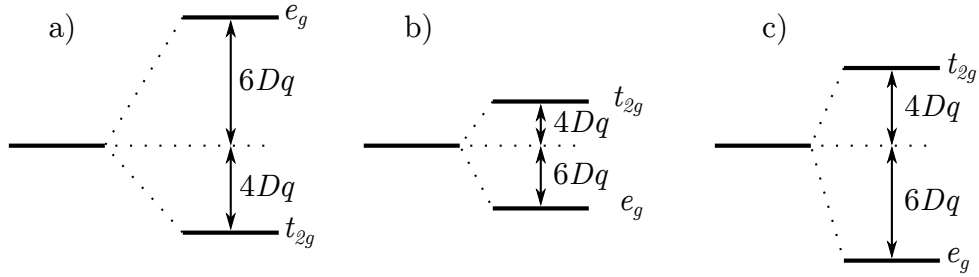
Rys. 4.2: Położenie jonów ligandów B (czarne kropki) względem centralnego jonu A umieszczonego w środku (biała kropka): a) oktaedryczne, b) tetraedryczne, c) kubiczne.

strony, pole pochodzące od innych pól o innej symetrii niż O_h można powiązać do omawianego przykładu. Symetrię O_h jonu (A) w otoczeniu sześciu ligandów (B) przedstawiono na rysunku 4.2a. W tej konfiguracji jony B są umiejscowione na środkach ścian sześcioku, a odległość między A–B wynosi a . Dzięki takiej reprezentacji inne symetrie mogą również być pokazane na siatce sześcioku 4.2b i c. Ułożenie jonów na rysunku 4.2b odpowiada centrum typu AB_4 o strukturze tetraedrycznej. Układ taki (symetria T_d) odpowiada czterem ligandom umiejscowionym w naprzemiennie przeciwstawnych wierzchołkach sześcioku. Przy założeniu, iż krawędź sześcioku ma długość $2a$, w symetrii tetraedrycznej odległość A–B to $a\sqrt{3}$. Konfiguracja z rysunku 4.2c odpowiada centrum AB_8 o symetrii kubicznej (O_h), gdzie osiem ligandów zajmuje wszystkie wierzchołki sześcioku i ponownie odległość A–B wynosi $a\sqrt{3}$. Użycie tego samego sześcioku do przedstawienia różnych symetrii sugeruje, iż mogą być one wzajemnie powiązane. Henderson i Imbusch [10] po-

kazują, że siła pola krystalicznego w symetrii kubicznej i tetraedrycznej mierzona jako $10Dq$, jest powiązana z symetrią oktaedryczną poprzez zależność:

$$Dq_{(oktaedryczna)} = -\frac{9}{4}Dq_{(tetraedryczna)} = -\frac{9}{8}Dq_{(kubiczna)} \quad (4.8)$$

Znak minusa oznacza odwrócenie kolejności poziomów e_g , t_{2g} , względem symetrii oktaedrycznej. Na tej podstawie możliwe jest oszacowanie rozszczepienia poziomów i oszacowanie wartości $10Dq$ dzięki znajomości jednej z symetrii AB_6 , AB_4 , AB_8 co pokazano na rys. 4.3 [33].



Rys. 4.3: Schemat położenia poziomów elektronu d^1 w wyniku rozszczepienia polami o symetriach: a) oktaedrycznej, b) tetraedrycznej, c) kubicznej.

Nie wszystkie przejścia między poziomami energetycznymi $4f^{n*} \rightarrow 4f^n$ jak i $5d^1 \rightarrow 4f^{n-1}$ jonów ziem rzadkich są dozwolone. Prawdopodobieństwo promienistego przejścia między poziomami a i b zależy od kwadratu elementu macierzowego:

$$\mu_{ab} = |\langle b | \boldsymbol{\mu} | a \rangle|^2 \quad (4.9)$$

gdzie $\boldsymbol{\mu}$ może być między innymi operatorem przejść elektrycznych dipolowych ($\boldsymbol{\mu} = \sum_i e \mathbf{r}_i$) bądź też magnetycznych dipolowych ($\boldsymbol{\mu} = \sum_i (e/2m)(\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i)$). W przypadku przejść elektrycznych dipolowych, analiza elementu macierzowego ze względu na parzystość operatora $\mathbf{r}$ [33] wskazuje na zerową wartość μ_{ab} dla przejść o tej samej parzystości (o tej samej liczbie kwantowej l). Z drugiej strony operator magnetyczno-dipolowy przyjmuje wartość zerową, wówczas gdy stany a i b nie są tej samej parzystości. Warto nadmienić, iż z reguły natężenie przejść magnetyczno-dipolowych jest o kilka rzędów mniejsze od przejść elektrycznych dipolowych. Reguły wyboru w przypadku słabego sprzężenia spin-orbita dla poziomów charakteryzowanych liczbami kwantowymi LS wynikające z twierdzenia Wignera-Eckarta wyglądają następująco [10]:

- $\Delta S = 0$,
- $\Delta L = 0, \pm 1$,
- przy czym przejście $L = 0 \rightarrow L = 0$ jest wzbronione.

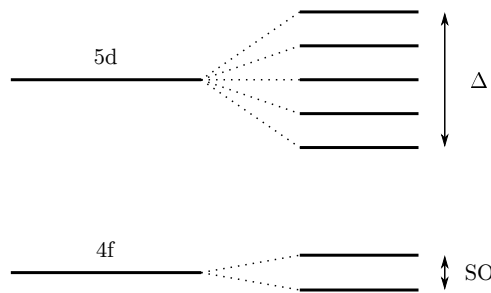
Dodatkowo reguły wyboru wynikające z teorii Judd'a-Ofelta dla przejść pomiędzy stanami $4f^n$ mają postać:

- $\Delta J \leq 6$,
- $\Delta S = 0$,
- $\Delta L \leq 6$,

W ciałach stałych przedstawione powyżej reguły często są jednak łamane. Relaksacja reguł wyboru często związana jest z mieszaniem się funkcji falowych stanów innych konfiguracji, np. w wyniku sprzężenia spin-orbita, sprzężenia elektronu z drganiami sieci krystalicznej lub dla centrów w polu krystalicznym, które nie posiada symetrii inwersji. Przejścia, w których reguła Laporta jest znoszona dzięki mieszaniu się stanów, nazywa się wymuszonymi przejściami elektryczno-dipolowymi.

4.1.1 Jon Ce^{3+}

Emisja jonu Ce^{3+} odpowiada przejściu $5d \rightarrow 4f$. Ponieważ jon Ce^{3+} posiada tylko jeden elektron na powłoce f , posiada on dublet poziomów w stanie podstawowym $^2F_{5/2}$ i $^2F_{7/2}$ o różnicy energii 2200 cm^{-1} . Wartość współrzędnej konfiguracyjnej pomiędzy stanem wzbudzonym $5d^1$ a stanem podstawowym jest inna, z tego powodu emisja ma charakter szerokich pasm. Konfiguracja $5d^1$ w zależności o pola krystalicznego może rozszczepiać się na 2 do 5 poziomów obejmujących zakres $15\,000 \text{ cm}^{-1}$ (rys. 4.4). Ponieważ ze stanu wzbudzonego są możliwe przejścia zarówno do poziomu $^2F_{5/2}$ jak i $^2F_{7/2}$ obserwowana emisja ma kształt dwóch położonych blisko siebie pasm.



Rys. 4.4: Uproszczony schemat położenia poziomów jonu Ce^{3+} . Z lewej strony rysunku przedstawiono położenia poziomów bez uwzględnienia jakichkolwiek oddziaływań. Po prawej stronie oddziaływanie spin-orbita (SO) rozszczepia poziom $4f$ na dwie składowe, a poziom $5d$ rozszczepiony jest na pięć składowych w wyniku oddziaływania pola krystalicznego (Δ) [34].

Przejście $5d \rightarrow 4f$ jest dozwolone ze względu na parzystość i spin, więc jest całkowicie dozwolone i czas zaniku jest krótki, rzędu dziesiątek nanosekund [35, 36]. Przesunięcie Stokesa emisji jonu Ce^{3+} nie jest duże i może wynosić od tysiąca do kilku tysięcy centymetrów odwrotnych. Położenie pasm emisji zależy od trzech czynników:

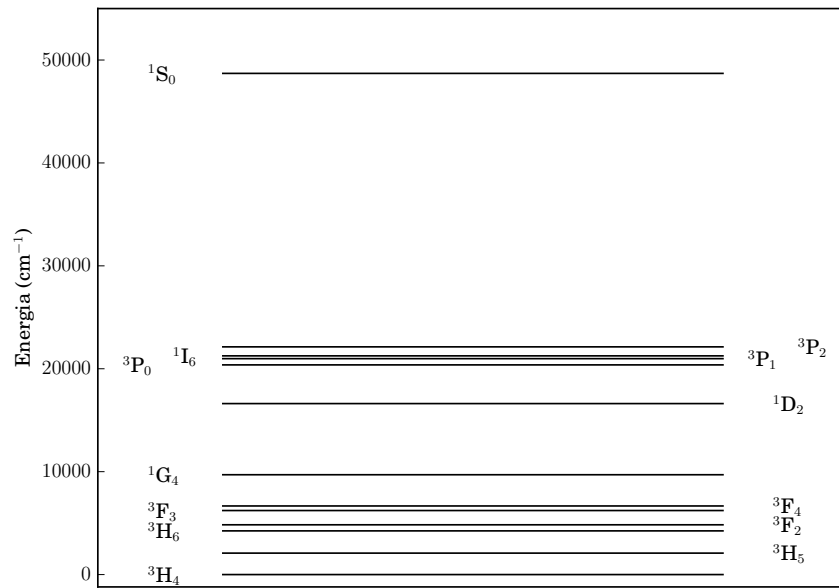
- kowalencyjności wiązania, które może wpływać na wielkość współrzędnej koordynacyjnej pomiędzy konfiguracjami $4f^1$ i $5d^1$,
- wielkość rozszczepienia konfiguracji $5d^1$; silne pole o niskiej symetrii może przesunąć niżej najniżej leżącą składową, z której następuje emisja,
- przesunięcia Stokesa.

W zależności od matrycy krystalicznej, położenie pasm emisji może zajmować obszar nadfioletu [36] lub zieleni i czerwieni [35].

4.1.2 Jon Pr^{3+}

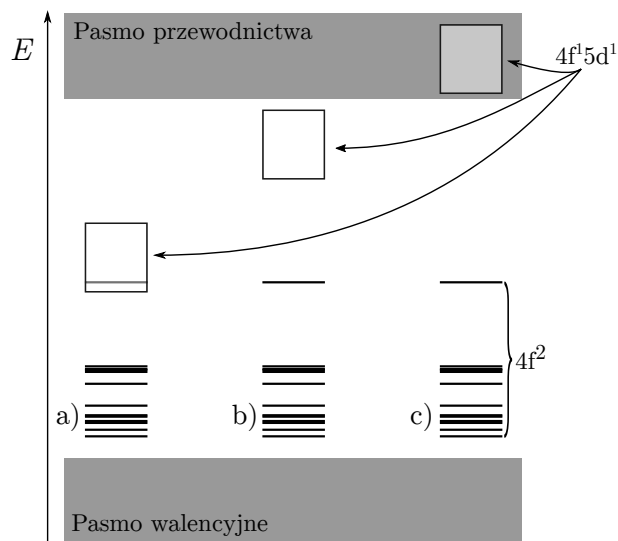
Pełen zestaw termów jonów Pr^{3+} o rosnącej wartości energii to: $^3\text{H}_{4,5,6}$, $^3\text{F}_{2,3,4}$, $^1\text{G}_4$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_{0,1,2}$ i $^1\text{S}_0$. Na rysunku 4.5 przedstawiono położenie poziomów konfiguracji $4f$ z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita dla kryształu LaCl_3 zaś w dodatku D przedstawiono położenia poziomów wszystkich trójdodatnich jonów ziemi rzadkich w tzw. diagramie Dieke'a. Sprzężenie spin-orbita rozszczepia poziomy LS na składowe podpoziomy J i umożliwia mieszanie się poziomów o tej samej liczbie J pochodzących od różnych termów LS . W przypadku Pr^{4+} mieszają się stany $^3\text{H}_4$ i $^3\text{F}_4$, $^1\text{I}_6$ i $^3\text{H}_6$ oraz $^1\text{D}_2$, $^3\text{P}_2$, $^3\text{F}_2$. Stany $^1\text{S}_0$ $^3\text{P}_0$ są na tyle od siebie odległe, że ich mieszanie się jest słabe. Ponadto położenie poziomu $^1\text{S}_0$ może wpływać na kształt emisji - jeśli jest on położony blisko dna pasma konfiguracji wzbudzonej $5d^1$, to możliwa jest relaksacja bezpromienista do $^1\text{S}_0$, z której następują przejścia intrakonfiguracyjne do niższych stanów konfiguracji $4f^2$. Duża separacja stanu $^1\text{S}_0$ od kolejnych stanów uniemożliwia bezpromienistą wielofononową relaksację [37]. Przejścia ze stanu $^3\text{P}_0$ są usytuowane blisko stanu $^1\text{D}_2$ i bezpromienista relaksacja poprzez $^1\text{D}_2$ może konkurować z zanikiem promienistym $^3\text{H}_{4,5,6}$.

Różnica energii E pomiędzy stanem podstawowym $4f^2$ a najniższym $4f^15d^1$ zależy od matrycy krystalicznej, w której jon się znajduje. Dorenbos et al. [38] przeprowadzili kompleksowe badania pokazujące jaki wpływ ma matryca krystaliczna i typ jonu ziemi rzadkiej na położenie poziomu konfiguracji wzbudzonej względem stanu podstawowego. Na rys. 4.6 przedstawiono kilka możliwych wariantów wzajemnych ułożeń tych poziomów. W wariacie a) poziomy konfiguracji $4f^15d^1$ pokrywają się z wysoko położonym poziomem $^1\text{S}_0$ przez co nie obserwuje się emisji z tego poziomu. W przypadku b) duża separacja pomiędzy poziomami konfiguracji $4f^15d^1$ a $^1\text{S}_0$ umożliwia obserwację zarówno interkonfiguracyjnej emisji z najniższego poziomu $4f^15d^1$ oraz wzbronione ze względu na zasadę parzystości intrakonfiguracyjne przejścia w obrębie stanów konfiguracji $4f^2$. W ostatnim z rozważanych przypadków położenie poziomów konfiguracji $4f^15d^1$ przypada na obszar energii, w którym dla danego materiału znajduje się pasmo przewodnictwa. Sytuacja taka sprawia, że elektron przeniesiony w wyniku aktu wzbudzenia



Rys. 4.5: Położenie poziomów energetycznych konfiguracji $4f$ jonu Pr^{3+} w kryształach LaCl_3 [32].

dzenia zostaje autojonizowany i nie obserwuje się w tej sytuacji szerokopasmowej emisji interkonfiguracyjnej.

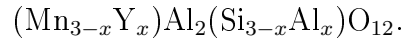


Rys. 4.6: Możliwe położenie poziomów konfiguracji $4f^1 5d^1$ względem pasma przewodnictwa.

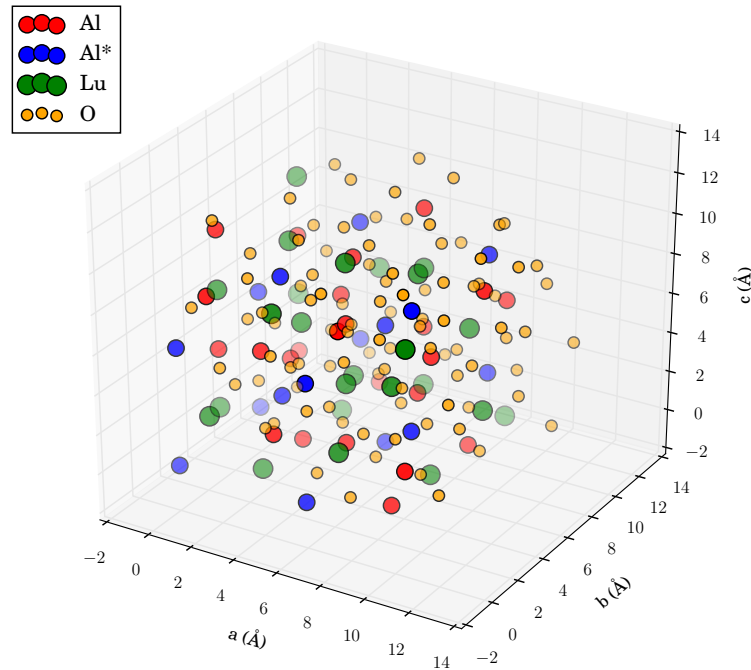
4.2 Kryształy o strukturze granatu

Struktura krystaliczna granatu została zbadana i opisana przez Menzera w 1929 roku [39], gdzie między innymi przeanalizowana została struktura występującego naturalnie w przyrodzie kryształu spessartynu ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$). W 1951 Yoder et al. [40] pokazali,

że możliwe jest całkowite podstawienie magnezu i krzemu itrem i glinem poprzez zamianę $Y^{+3}Al^{+3} \rightarrow Mn^{+2}Si^{+4}$, co można zapisać jako:



W przypadku, gdy $x = 3$, produktem jest niewystępujący w przyrodzie granat itrowo-glinowy $Y_3Al_2Al_3O_{12}$. Materiały o strukturze $RE_3Al_5O_{12}$ mają obszerne zastosowanie w dziedzinie optoelektroniki – są dobrymi matrycami krystalicznymi dla aktywatorów z rodziny jonów ziem rzadkich, dzięki czemu używa się ich jako ośrodków czynnych do laserów na ciele stałym [41], fosforów i emiterów światła [35] czy też scyntylatorów [42].



Rys. 4.7: Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej $Lu_3Al_5O_{12}$ na podstawie danych krystalograficznych [43].

Ogólny wzór, który charakteryzuje granaty ma postać $[A]_3\{B\}_2(C)_3O_{12}$, gdzie $[]$, $\{ \}$, $()$ oznaczają odpowiednio centra o lokalnej geometrii dwunastościennej, oktaedrycznej i tetraedrycznej. Granaty ziem rzadkich krystalizują w przestrzennie centrowanym układzie krystalograficznym, który posiada przestrzenną grupę symetrii $Ia\bar{3}d$ (O_h^{10}). Osiem molekuł $[A]_3\{B\}_2(C)_3O_{12}$ mieści się w komórce elementarnej, a 80 atomów przypada na prymitywną. $[A]$, które w kontekście niniejszej pracy może oznaczać gadolin, itr lub lutet, bądź aktywatory jak omawiany wcześniej cer i prazeodym, zajmuje dwanaście położeń o geometrii dwunastościennej o symetrii D_2 . $\{B\}$ i (C) , czyli kationy glinu lub gadolinu zajmują z kolei osiem centrów o geometrii oktaedrycznej i symetrii C_{3i} i dwanaście

tetraedrów o symetrii S_4 . Tlen zajmuje 48 różnych miejsc, które nie zostały wyznaczone jeszcze dla wszystkich granatów [44]. Na rysunku 4.7. przedstawiono schematyczne rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej w przykładowym granacie $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, z kolei w tabeli 4.3. zebrano średnie odległości między najbliższymi sąsiadami w granatach typu $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ zebrane przez Papagelisa et al. [44].

Tab. 4.3: Klasyfikacja najbliższych sąsiadów dla każdego z jonów molekuly o strukturze $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Odległości od jonów tlenu są wartościami uśrednionymi [44].

jon	pierwszy sąsiad		drugi sąsiad		trzeci sąsiad		czwarty sąsiad	
	liczba i typ	odległość (Å)	liczba i typ	odległość (Å)	liczba i typ	odległość (Å)	liczba i typ	odległość (Å)
Al_{tet}	4 O	1.77	2 RE	3.00	4 O	3.31	4 Al_{oct}	3.35
Al_{oct}	6 O	1.94	6 RE, 6 Al_{tet}	3.35	6 O	3.75	6 O	4.26
RE	4 O	2.3	4 O	2.42	2 Al_{tet}	3.00	4 Al_{oct}	3.35
O	Al_{tet}	1.77	Al_{oct}	1.94	RE	2.3	RE	2.42

4.2.1 GAGG:Ce

Tlenkowe materiały krystaliczne bazujące na strukturze granatu domieszkowane jonami ceru od lat sześćdziesiątych znane są jako dobre emitery światła, kiedy to Blasse i Brill zaproponowali granat aluminiowy itru aktywowany cerem ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) jako materiał będący kandydatem na fosfor do produkcji kineskopów ówczesnych telewizorów [35]. Postęp w poszukiwaniu nowych i wydajnych materiałów trwa do dziś i jednym z nowszych materiałów wyhodowanym z intencją do zastosowania w dziedzinach detekcji fotonów o wysokiej energii i obrazowania medycznego jest $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GAGG:Ce). Po raz pierwszy materiał ten został zaproponowany przez Kamadę et al. [45] w ramach badań nad wieloskładnikowymi kryształami $(\text{Lu}_y\text{Gd}_{1-y})_3(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, gdzie ustalono, że spośród uzyskanych wariantów optymalnym składem molekularnym dla materiału jest $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}(0.2\%)$. Zastąpienie lutetu gadolinem skutkuje obniżeniem własnej promieniotwórczości poprzez redukcję radioaktywnego izotopu ^{176}Lu . Z kolei domieszka galu pozwala na obniżenie dna pasma przewodnictwa, co zmniejsza koncentrację płytkich pułapek i zwiększa transfer energii do jonu ceru.

4.2.2 (Lu,Y)AG:Pr

Jako alternatywa do scyntylatorów aktywowanych jonami Ce^{3+} van Eijk et al. [46] zaproponowali zastąpienie jonu aktywatora prazeodymem. Zauważono, że w granatach, niska symetria pola krystalicznego pozwala na uzyskanie dogodnego położenia pasm

konfiguracji $4f5d$ w kryształach YAG:Pr umożliwiającą obserwację szybkiej emisji rzędu 20 ns z maksimum w obszarze 320 nm, która doskonale odpowiadała czułości używanych detektorów [46]. Wątek granatów domieszkowanych jonami Pr^{3+} ponownie podjęty został w pracy Ogino et al. [47]. Ponieważ emisja YAG:Pr była silnie tłumiona w temperaturze blisko pokojowej, spróbowano podstawić prazeodym z miejsce ceru w podobnym materiale LuAG:Ce. LuAG:Pr okazuje się być atrakcyjną kombinacją materiału o dużej gęstości 6.7 g/cm^3 , krótkiej stałej czasowej rzędu 20 ns (60-80 ns w przypadku LuAG:Ce) i emisji w zakresie 290-360 nm i maksimum na 308 nm. LuAG:Ce charakteryzuje się wydajnością scyntylacji rzędu 12-14 000 ph/MeV, zastąpienie ceru prazeodymem umożliwiło podniesienie tej wielkości do 19 000 ph/MeV [48].

4.3 Charakterystyka próbek

Kryształy o strukturze $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) zostały wyhodowane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki pt. "Badanie wpływu rozkładu pułapek elektronowych na wydajność transferu energii sieć-jon w kryształach scyntylacyjnych (Lu,Y)AG:Pr(,Mo)" przy pomocy metody Czochralskiego wykorzystując aparaturę Cyberstar Oxypuller 05-03 z indukcyjnym generatorem Hütingera. System termiczny składał się z irydowego tygla o średnicy $\varnothing 50 \times 50 \text{ mm}^3$ z użyciem szamotu cyrkonowego Zircar i całości otoczonej pasywnym irydowym tygłem o wymiarach $\varnothing 60 \times 80 \text{ mm}^3$ stanowiącym nagrzewnicę wtórną pokrytą z zewnątrz aluminiowymi osłonami termicznymi. Hodowla odbywała się w atmosferze czystego azotu przy prędkości wyciągania kryształu wynoszącej 1.0–1.5 mm/h, prędkości obrotu 15-20 rpm i procesie schładzania o czasie trwania równym 24 h. W wyniku hodowli uzyskano wysokiej jakości kryształy objętościowe o średnicach rzędu 1 cala i długości 2 cali. Do badań przygotowane z kryształu wycięte zostały próbki o wymiarach $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ i $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$.

Kryształy GAGG:Ce zostały wyhodowane na Uniwersytecie w Tohoku w Japonii z materiałów początkowych, którymi były proszki CeO_2 , Gd_2O_3 , $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o poziomie czystości 4 N. Jony Gd^{3+} były podmieniane jonami Ce^{3+} zgodnie z formułą $\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.97}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$. Hodowlę przeprowadzono przy użyciu metody Czochralskiego z ogrzewaniem pojemnościowym. Prędkość obrotu wynosiła 4-12 rpm, zaś szybkość wzrostu 1.0 mm/h. Podczas hodowli używano automatycznego systemu kontroli średnicy korzystającego z pomiaru wagi kryształu. Wzrost kryształu odbywał się w irydowym tygliku o średnicy 100 mm w atmosferze 98% O_2 + 2% Ar. Zarodkiem był zorientowany w płaszczyźnie [100] kryształ LuAG. Po hodowli, kryształ wyjęto z roztworu i był stopniowo schładzany do temperatury pokojowej.

W tabeli 4.4. zebrano dane dotyczące próbek użytych w pomiarach. Dla każdego z kryształów z serii W13XXX pomiary przeprowadzono na trzech różnych próbkach.

Tab. 4.4: Lista przebadanych kryształów. Parametry hodowli podano w tekście.

Oznaczenie	Kryształ	Aktywator/Domieszka	Wymiar (mm ³)
AY0001	Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂	0.5% Ce	5 × 5 × 1
AY0002	Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂	1.0% Ce	5 × 5 × 1
AY0003	Gd ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂	1.5% Ce	5 × 5 × 1
W1300X	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	0.17% Pr	5 × 5 × 5
W1302X	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	0.17% Pr	5 × 5 × 1
W1310X	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	0.12% Pr	5 × 5 × 5
W1312X	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	0.12% Pr	5 × 5 × 1
W1320X	(Lu _{0.75} Y _{0.25}) ₃ Al ₅ O ₁₂	0.16% Pr	5 × 5 × 5
W1322X	(Lu _{0.75} Y _{0.25}) ₃ Al ₅ O ₁₂	0.16% Pr	5 × 5 × 1
W1330X	(Lu _{0.50} Y _{0.50}) ₃ Al ₅ O ₁₂	0.17% Pr	5 × 5 × 5
W1332X	(Lu _{0.50} Y _{0.50}) ₃ Al ₅ O ₁₂	0.17% Pr	5 × 5 × 1
W1340X	(Lu _{0.25} Y _{0.25}) ₃ Al ₅ O ₁₂	0.23% Pr	5 × 5 × 5
W1342X	(Lu _{0.25} Y _{0.25}) ₃ Al ₅ O ₁₂	0.23% Pr	5 × 5 × 1
W1360X	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	0.12% Pr, 0.0009% Mo	5 × 5 × 1
W1362X	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	0.12% Pr, 0.0009% Mo	5 × 5 × 1

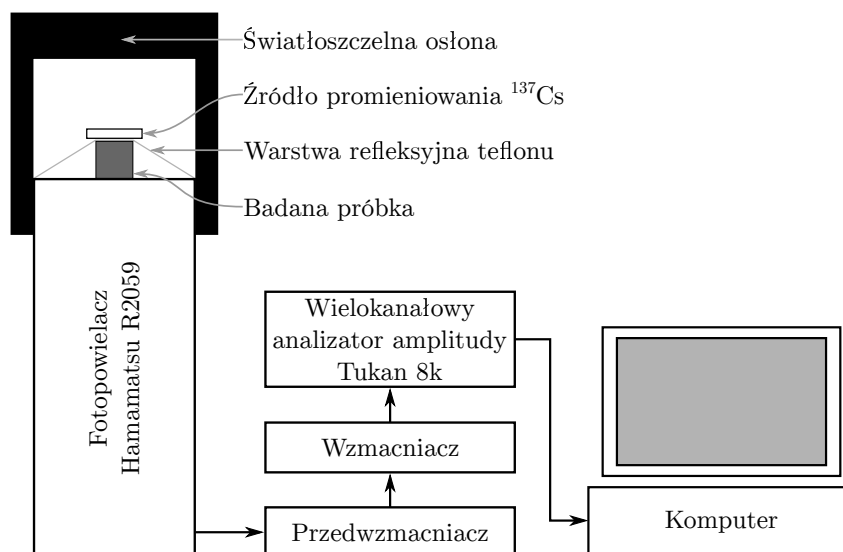
Metody pomiarowe i układy doświadczalne

Rozdział ten jest poświęcony technicznym zagadnieniom związanym z przeprowadzeniem doświadczeń wykonanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w Pracowni Inżynierii Luminescencji działającej w ramach Narodowego Laboratorium Technologii Kwantowych oraz w Zakładzie Optoelektroniki na Wydziale Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Układy użyte do badań nie są komercyjnie dostępnymi zestawami, dlatego zostaną szerzej omówione w kolejnych podrozdziałach. Ponadto część materiałów została przebadana z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego na stacji SUPERLUMI w Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB w Niemczech.

5.1 Scyntylacja

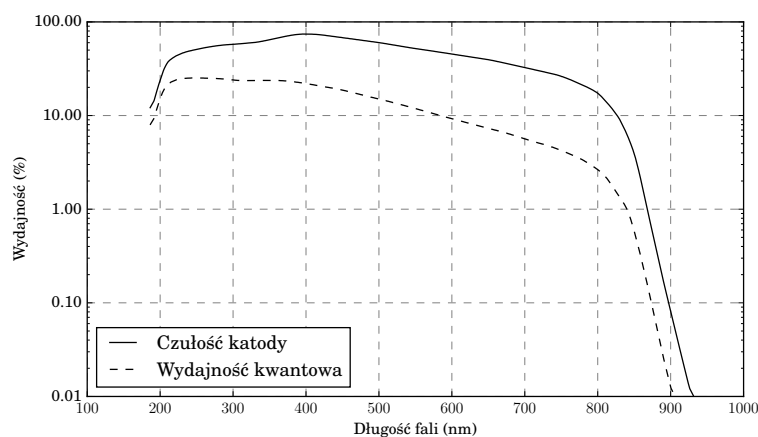
Widma scyntylacyjne są rozkładem natężenia zarejestrowanych impulsów światła wyemitowanych przez badany materiał pod wpływem wzbudzającego go promieniowania jonizującego. Schemat układu doświadczalnego wykorzystywanego do pomiaru widm wysokości impulsu został przedstawiony na rys. 5.1.

Źródłem promieniowania jonizującego w układzie jest pastylka zawierająca promieniotwórczy izotop ^{137}Cs emitujący promieniowanie gamma o energii wynoszącej 662 keV. Źródło jest umieszczane tuż nad próbką owiniętą refleksyjną warstwą teflonu. Taśma teflonowa stosowana jest w celu skierowania izotropowo wyemitowanych przez scyntylator fotonów w stronę okienka fotopowielacza, co powoduje poprawę sygnału. Sam scyntylator jest przyklejony do okienka fotopowielacza *Hamamatsu* R2059, którego charakterystykę przedstawiono na rys. 5.2., przy pomocy żelu silikonowego Viscasil, którego zadaniem jest usunięcie powietrza z przestrzeni pomiędzy oknem a próbką i wprowadzenie kontaktu optycznego o optymalnym współczynniku załamania eliminującym całkowite wewnętrzne odbicie. Sygnał z fotopowielacza jest wprowadzany do przedwzmacniacza prądowego,



Rys. 5.1: Schematyczna konfiguracja układu pomiarowego do rejestracji widm wysokości impulsu.

z którego trafia do wzmacniacza spektroskopowego 2022 marki *Canberra* o regulowanej stałej całkowania. Amplituda zmierzonego sygnału trafia następnie do wielokanałowego analizatora amplitudy Tukan8k i zostaje ostatecznie zapisana na komputerze.



Rys. 5.2: Wydajność kwantowa i czułość katody fotopowielacza *Hamamatsu* R2059

Na podstawie widm wysokości impulsu oszacowywana jest wydajność scyntylacji badanego materiału. Wykorzystuje się do tego metodę polegającą na porównaniu położenia pików pełnej energii do położenia pików pojedynczego fotoelektronu mierzonego dla danego fotopowielacza przy braku scyntylatora i źródła promieniowania.¹ Znajomość położenia obu pików pozwala na wyznaczenie wydajności w postaci

$$Y' = \frac{U_{\max}(PP)}{U_{\max}(SPP)} \quad (5.1)$$

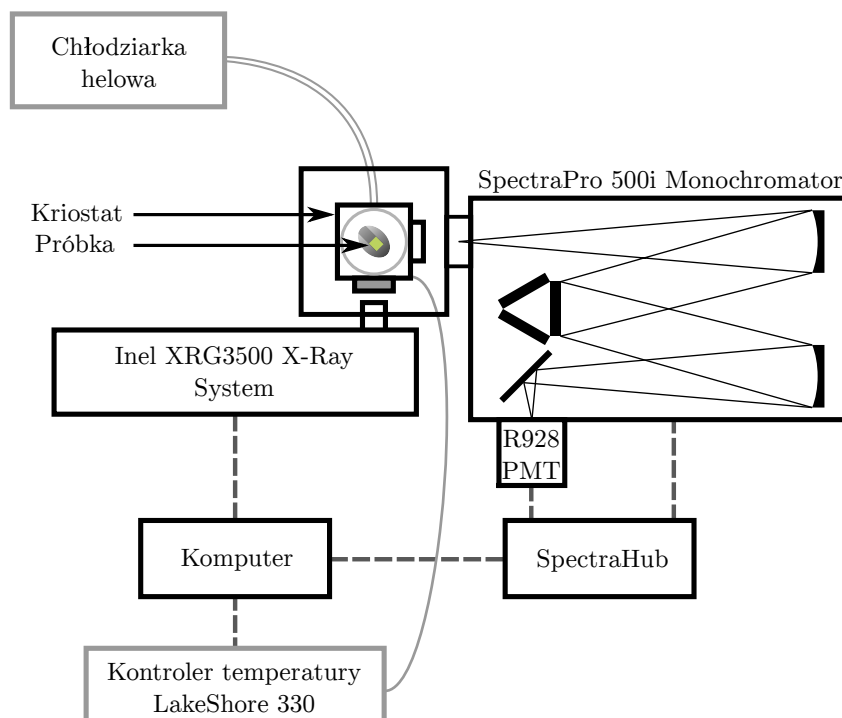
¹ Wynika z tego, że raczej powinno się mówić o pikach pojedynczego termoelektronu.

wyrażonej w phe/MeV (fotoelektronach na megaelektronowolt). Metoda ta pozwala na bezpośrednie porównanie wydajności dwóch różnych scyntylatorów. Unika się ponadto problemów związanych ze stosowaniem scyntylatorów wzorcowych, do których zaliczyć można jak choćby degradacja kryształu wzorcowego czy różnice w wymiarach porównywanych próbek. Ponadto, przy znajomości wydajności kwantowej fotopowielacza Q_{eff} jak i efektywnego współczynnika odbicia okna fotopowielacza R_{eff} możliwa jest konwersja z Y' do Y wyrażonej w ph/MeV [49]:

$$Y = Y' \cdot \frac{1 - R_{\text{eff}}}{0.98 \cdot Q_{\text{eff}}} \quad (5.2)$$

5.2 Radioluminescencja

Schemat układu pomiarowego do badań radioluminescencji przedstawiono na rys. 5.3. Układ ten charakteryzuje się możliwością wykonania pomiarów emisji w zakresie od 10 do 350 K i od 190 do 1200 nm. Wzbudzenie próbki odbywa się przez oświetlanie promieniowaniem lampy rentgenowskiej z tarczą miedzianą firmy *Panalytical* umieszczonej w układzie generatora wysokiego napięcia marki XRG3500 firmy *Inel* chłodzonego wodą. Standardowo napromieniowanie próbki odbywa się przy napięciu lampy 45 keV i prądzie 10 mA, w szczególnych przypadkach inne ustawienia są opisane.

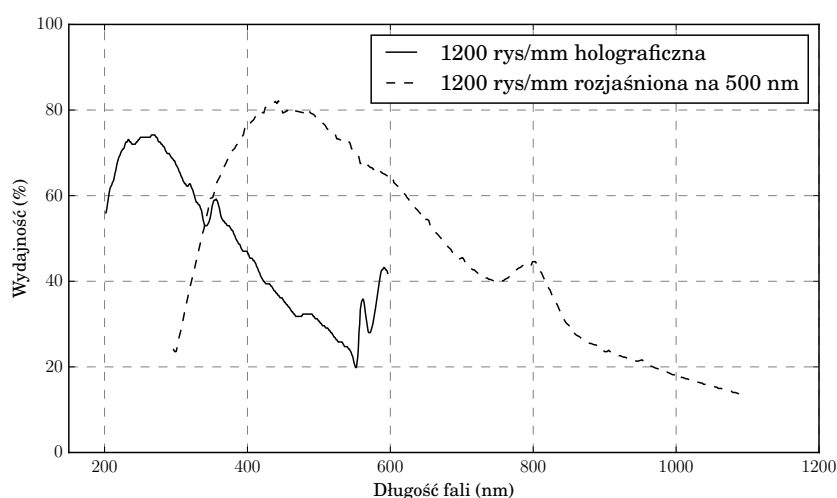


Rys. 5.3: Schematyczna konfiguracja układu pomiarowego do pomiaru termoluminescencji i radioluminescencji w laboratorium Pracowni Inżynierii Luminescencji.

Próbka umieszczona jest na miedzianym uchwycie zamkniętym w kriostacie, który wstępnie jest odpompowywany przy pomocy pompy rotacyjnej, a następnie schła-

dzany przy użyciu kompresora helowego marki *APD Cryogenics* (obecnie *SHI Cryogenics Group*). Kriostat umieszczony jest w siedzisku, którego położeniem można manipulować w trzech osiach przy pomocy śrub mikrometrycznych w celu poprawy geometrii układu, a tym samym zmaksymalizowania mierzonego sygnału. Temperatura próbki odczytywana i regulowana jest przez automatyczny kontroler temperatury LakeShore 330.

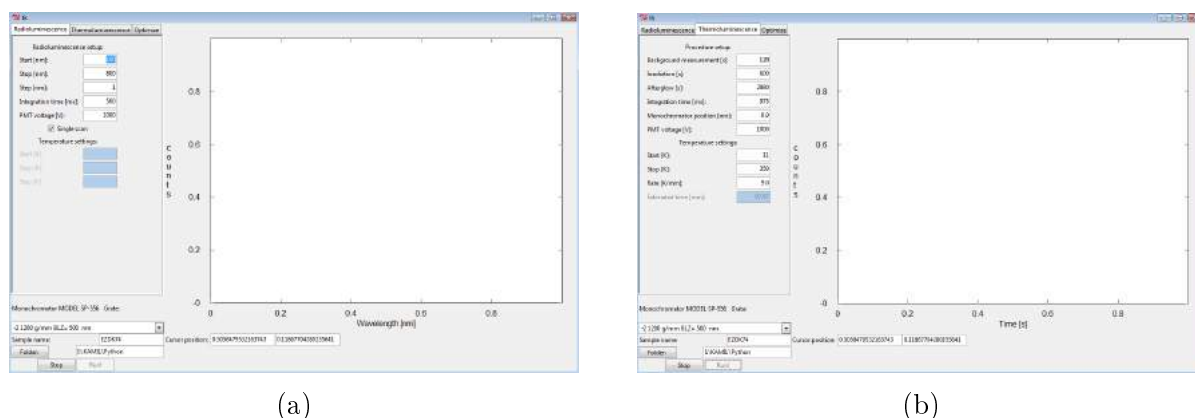
Promieniowanie wzbudzające dostaje się do układu przez okienko berylowe, a światło wyemitowane przez próbkę skupiane jest przez soczewkę krzemową na szczeliny wejściowej monochromatora emisyjnego. Monochromatorem emisyjnym jest SP-500i firmy *Princeton Instruments* o długości optycznej równej 50 cm. Monochromator ten posiada dwie siatki dyfrakcyjne zamontowane na ruchomej głowicy umożliwiającej łatwe przełączanie między siatkami, bez konieczności otwierania urządzenia. Do dyspozycji są dwie siatki: holograficzna, rozjaśniona w zakresie nadfioletu o liczbie 1200 rys/mm i rozjaśniona w obszarze widzialnym na 500 nm również przy 1200 rys/mm. Charakterystyki poszczególnych siatek przedstawiono na rys. 5.4. Monochromator ten charakteryzuje się również możliwością pracy w zakresie od 190 nm do 1200 nm i dyspersją rzędu 1.7 nm/mm.



Rys. 5.4: Porównanie wydajności siatki holograficznej i rozjaśnionej na 500 nm.

Całość układu jest sterowana z poziomu komputera. Ponieważ układ składa się z wielu niezależnych komponentów pochodzących od różnych producentów zarządzanie pomiarem odbywa się poprzez niestandardowy interfejs napisany przez autora rozprawy w języku *Python 2.7.9* w środowisku graficznym *TkInter*. Przykładowy zrzut ekranu wykonany podczas pracy programu przedstawiono na rysunku 5.5a.

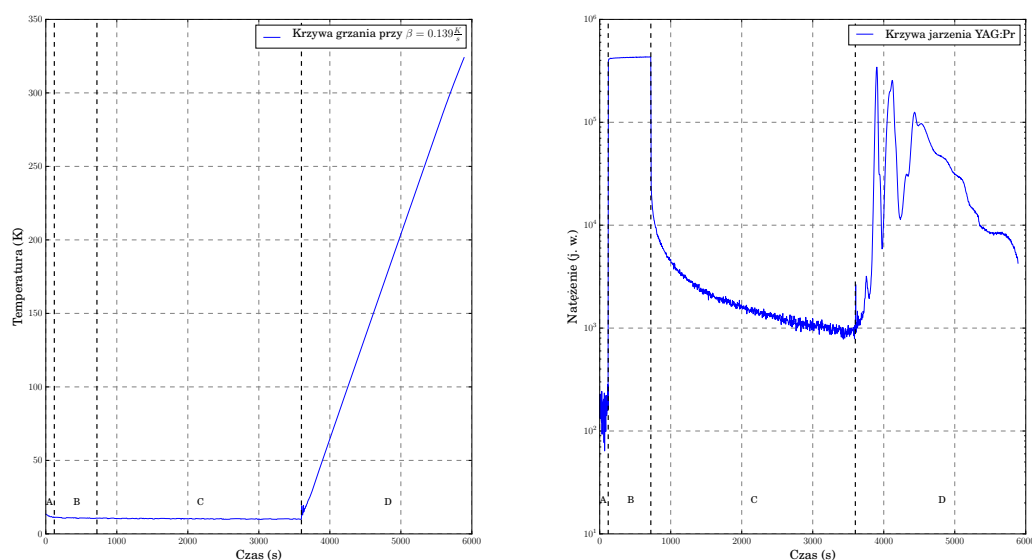
Program umożliwia ustawienie wszystkich parametrów doświadczenia, tj.: zakres widmowy wraz z zadaniem krokiem, czas całkowania sygnału, wybór siatki dyfrakcyjnej, nastawę napięcia zasilania fotopowielacza oraz zakres temperatur, w jakich ma odbyć się pomiar widm radioluminescencji. Wszystkie te parametry pomiaru łącznie z momentem rozpoczęcia doświadczenia umieszczane są w pliku z danymi pomiarowymi.



Rys. 5.5: Interfejs programu do przeprowadzania pomiaru radioluminescencji i termoluminescencji.

5.3 Termoluminescencja

Niskotemperaturowa termoluminescencja mierzona jest przy użyciu układu pomiarowego przedstawionego w poprzednim podrozdziale na rys. 5.3. Zasadnicza różnica polega na sposobie wykorzystania aparatury.



Rys. 5.6: Przebieg pomiaru niskotemperaturowej termoluminescencji. Na lewym rysunku przedstawiono krzywą grzania, zaś na prawym obserwowane natężenie termoluminescencji.

Obszar A wskazuje pomiar tła, B – naświetlanie próbki, C – rejestracja poświaty, D – podgrzewanie próbki i obserwacja luminescencji.

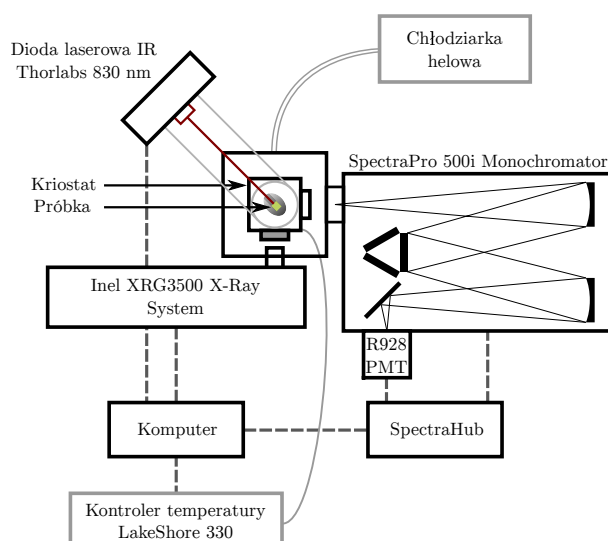
Typowy przebieg pomiaru termoluminescencji został przedstawiony na rysunku 5.6. Próbka w pierwszej kolejności jest schładzana do temperatury 10 K. Następnie przez 120 sekund mierzony jest poziom sygnału tła (A), po czym otwierana jest przesłona lampy rentgenowskiej i przez 10 minut próbka jest napromieniowywana (B). Po upływie zadanego czasu, przesłona jest ponownie zamknięta i generator lampy rentgenowskiej jest wyłączany, a mierzony jest sygnał poświaty pojawiającej się po zatrzymaniu napromie-

niowania (C). Po upływie godziny od rozpoczęcia eksperymentu uruchamiana jest grzałka LakeShore'a 330 i w bardzo powolnym tempie, rzędu 9 K/min, próbka jest podgrzewana do temperatury 325 K i rejestrowana jest krzywa jarzenia (D). Zazwyczaj luminescencja próbki jest obserwowana w zerowym rzędzie monochromatora, tak aby zebrać całe dostępne światło.

5.4 Pomiary dwuwiazkowe

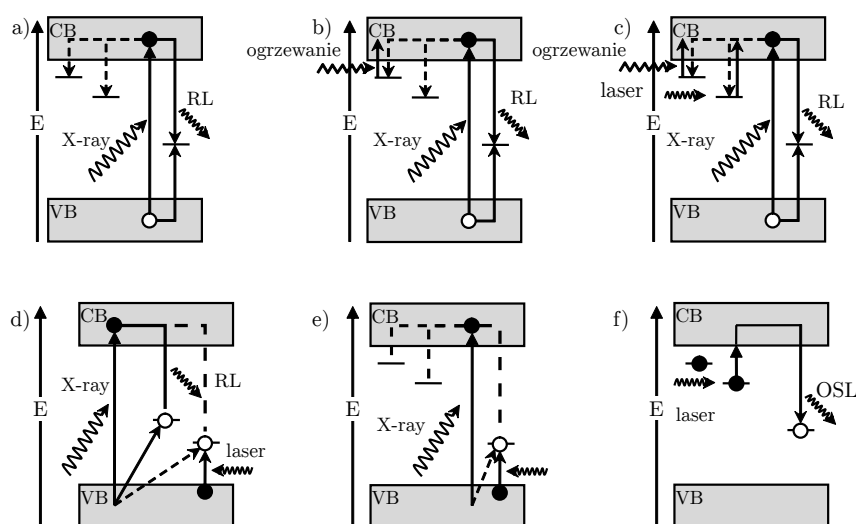
W ramach niniejszej pracy przeprowadzono również nowatorskie badania emisji scyntylatorów przy użyciu dwuwiazkowego wzbudzenia za pomocą promieniowania rentgenowskiego i laserowego światła podczerwonego. Zarys metody został zaprezentowany po raz pierwszy przez Pooltona et al. [50]. Schemat układu doświadczalnego wykorzystanego do przeprowadzenia pomiarów pokazano na rys. 5.7. Jest to zaadaptowany układ opisany we wcześniejszych podrozdziałach, do którego przez górne okno kriostatu wprowadzana jest wiązka światła lasera odbita od lustra srebrnego, a próbka spoczywa na zmodyfikowanym uchwycie, który jest nachylony pod kątem 45° względem pionowej osi.

Metoda ta pozwala zastąpić kosztowne i specjalistyczne badania z wykorzystaniem promieniowania pochodzącego z synchrotronu układem laboratoryjnym posiadającym generator rentgenowski, który może stymulować radioluminescencję. Wykonując temperaturowo zależne pomiary spektroskopowe z wykorzystaniem lasera i promieniowania X można bardzo szybko oszacować i opisać zależności między pułapkowaniem nośników i luminescencją. Doświadczenie sprowadza się efektywnie do połączenia termoluminescencji, radioluminescencji i optycznie stymulowanej luminescencji do jednego zestawu danych otrzymanych w wyniku jednego pomiaru.



Rys. 5.7: Schematyczna konfiguracja układu pomiarowego do pomiarów dwuwiazkowych w laboratorium PIL.

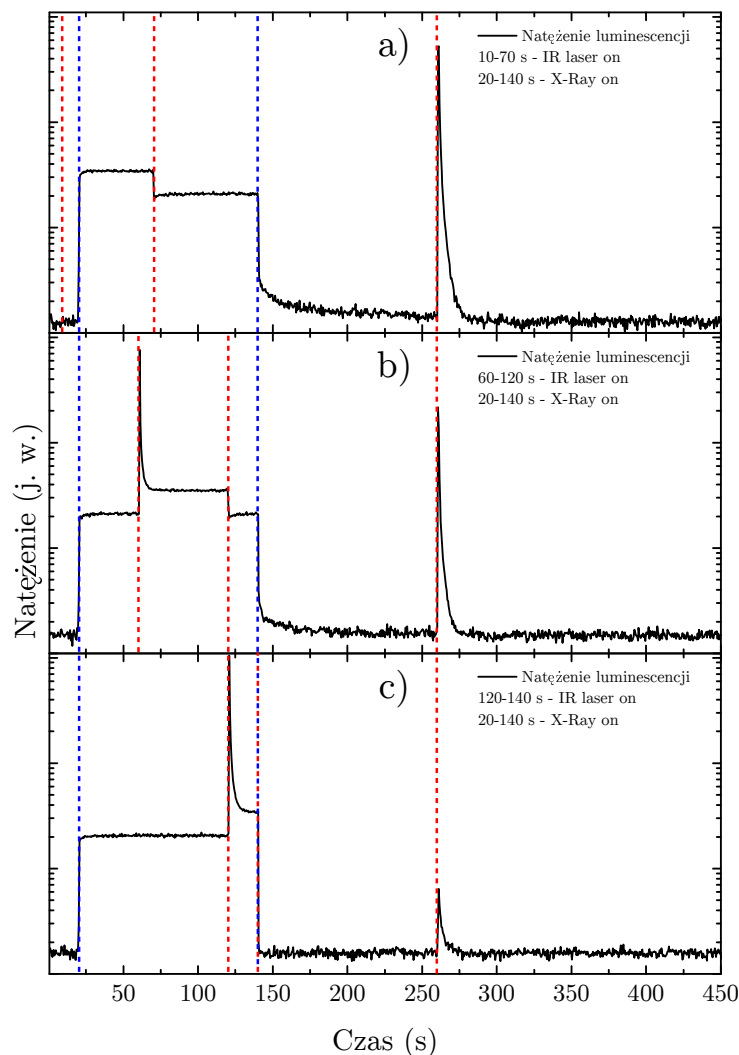
Na rysunku 5.8 przedstawiono procesy fizyczne, których istnienie jest kluczowe do przeprowadzenia pomiarów dwuwiązkowych. Wzbudzenie promieniowaniem rentgenowskim wytwarza swobodne elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym, które mogą ze sobą rekombinować na centrach luminescencji, prowadząc w rezultacie do radioluminescencji. Możliwy jest także konkurencyjny proces pułapkowania nośników (rys. 5.8a) na centrach pułpkowych o energiach znajdujących się w obrębie przerwy wzbronionej. Ten kanał transferu nośników może być zablokowany poprzez opróżnianie poziomów pułpkowych przez dostarczanie ciepła (rys. 5.8b), ciągłe oświetlanie światłem lub kombinację obu (rys. 5.8c). Jednakże oświetlanie może prowadzić także do bezpośredniego wzbudzenia elektronów do centrów rekombinacji, a to z kolei może zaowocować poprawą natężenia radioluminescencji, jeśli dziury z konkurencyjnych centrów są anihilowane (rys. 5.8d) lub do wygaszania radioluminescencji, jeśli dziury są anihilowane na samych centrach luminescencji (rys. 5.8e). Procesy te mogą być trudne do obserwacji przy pomocy zastosowania standardowych metod (RL, TL lub OSL) z osobna, lecz dzięki metodzie dwuwiązkowej uzyskujemy bezpośredni sposób na badanie zjawisk. Ponadto rys. 5.8f przedstawia proces optycznie stymulowanej luminescencji, którą można uzyskać w wyniku uprzedniego naświetlenia próbki promieniowaniem rentgenowskim i opróżnieniu pułapkowanych nośników przy pomocy lasera. Podobny efekt uzyskuje się przy pomocy pomiarów termoluminescencji, jednak w tym wypadku ciepło zostaje zastąpione fotonami w celu stymulacji emisji.



Rys. 5.8: Schemat procesów pułpkowania często występujących w materiałach o szerokiej przerwie energetycznej oraz sposoby ich badania [50].

Procedura pomiarowa polega na dynamicznym przełączaniu źródeł wzbudzenia w celu generacji różnych procesów zachodzących w materiale. Typowy przebieg pomiaru zaproponowany przez Drozdowskiego et al. [51] został zmodyfikowany i przebiegał następująco:

- 0–10 s: początek pomiaru, brak sygnału, gdyż oba źródła wzbudzenia są wyłączone,



Rys. 5.9: Różne konfiguracje naświetlania próbki przy pomocy lasera podczerwonego i promieniowania jonizującego: a) laser IR włączony od początku pomiaru, b) laser uruchomiony w trakcie naświetlania prom. rentgenowskim, c) laser IR uruchomiony na sam koniec naświetlania.

- 10–20 s: laser podczerwony zostaje włączony, rejestrowana jest słaba optycznie stymulowana luminescencja wskazująca, iż część pułapek była już zapełniona,
- 20–80 s: uruchomienie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, pojawia się narastanie radioluminescencji, aż uzyskany jest stan ustalony,
- 80–140 s: wzbudzanie trwa dalej, lecz wyłączony zostaje laser, w wyniku czego maleje natężenie i proces pułapkowania ponownie uaktywnia się,
- 140–260 s: wzbudzenie promieniowaniem rentgenowskim zostaje wyłączone, obserwowana jest poświata (*afterglow*),
- 260–450 s: ponownie uruchomiony zostaje laser podczerwony, rejestrowana jest optycznie stymulowana luminescencja.

Procedura ta (podsumowana w tab. 5.1), powtarzana jest w przedziale temperaturowym od 10 do 325 K.

Tab. 5.1: Sekwencja naświetlania.

Czas (s)	X-ray	Laser IR
0-10	OFF	OFF
10-20	OFF	ON
20-80	ON	ON
80-140	OFF	OFF
140-260	OFF	OFF
260-450	OFF	ON

Na rysunku 5.9 przedstawiono kilka możliwych sekwencji przebiegu doświadczenia, przy czym na rysunku 5.9a przedstawiono przebieg pomiaru zgodnie z krokami opisanymi w 5.1. Warto zwrócić uwagę na zależność intensywności sygnału OSL, która zależy od czasu w jakim próbka naświetlana jest tylko samym promieniowaniem rentgenowskim.

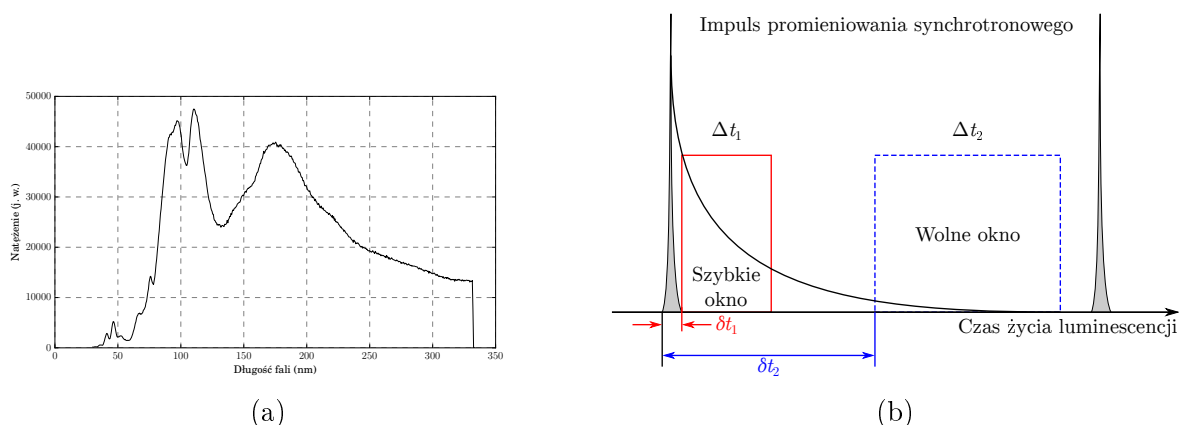
5.5 Spektroskopia UV

Stacja pomiarowa SUPERLUMI

Stacja pomiarowa SUPERLUMI (rys. 5.11), będąca częścią ośrodka badawczego *Deutsches Elektronen Synchrotron* (DESY) w Hamburgu, wykorzystuje promieniowanie synchrotronowe z pierścienia akumulującego *DORIS III* jako źródło wzbudzenia badanych materiałów. Wiązka promieniowania po odbiciu od zwierciadła M1 i M2 trafia do głównego, dwumetrowego monochromatora McPhersona wyposażonego w sferyczne zwierciadło będące siatką dyfrakcyjną pokrytą warstwą Al+MgF₂, pracującego w zakresie od 50 do 330 nm. Następnie wiązka światła trafia na zwierciadło M3, które skupia promieniowanie na jednej z próbek przyklejonych pastą srebrną do zimnego palca kriostatu. Możliwe jest zamocowanie kilkunastu próbek blisko siebie, co znacznie przyspiesza pracę i omija przeszkodę, jaką byłoby zapowietrzanie układu towarzyszące wymianie próbki. Rejestracja luminescencji badanego materiału może odbywać się przy pomocy jednego z dwóch monochromatorów w zależności od badanego zakresu spektralnego: komercyjnie dostępnego SpectraPro 300i firmy *Acton Research Corp.* i niestandardowego monochromatora typu Pouey’a. Parametry urządzeń zebrano w tab. 5.2. Należy pamiętać, że widma wzbudzenia mierzone na układzie wykorzystującym wiązkę promieniowania synchrotronowego wymagają korekty natężenia. Wykonuje się ją poprzez podzielenie zmierzonego widma przez znormalizowane widmo wzbudzenia salicylanu sodowego (rys. 5.10a).

Tab. 5.2: Parametry monochromatorów używanych na stacji SUPERLUMI.

Monochromator	Główny	UV/VIS	VUV
Typ	McPherson	Czerny-Turner	Pouey
Długość optyczna	2.0 m	0.3 m	0.5 m
Siatka dyfrakcyjna	Al+Mg ₂	Al	Al+Mg ₂
Zakres widmowy	1200 rys/mm	300 i 1200 rys/mm	1200 rys/mm
Dyspersja liniowa	30–336 nm	190–1200 nm	50–300 nm
Minimalna zdolność rozdzielacza	0.4 nm/mm	6.4 nm/mm	1.0 nm/mm
	0.07 nm	0.1 nm	0.3 nm
Fotopowielacz	–	Hamamatsu R6358P	Hamamatsu R6836
Zakres czułości	–	160–650 nm	115–320 nm



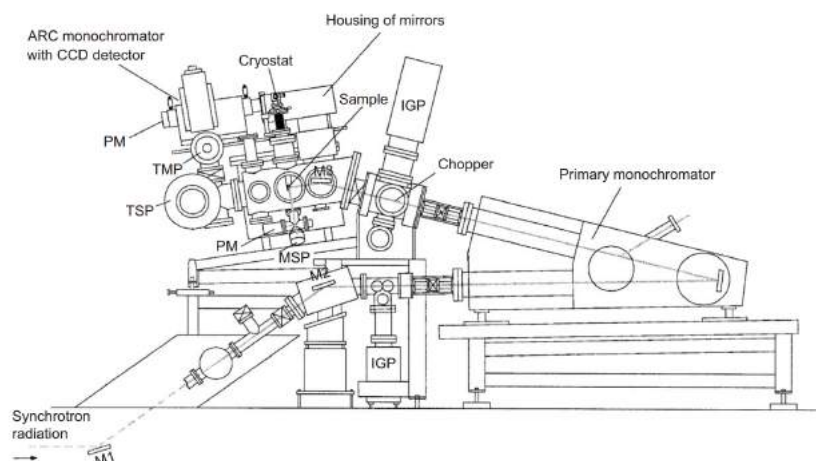
Rys. 5.10: Widmo wzbudzenia salicylanu sodowego (a) i konfiguracja ramek czasowych (b).

Układ umożliwia wykonanie wyżej wymienionych pomiarów w zakresie temperatur od 10 do 300 K i jest sterowany przez kontroler temperatury LakeShore 330. Ponadto, stacja SUPERLUMI ma jeszcze jedną ważną zaletę, mianowicie umożliwia wykonanie widm spektroskopowych rozdzielonych w czasie, zebranych w dwóch oknach czasowych, w tzw. “szybkim oknie”, opóźnionym o δt_1 względem impulsu z wzbudzającego z synchrotronu i szerokości Δt_1 oraz “wolnym” opóźnionym o δt_2 i szerokości Δt_2 (rys. 5.10b). Umożliwia to różnicowanie cech w widmie spektroskopowym, które generują wolne i szybkie składowe zaniku luminescencji.

Laboratorium NLTK

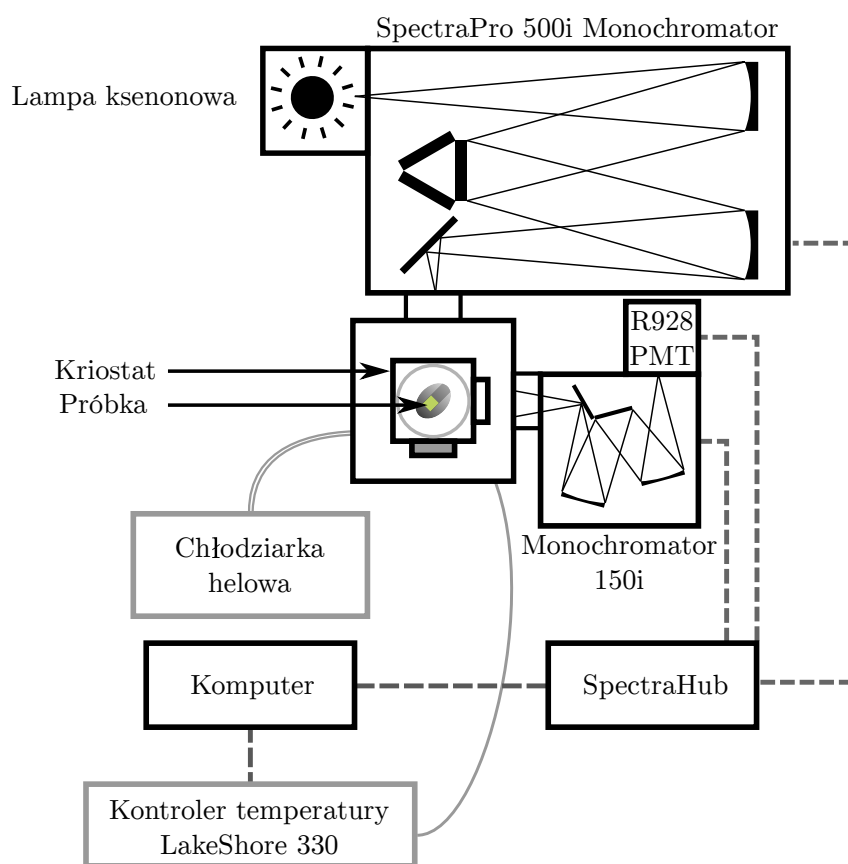
Część z pomiarów spektroskopowych została wykonana w Zakładzie Optoelektroniki. Do pomiarów wykorzystano zmodyfikowany układ opisany w podrozdziale 5.2, który przedstawiono na rys. 5.12.

Zasadnicza różnica wynika ze zmiany sposobu wzbudzenia próbki. W tej konfiguracji źródłem światła jest lampa ksenonowa XS-432. Światło wytworzone w wyniku



Rys. 5.11: Stanowisko SUPERLUMI. Na obrazku widoczny jest główny monochromator, komora próbek i choppera, monochromator ARC, zwierciadła M1, M2, M3, pompa turbomolekularna (TMP) i jonowa (IGP) oraz fotopowielacz (PM)[52].

błysku wywołanego wyładowaniem elektrycznym pomiędzy wolframowymi elektrodami jest skupiane na szczelinie wejściowej monochromatora SpectraPro 500i. Przy pomocy odbicia od siatki dyfrakcyjnej, której ustawienie sterowane jest silnikiem krokowym przy pomocy komputera, wybierana jest długość fali wzbudzającej i po przejściu przez szczelinę wyjściową światło skupiane jest na próbce dzięki soczewce krzemowej. Wyemitowana przez próbkę luminescencja skupiana jest na szczelinie monochromatora emisyjnego SpectraPro 150i. Monochromator ten o długości optycznej równej 0.15 m, jest wyposażony w jedną siatkę dyfrakcyjną o 1200 rys/mm, rozjaśnioną na 300 nm. Podobnie jak we wcześniejszej opisywanej konfiguracji, światło trafia przez szczelinę wyjściową monochromatora emisyjnego do fotopowielacza R928. Pracą monochromatorów i fotopowielacza zarządza mikrokontroler SpectraHub, który sterowany jest z poziomu komputera. Podobnie jak w przypadku pomiarów radioluminescencji, umieszczenie próbki w kriostacie pozwala na wykonywanie pomiarów w funkcji temperatury w zakresie 10-350 K. W porównaniu do układu w Hamburgu wadą tego układu jest brak możliwości wykonywania pomiarów rozdzielonych w czasie.



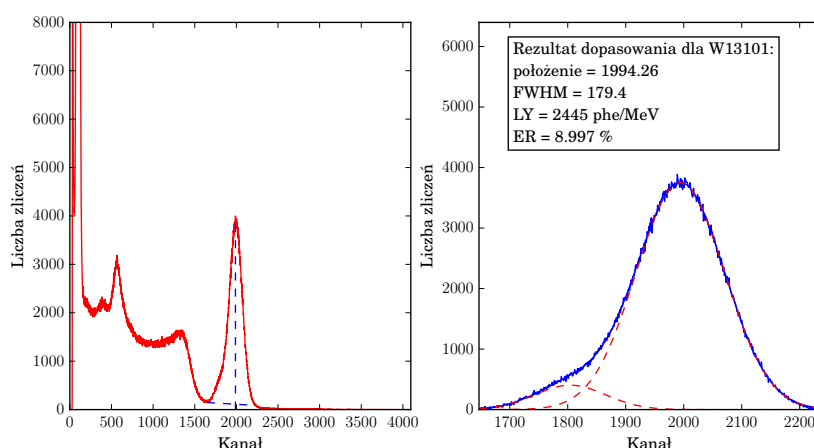
Rys. 5.12: Schemat stanowiska do pomiarów spektroskopowych.

Wyniki doświadczenia

6.1 LuAG:Pr

6.1.1 Widma wysokości impulsu

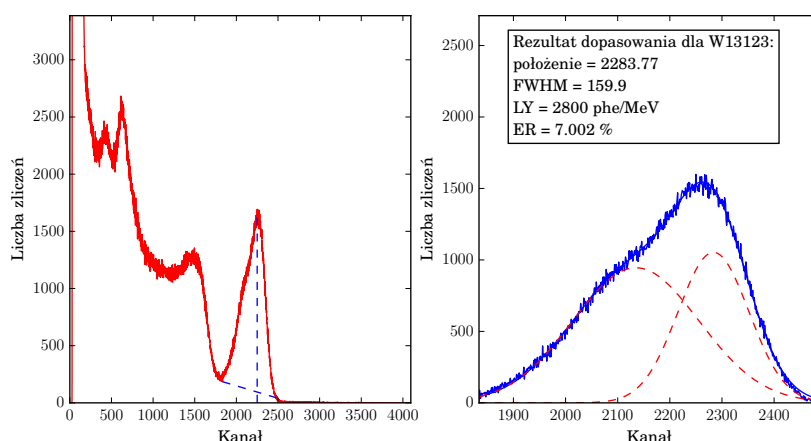
W temperaturze pokojowej wykonano pomiary widm wysokości impulsu kryształów LuAG aktywowanych prazeodymem. Widma wysokości impulsu zostały zebrane na rysunkach 6.1 i 6.2 wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa do piku pełnej energii i piku ucieczki. Parametry kryształów zostały umieszczone w ramkach odpowiednich wykresów. Na podstawie dopasowań zostały wyznaczone wartości wydajności scyntylacji oraz zdolności rozdzielczej. Ze względu na metodę oszacowania wydajności scyntylacji jej wartości zostały przedstawione w fotoelektronach na megaelektronowolt [21].



Rys. 6.1: Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr (próbka W13101, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.

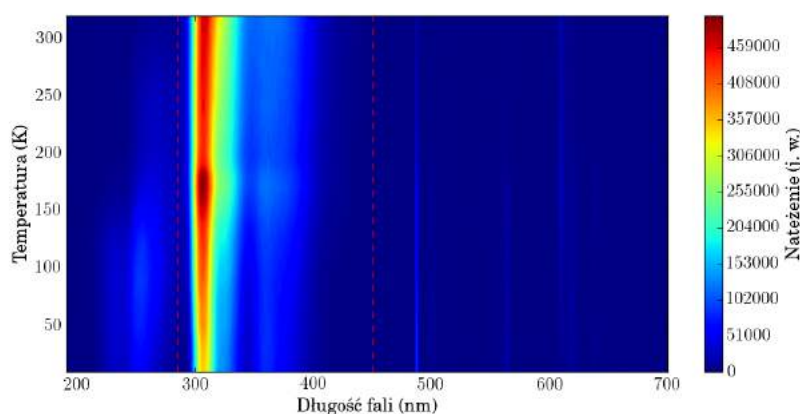
6.1.2 Radioluminescencja

Przy użyciu opisanej w poprzednich rozdziałach aparatury zarejestrowano widma radioluminescencyjne w zakresie temperatur od 10 K do 325 K (rys. 6.4a.). Pomiary



Rys. 6.2: Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr (próbka W13123, płytka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piksu pełnej energii.

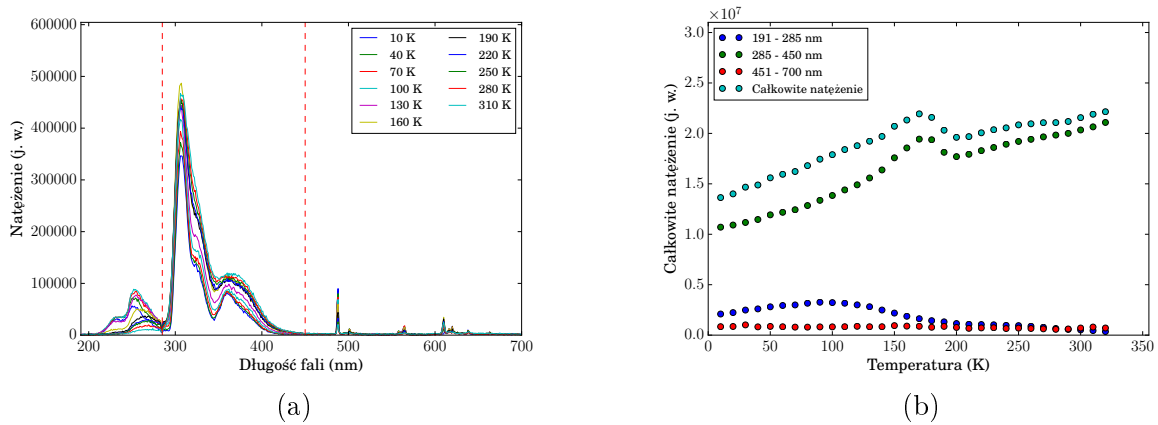
przeprowadzonych na kryształach rowadzących na kryształach rowadzących na kryształach rowadzących na kilku wybranych płytkach w zakresie od 190 do 700 nm. Dzięki wykorzystaniu interpolacji kubicznej sporządzono dwuwymiarowe mapy intensywności w funkcji temperatury i długości fali (rys. 6.3.). Całkowity zakres spektralny został podzielony na 3 charakterystyczne obszary, gdzie dominuje emisja własna kryształu (190–285 nm), szybka emisja $5d \rightarrow 4f$ prazeodymu (285–450 nm) oraz intrakonfiguracyjna emisja $4f^* \rightarrow 4f$ (485–700 nm) i w tych zakresach wycałkowano emisje, wykreślając uzyskane wielkości w funkcji temperatury (rys. 6.4b.).



Rys. 6.3: Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu LuAG:Pr (próbka W13122, płytka) w funkcji temperatury.

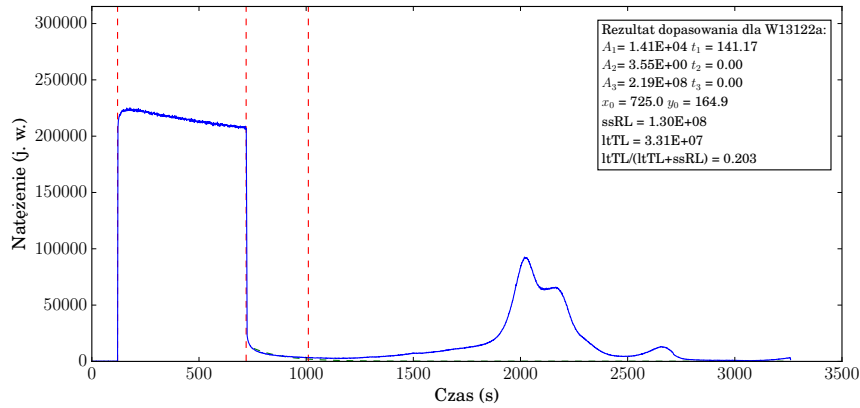
6.1.3 Termoluminescencja

Przy użyciu metody pomiarowej opisanej w poprzednim rozdziale wykonano pomiary niskotemperaturowej termoluminescencji (ltTL) tuż po zarejestrowaniu luminescencji (ssRL) w trakcie napromieniowywania próbki przy stałej temperaturze. Dzięki



Rys. 6.4: Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji LuAG:Pr w funkcji temperatury (próbka W13122, płytka).

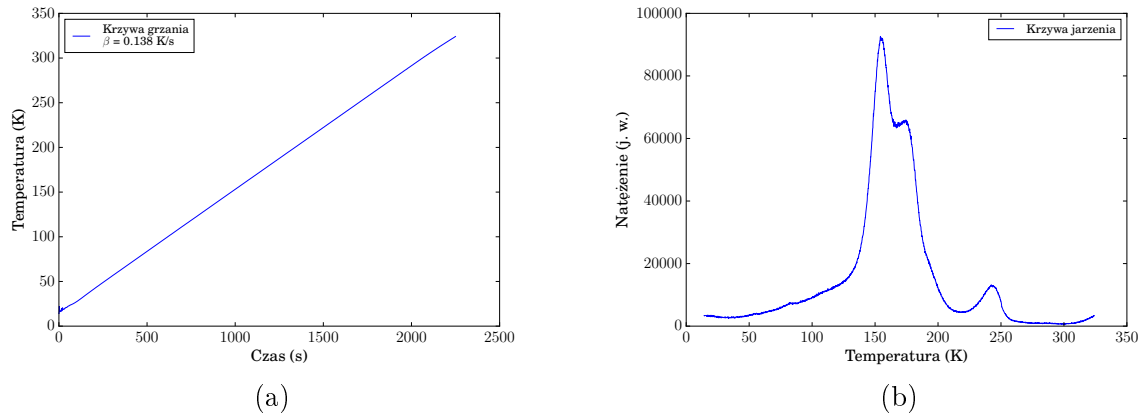
temu możliwe było oszacowanie udziału pułapek w przechwytywaniu wzbudzonych nośników poprzez wycałkowanie emisji i wyznaczenie stosunku $TL/(TL + ssRL)$ [53]. Na rys. 6.5 przedstawiono przebieg doświadczenia wraz wyznaczeniem stosunku obu obszarów luminescencji. Na rysunku 6.6a przedstawiono rzeczywistą krzywą grzania oraz wynikająca z dopasowania szybkość grzania β , zaś na 6.6b krzywą jarzenia wraz z odjętym tłem.



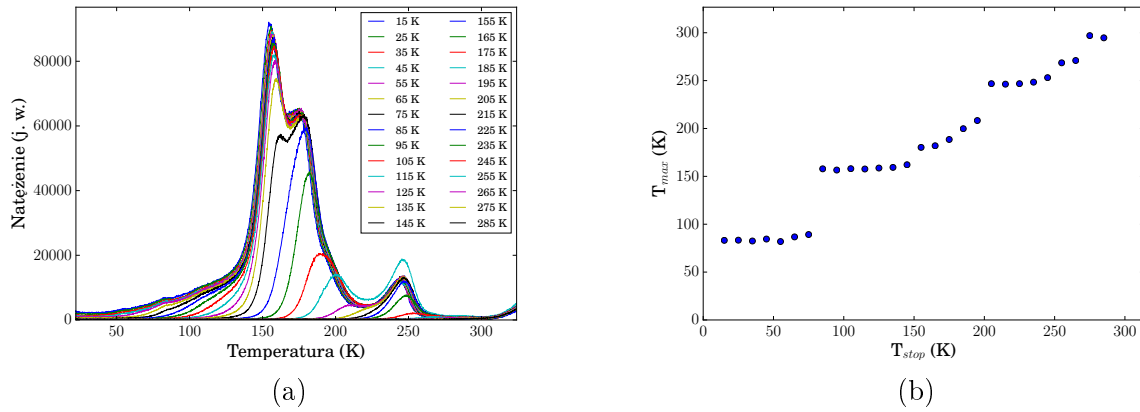
Rys. 6.5: Pomiar natężenia luminescencji LuAG:Pr (próbka W13122) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania.

W ramce podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.

Kolejnym krokiem, pomocnym w celu identyfikacji charakteru, liczby i głębokości pułapek było wykonanie serii pomiarów krzywych jarzenia próbki poddanej częściowemu wygrzaniu. Temperatura, do której wstępnie podgrzewano próbkę była stopniowo zwiększana wraz z kolejnym pomiarem, aż do 285 K, gdzie nie rejestrowano już termoluminescencji, po czym próbka była schładzana do 10 K i rejestrowano ponownie krzywą jarzenia. Z uzyskanych krzywych odczytano temperaturę, przy której rejestrowano poło-



Rys. 6.6: Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia LuAG:Pr (próbka W13122) po odjęciu tła.

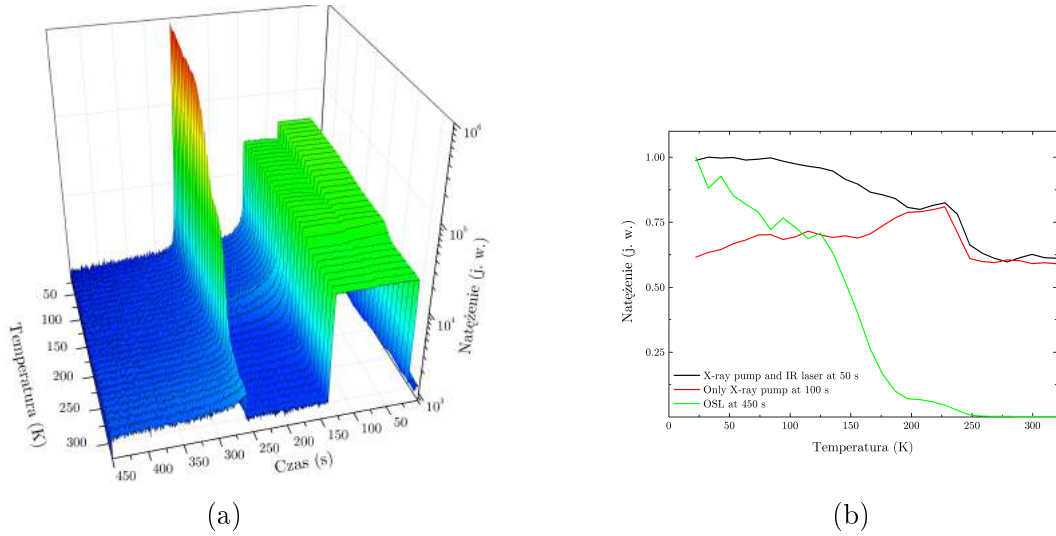


Rys. 6.7: Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{stop} - T_{max}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla LuAG:Pr (próbka W13122).

zenie pierwszego lokalnego maksimum natężenia termoluminescencji. Omawiane wyniki przedstawiono na wykresach 6.7a i 6.7b.

6.1.4 Pomiary dwuwiązkowe

W celu weryfikacji i potwierdzenia pomiarów radioluminescencyjnych i termoluminescencyjnych przy wykorzystaniu metody dwuwiązkowego wzbudzenia próbki przy pomocy promieniowania rentgenowskiego i podczerwonego wykonano serię pomiarów natężenia w funkcji czasu i temperatury zgodnie z procedurą opisaną w poprzednim rozdziale. Na rysunku 6.8a przedstawiono uzyskane rezultaty, zaś na wykresie 6.7b zebrano natężenie luminescencji w funkcji temperatury dla wybranych momentów naświetlania odpowiadającym pięćdziesiątej (X+IR), setnej (tylko promieniowanie X) i dwieście sześćdziesiątej sekundzie (optycznie wymuszona luminescencja).

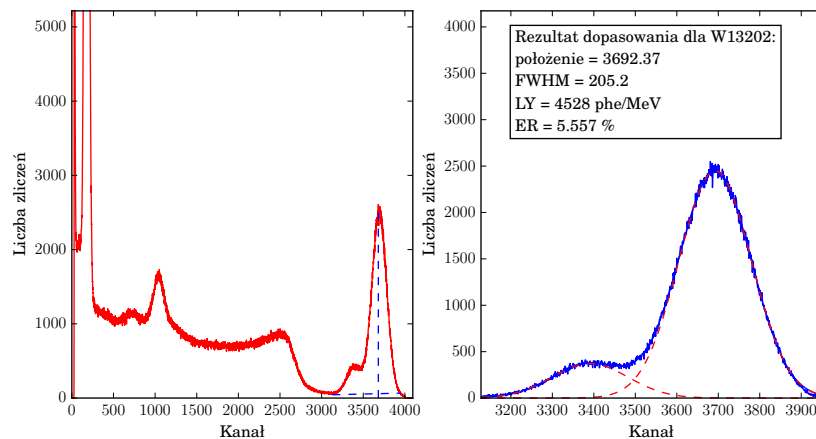


Rys. 6.8: a) Ewolucja luminescencji próbki LuAG:Pr w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 260 s).

6.2 Lu_{0.75}Y_{0.25}AG:Pr

6.2.1 Widma wysokości impulsu

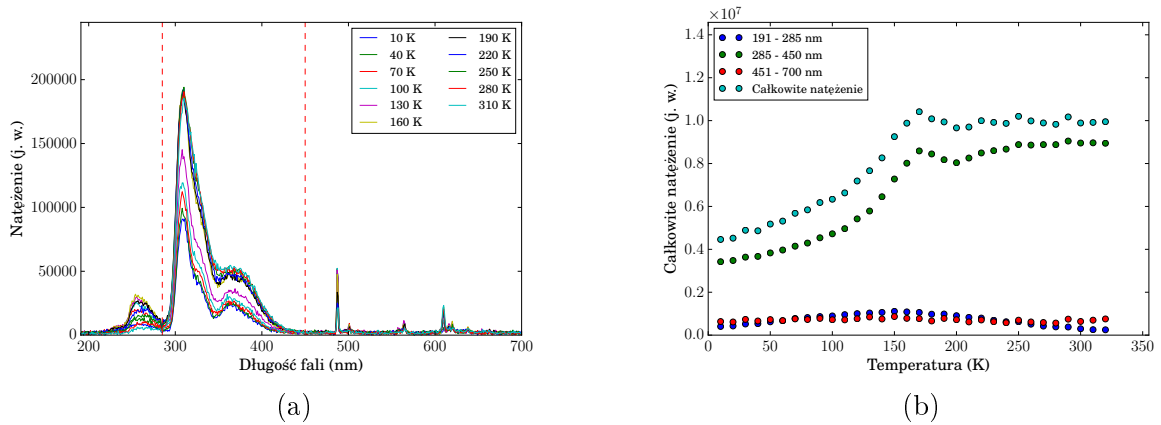
Dla Lu_{0.75}Y_{0.25}AG:Pr przeprowadzono pomiary analogicznie do opisanych w podrozdziale 6.1.1. Widma wysokości impulsu zostały zebrane na rysunkach 6.9 i 6.10 wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa do pików pełnej energii i pików ucieczki.



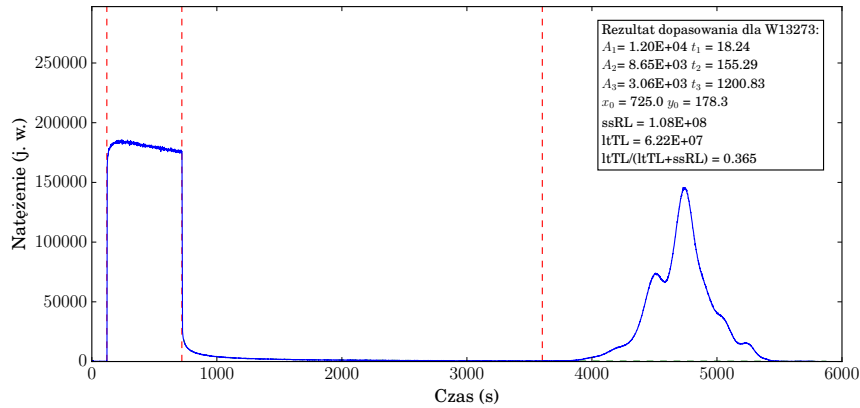
Rys. 6.9: Widmo wysokości impulsu Lu_{0.75}Y_{0.25}AG:Pr (próbka W13202, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do pików pełnej energii.

6.2.2 Radioluminescencja

Pomiary radioluminescencyjne Lu_{0.75}Y_{0.25}AG:Pr wykonano w ten sam sposób jak w przypadku LuAG:Pr, co przedstawiono na rys. 6.12a. Charakterystyczne cechy



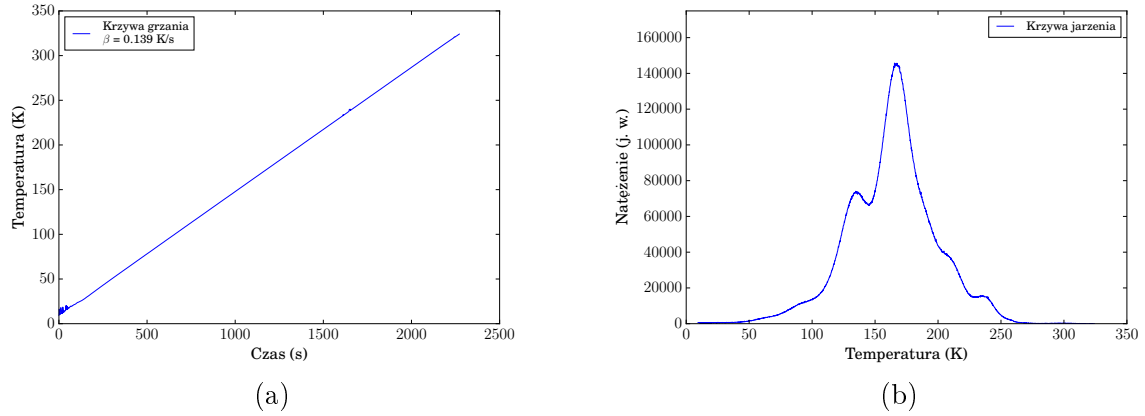
Rys. 6.12: Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ w funkcji temperatury (próbka W13273, płytka).



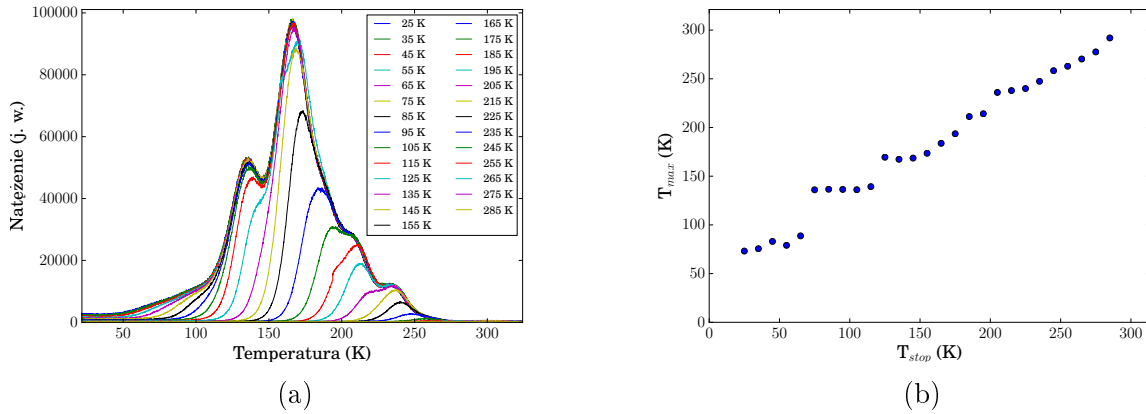
Rys. 6.13: Pomiar natężenia luminescencji $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ (próbka W13273) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W ramce podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.

6.2.4 Pomiary dwuwiazkowe

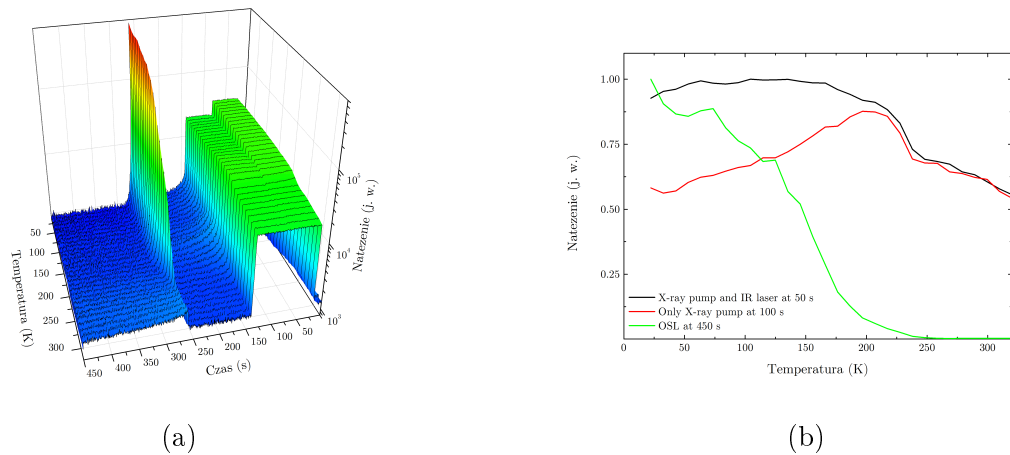
Ostatnim krokiem były pomiary przy użyciu podwójnego wzbudzenia, których przebieg był analogiczny do badań przeprowadzonych na kryształach rowadzonych na kryształach rowadzonych na kryształach LuAG:Pr w podrozdziale 6.1.4. Na rysunkach 6.16a i 6.16b przedstawiono uzyskane wyniki.



Rys. 6.14: Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ (próbka W13122) po odjęciu tła.



Rys. 6.15: Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG}$ (próbka W13273.)

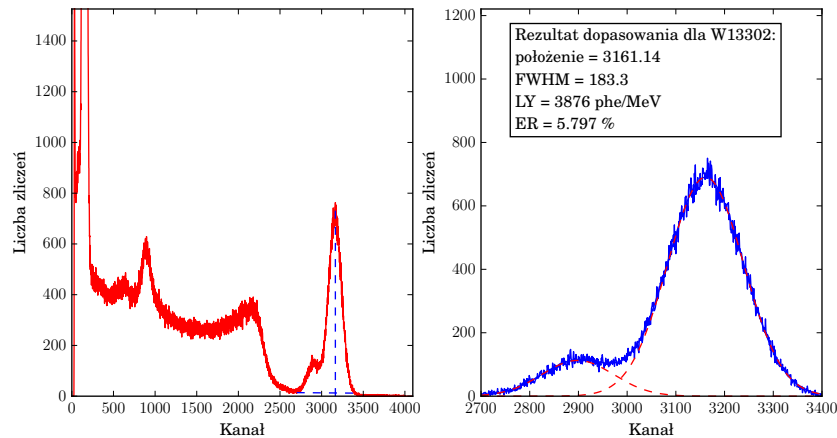


Rys. 6.16: a) Ewolucja luminescencji próbki $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 260 s).

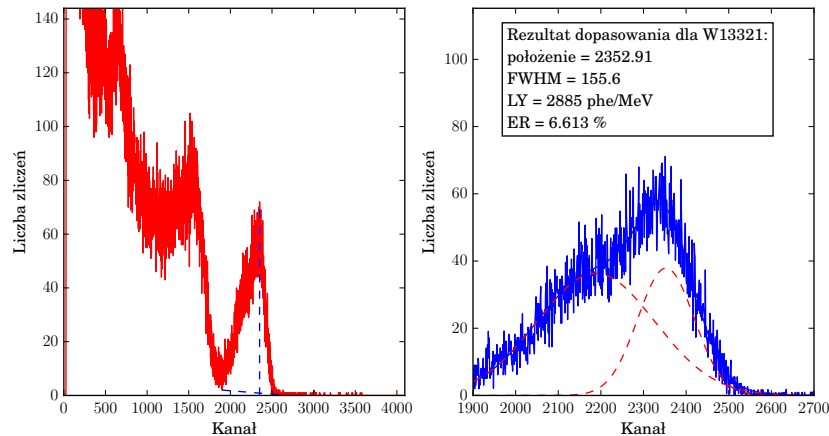
6.3 $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$

6.3.1 Widma wysokości impulsu

Dla $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ przeprowadzono pomiary analogicznie do opisanych w podrozdziale 6.1.1. Widma wysokości impulsu zostały zebrane na rysunkach 6.17 i 6.18 wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa do piku pełnej energii i piku ucieczki.



Rys. 6.17: Widmo wysokości impulsu $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13302, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.

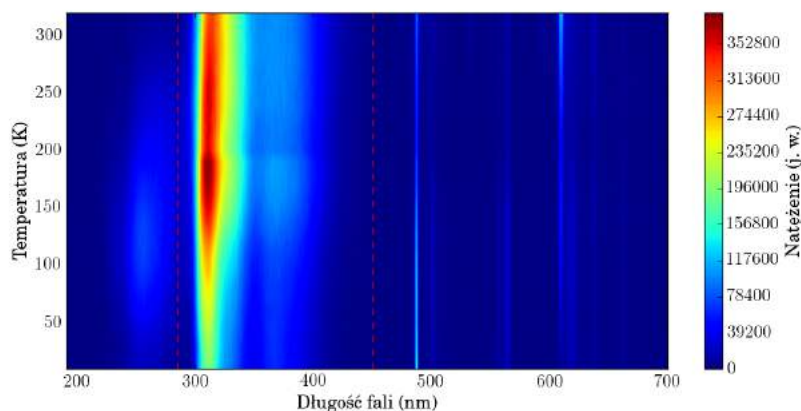


Rys. 6.18: Widmo wysokości impulsu $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321, płytka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.

6.3.2 Radioluminescencja

Pomiary radioluminescencyjne $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ wykonano w ten sam sposób jak w przypadku LuAG:Pr , co przedstawiono na rys. 6.20a. Charakterystyczne cechy

widma (rys. 6.20b.) w funkcji temperatury wyglądają podobnie do tych opisanych w podrozdziale 6.1.2.



Rys. 6.19: Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321, płytka) w funkcji temperatury.

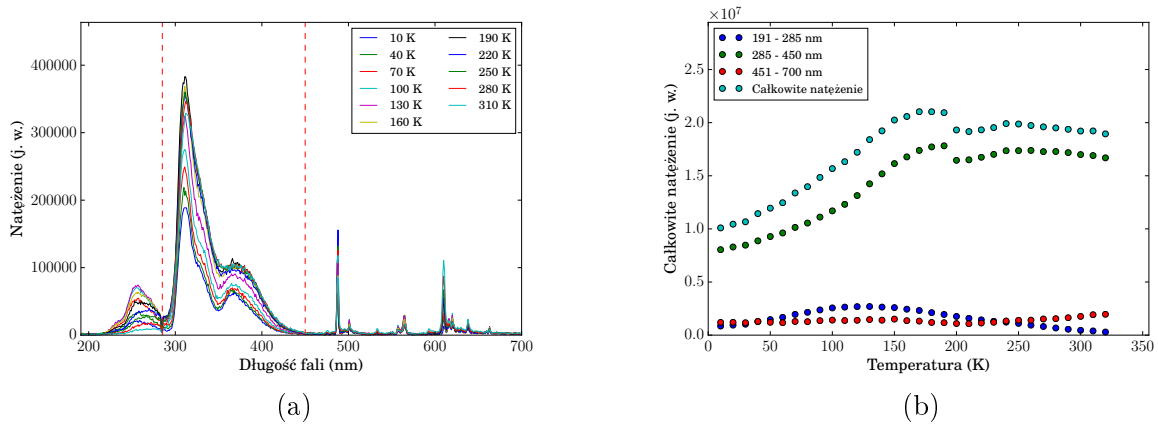
6.3.3 Termoluminescencja

Procedura pomiarowa termoluminescencji oraz zakresy badań są identyczne do tych opisanych w podrozdziale 6.1.3 w przypadku LuAG:Pr. Rysunek rys. 6.21 przedstawia przebieg doświadczenia, zaś na rysunku 6.22a przedstawiono rzeczywistą krzywą grzania oraz wynikająca z dopasowania szybkość grzania β , zaś na 6.22b krzywą jarzenia wraz z odjętym tłem.

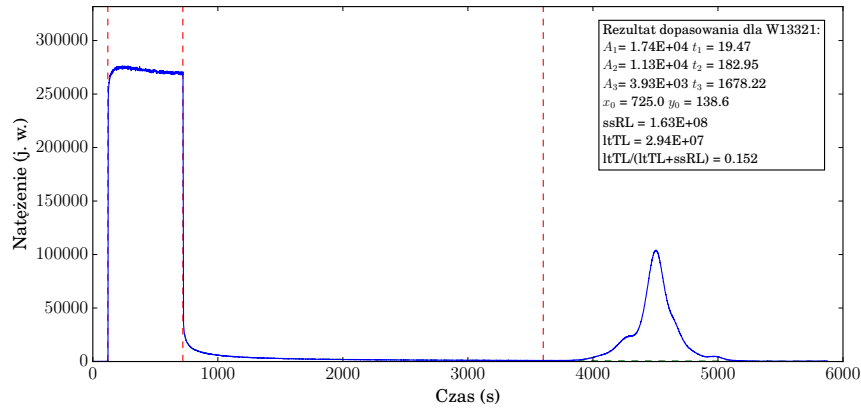
Dla $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ również przeprowadzonych na kryształach rowdzonych na kryształach rowdzonych na kryształach rowdzone pomiar częściowo wygaszonej termoluminescencji zgodnie z procedurą $T_{\text{max}}\text{-}T_{\text{stop}}$, aż do $T_{\text{stop}} = 255$ K. Omawiane wyniki przedstawiono na wykresach 6.23a i 6.23b.

6.3.4 Pomiar dwuwiazkowy

W celu weryfikacji i potwierdzenia pomiarów radioluminescencyjnych i termoluminescencyjnych przy wykorzystaniu metody dwuwiązkowego wzbudzenia próbki przy pomocy promieniowania rentgenowskiego i podczerwonego wykonany serię pomiarów natężenia w funkcji czasu i temperatury zgodnie z procedurą opisaną w poprzednim rozdziale. Na rysunku 6.24a przedstawiono uzyskane rezultaty, zaś na wykresie 6.24b zebrano natężenie luminescencji w funkcji temperatury dla wybranych momentów naświetlania odpowiadającym 50 (X+IR), 100 (tylko promieniowanie X) i 400 sekundzie (optycznie wymuszona luminescencja).



Rys. 6.20: Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ w funkcji temperatury (próbka W13321, płytka).



Rys. 6.21: Pomiar natężenia luminescencji $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.

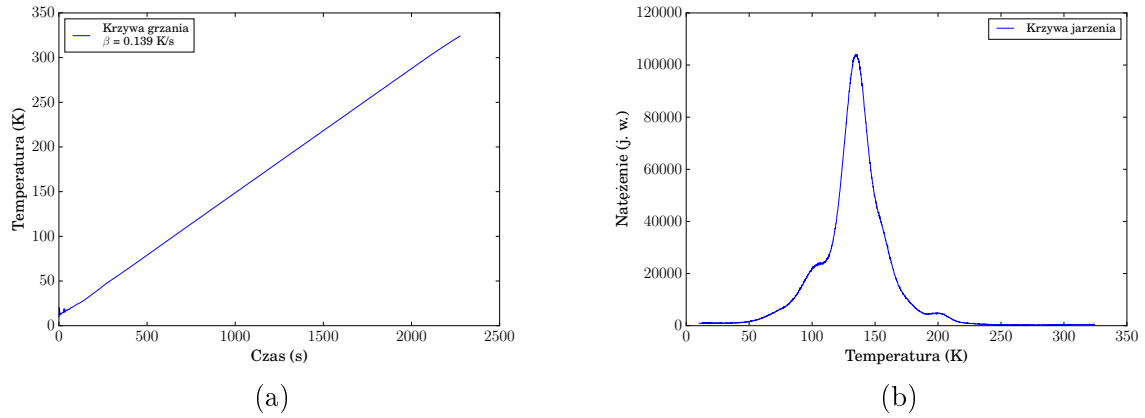
6.4 $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$

6.4.1 Widma wysokości impulsu

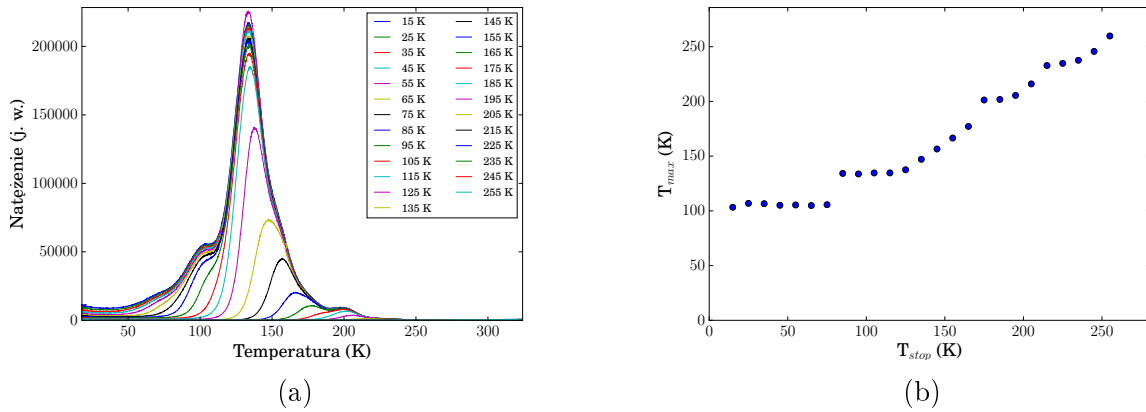
Dla $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ przeprowadzono pomiary analogicznie do opisanych w podrozdziale 6.1.1. Widma wysokości impulsu zostały zebrane na rysunkach 6.25 i 6.26 wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa do piku pełnej energii i piku ucieczki.

6.4.2 Radioluminescencja

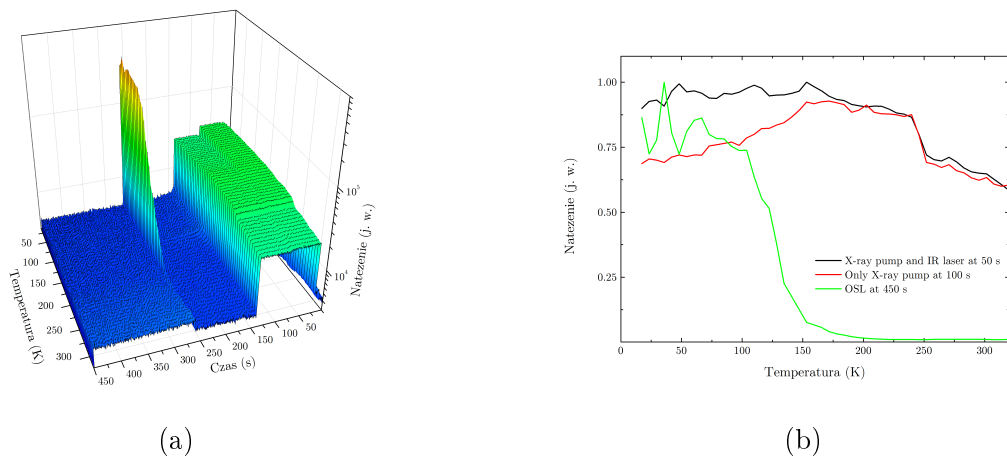
Pomiary radioluminescencyjne $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ wykonano w ten sam sposób jak w przypadku LuAG:Pr , co przedstawiono na rys. 6.28a. Charakterystyczne cechy



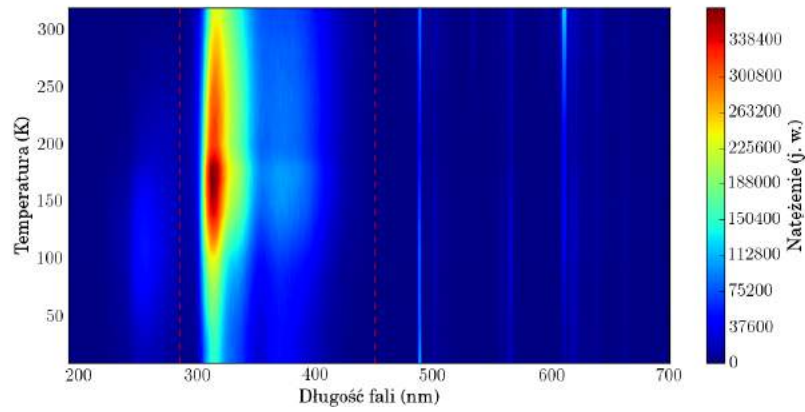
Rys. 6.22: Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia Lu_{0.50}Y_{0.50}AG:Pr (próbka W13321) po odjęciu tła.



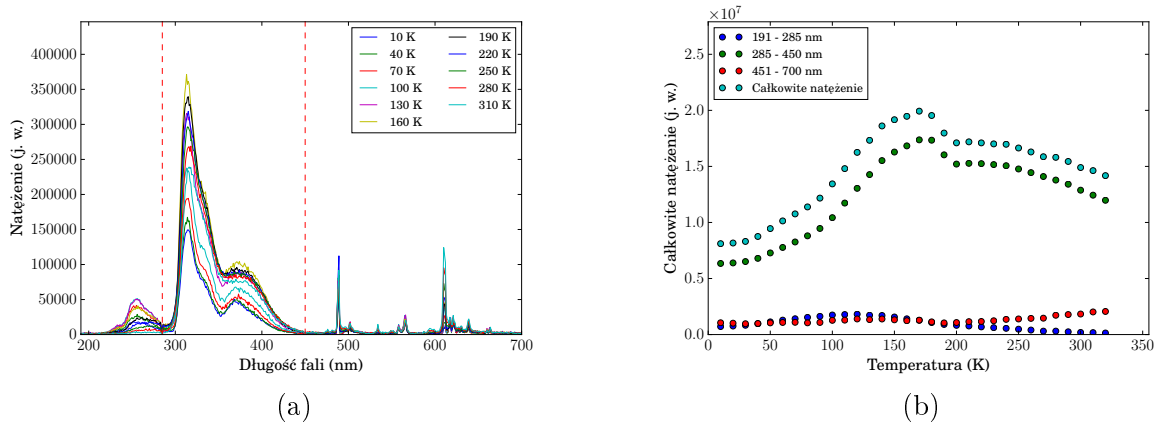
Rys. 6.23: Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{stop} - T_{max}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla Lu_{0.50}Y_{0.50}AG:Pr (próbka W13321).



Rys. 6.24: a) Ewolucja luminescencji próbki Lu_{0.50}Y_{0.50}AG:Pr w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 450 s).



Rys. 6.27: Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13422, płytka) w funkcji temperatury.

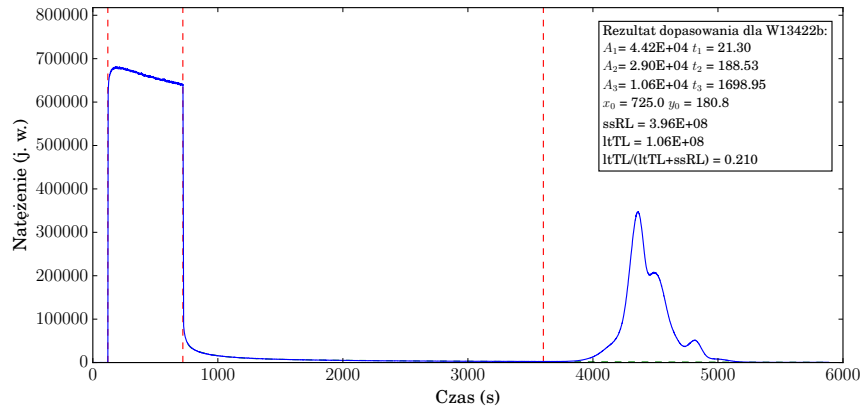


Rys. 6.28: Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ w funkcji temperatury (próbka W13422, płytka).

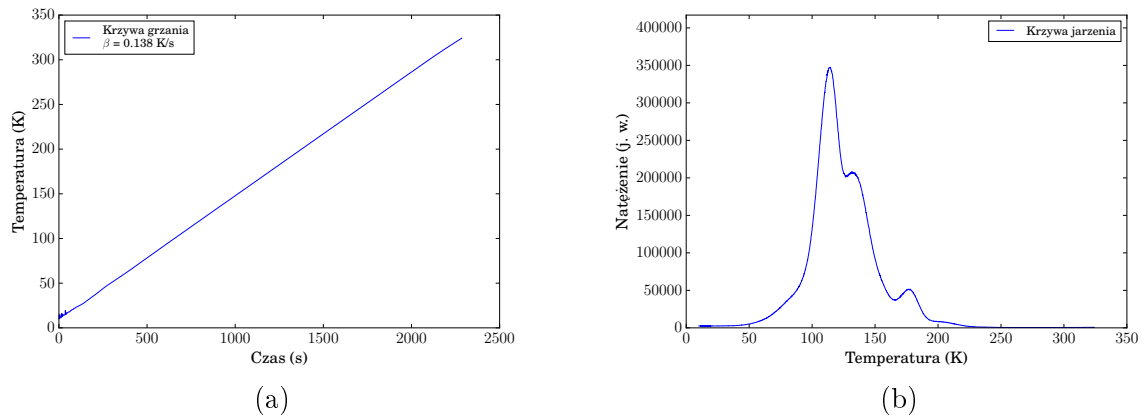
nescencji zgodnie z procedurą $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$, aż do $T_{\text{stop}} = 205$ K. Omawiane wyniki przedstawiono na wykresach 6.31a i 6.31b.

6.4.4 Pomiary dwuwiazkowe

Ostatnim krokiem były pomiary przy użyciu podwójnego wzbudzenia, których przebieg był analogiczny do badań przeprowadzonych na kryształach rowadzonych na kryształach rowadzonych na kryształach LuAG:Pr w podrozdziale 6.1.4. Na rysunkach 6.32a i 6.32b przedstawiono uzyskane wyniki.



Rys. 6.29: Pomiar natężenia luminescencji próbki W13422 w funkcji czasu podczas naswietlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naswietlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.



Rys. 6.30: Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13422) po odjęciu tła.

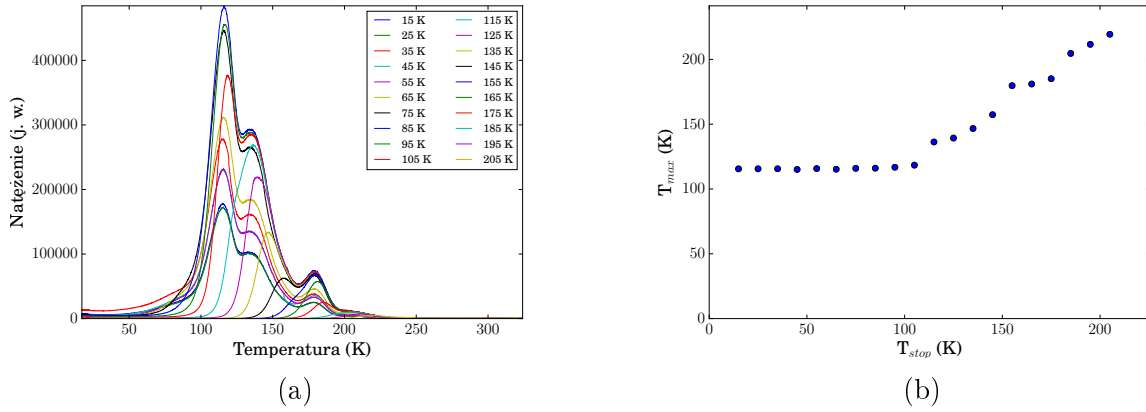
6.5 YAG:Pr

6.5.1 Widma wysokości impulsu

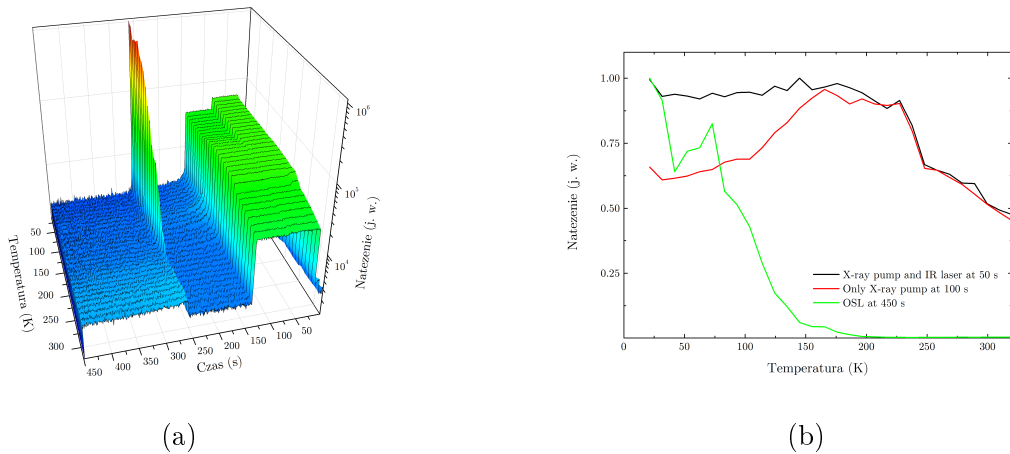
Dla YAG:Pr przeprowadzono pomiary analogicznie do opisanych w podrozdziale 6.1.1. Widma wysokości impulsu zostały zebrane na rysunkach 6.33 i 6.34 wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa do pików pełnej energii i pików ucieczki.

6.5.2 Radioluminescencja

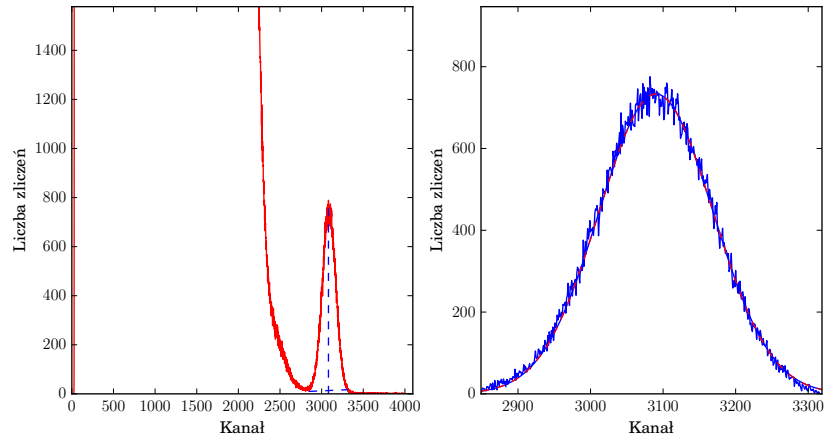
Pomiary radioluminescencyjne YAG:Pr wykonano w ten sam sposób jak w przypadku LuAG:Pr, co przedstawiono na rys. 6.36a. Charakterystyczne cechy widma (rys. 6.36b.) w funkcji temperatury wyglądają podobnie do tych opisanych w podrozdziale 6.1.2.



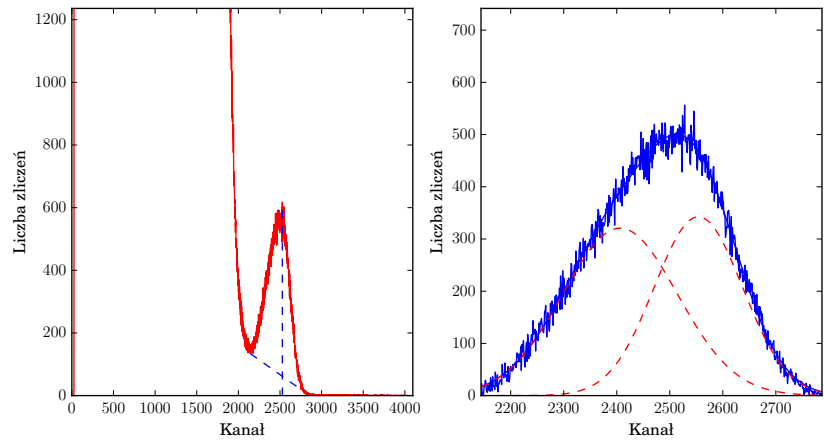
Rys. 6.31: Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13422).



Rys. 6.32: a) Ewolucja luminescencji próbki $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 450 s).



Rys. 6.33: Widmo wysokości impulsu YAG:Pr (próbka W13002, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do pików pełnej energii.

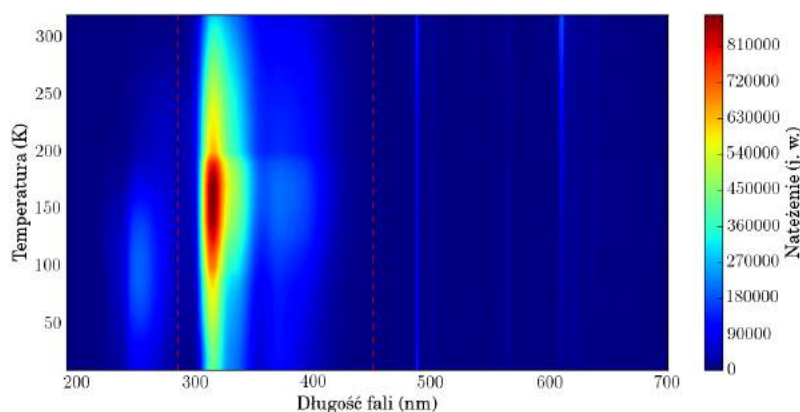


Rys. 6.34: Widmo wysokości impulsu YAG:Pr (próbka W13022, płytką) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do pików pełnej energii.

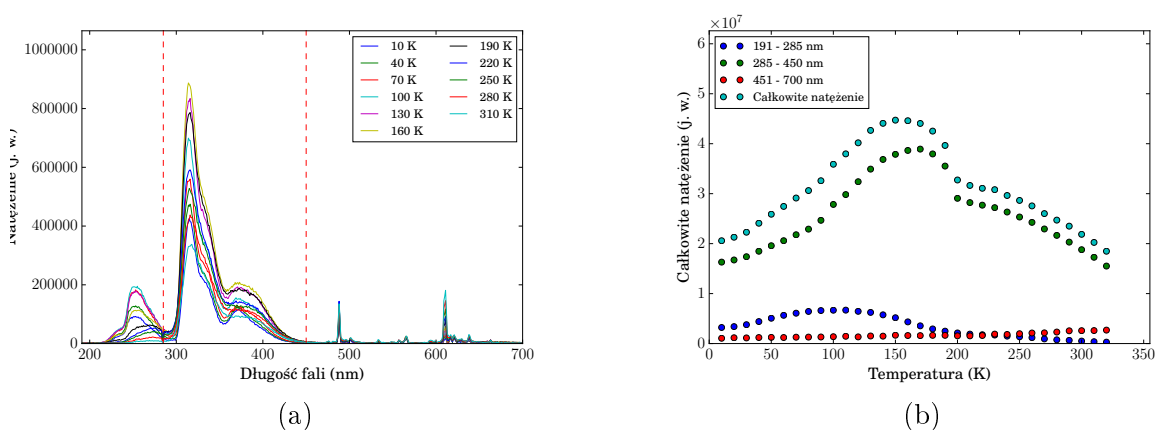
6.5.3 Termoluminescencja

Procedura pomiarowa termoluminescencji oraz zakresy badań są identyczne do tych opisanych w podrozdziale 6.1.3 w przypadku LuAG:Pr. Rysunek rys. 6.37 przedstawia przebieg doświadczenia, zaś na rysunku 6.38a przedstawiono rzeczywistą krzywą grzania oraz wynikającą z dopasowania szybkość grzania β , zaś na 6.38b krzywą jarzenia wraz z odjętym tłem.

Dla YAG:Pr również przeprowadzonych na kryształach rowadzonych na kryształach rowadzonych na kryształach rowadzono pomiar częściowo wygaszonej termoluminescencji zgodnie z procedurą $T_{\max} - T_{\text{stop}}$, aż do $T_{\text{stop}} = 235$ K. Omawiane wyniki przedstawiono na wykresach 6.39a i 6.39b.



Rys. 6.35: Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu YAG:Pr (próbka W13023, płytka) w funkcji temperatury.



Rys. 6.36: Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji YAG:Pr w funkcji temperatury (próbka W13023, płytka).

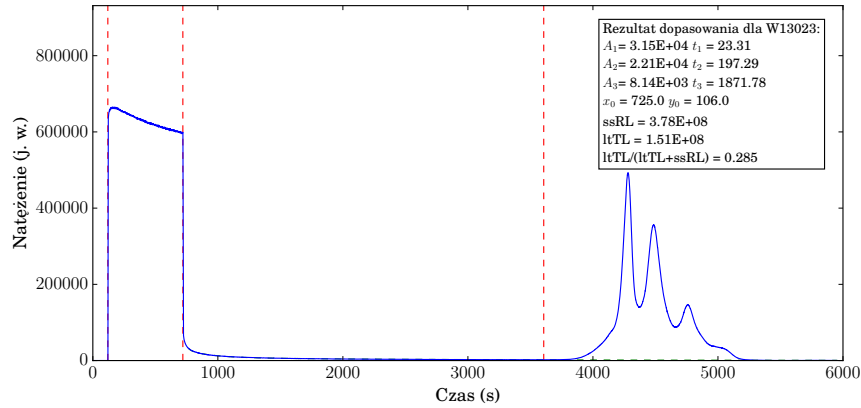
6.5.4 Pomiary dwuwiązkowe

Ostatnim krokiem były pomiary przy użyciu podwójnego wzbudzenia, których przebieg był analogiczny do badań prowadzonych na kryształach rowadzonech na kryształach LuAG:Pr w podrozdziale 6.1.4. Na rysunkach 6.40a i 6.40b przedstawiono uzyskane wyniki.

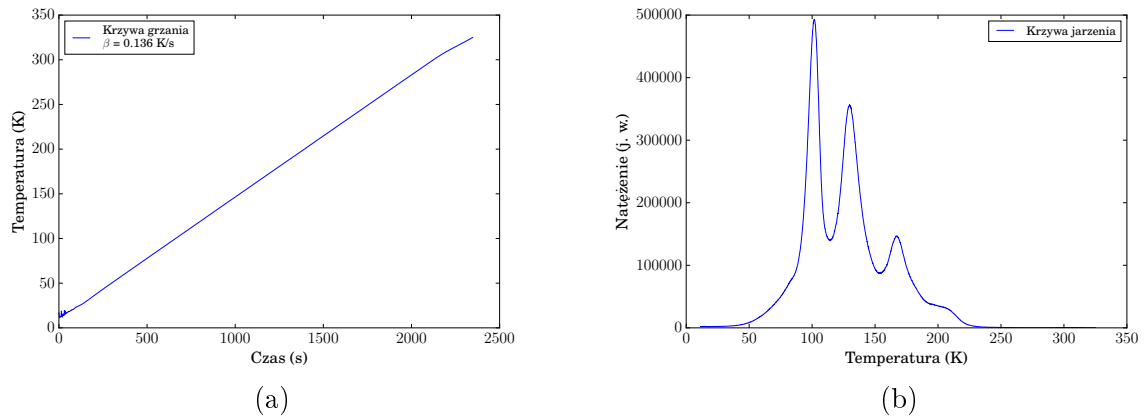
6.6 LuAG:Pr,Mo

6.6.1 Widma wysokości impulsu

Dla LuAG:Pr,Mo przeprowadzono pomiary analogicznie do opisanych w podrozdziale 6.1.1. Widma wysokości impulsu zostały zebrane na rysunkach 6.41 i 6.42 wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa do piku pełnej energii i piku ucieczki.



Rys. 6.37: Pomiar natężenia luminescencji próbki W13023 w funkcji czasu podczas nasświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia nasświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.



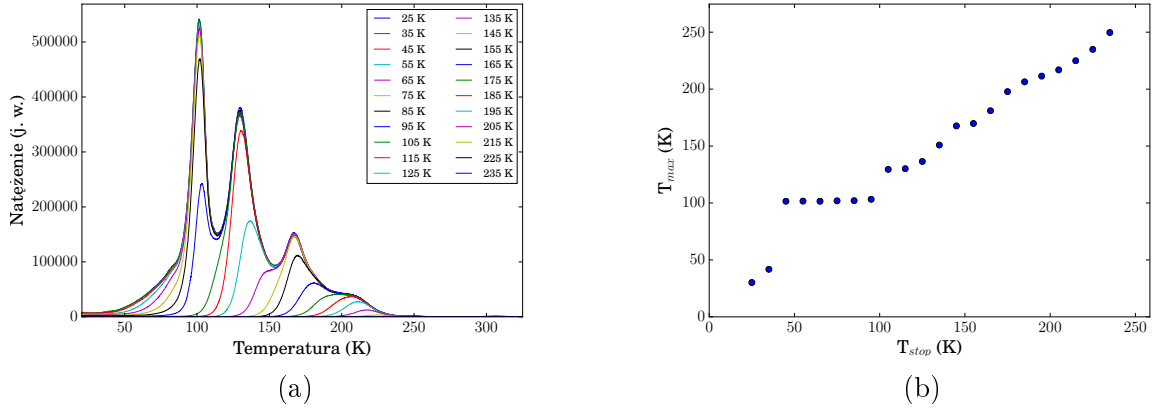
Rys. 6.38: a) Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia YAG:Pr (próbka W13023) po odjęciu tła.

6.6.2 Radioluminescencja

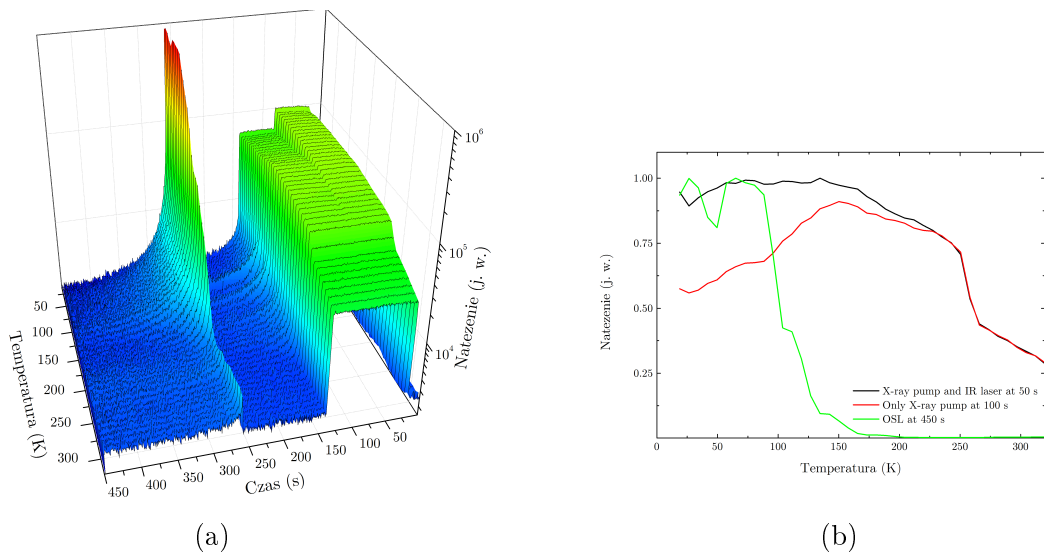
Pomiary radioluminescencyjne LuAG:Pr wykonano w ten sam sposób jak w przypadku LuAG:Pr co przedstawiono na rys. 6.44a. Charakterystyczne cechy widna (rys. 6.44b.) w funkcji temperatury wyglądają podobnie do tych opisanych w podrozdziale 6.1.2.

6.6.3 Termoluminescencja

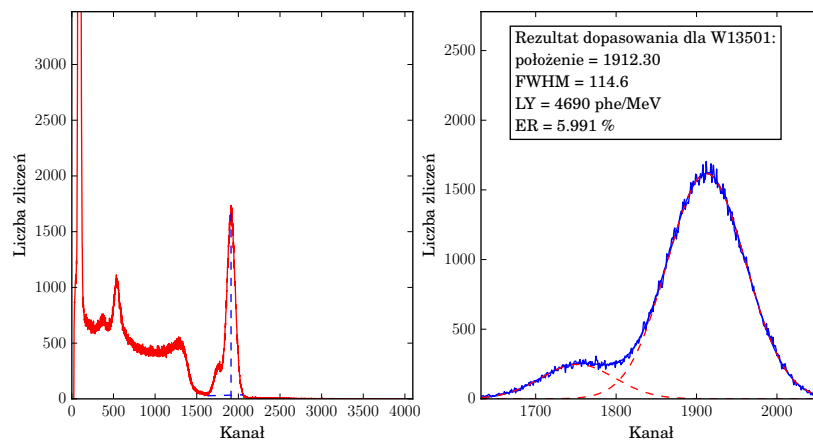
Procedura pomiarowa termoluminescencji oraz zakresy badań są identyczne do tych opisanych w podrozdziale 6.1.3 w przypadku LuAG:Pr. Rysunek rys. 6.45 przedstawia przebieg doświadczenia, zaś na rysunku 6.46a przedstawiono rzeczywistą krzywą grzania oraz wynikającą z dopasowania szybkość grzania β , zaś na 6.46b krzywą jarzenia wraz z odjętym tłem.



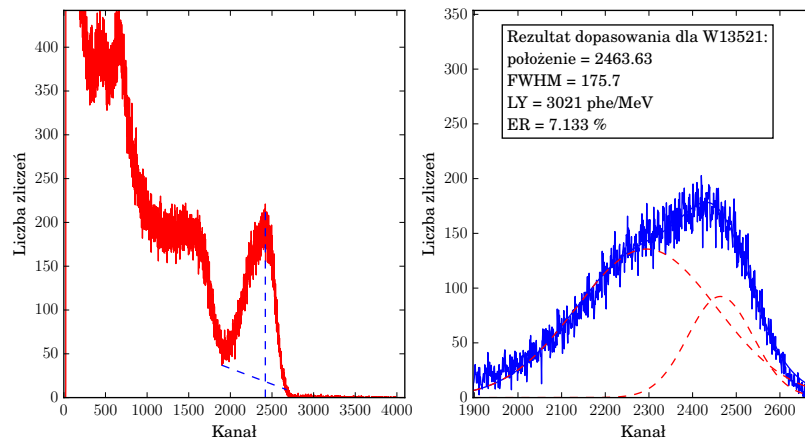
Rys. 6.39: Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{stop} - T_{max}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla YAG:Pr (próbka W13023.)



Rys. 6.40: a) Ewolucja luminescencji próbki YAG:Pr w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 450 s).



Rys. 6.41: Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr,Mo (próbka W13501, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piksu pełnej energii.

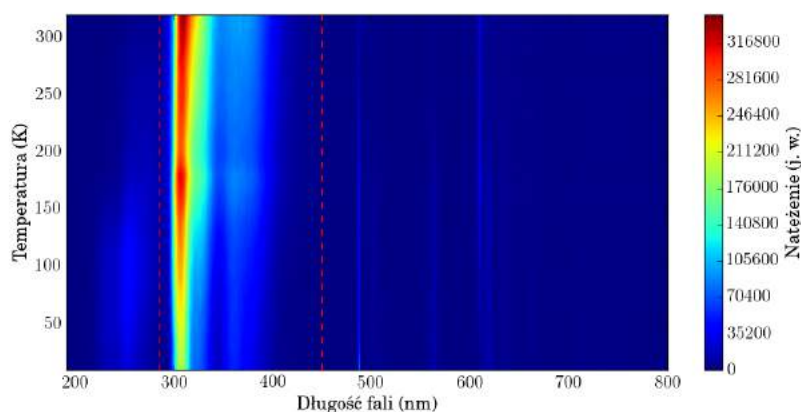


Rys. 6.42: Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr,Mo (próbka W13521, płytka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piksu pełnej energii.

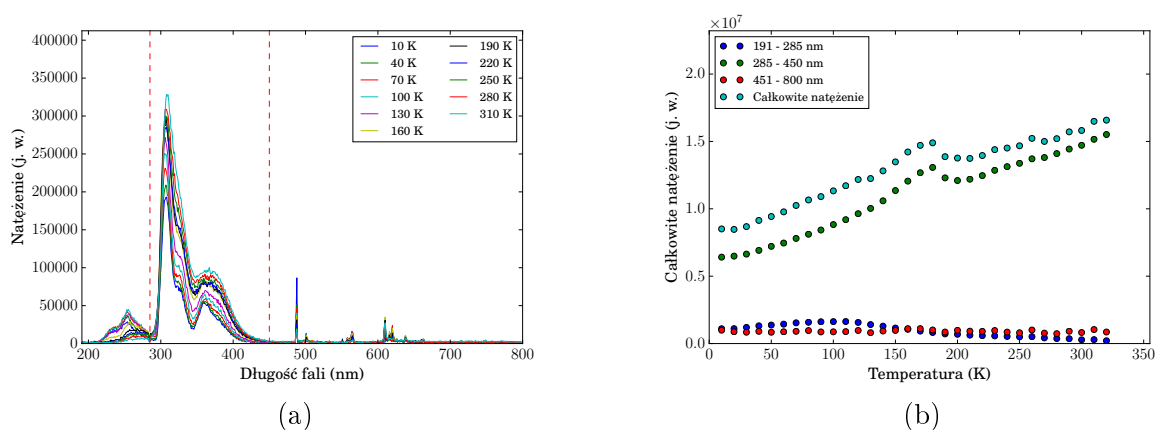
6.7 GAGG:Ce

6.7.1 Widma wysokości impulsu

W temperaturze pokojowej wykonano pomiary widm wysokości impulsu kryształów GAGG aktywowanych cerem. Widma wysokości impulsu zostały dla dwóch różnych próbek zebrane na rysunkach 6.47 i 6.48 wraz z dopasowaniem funkcji Gaussa do piksu pełnej energii i piksu ucieczki. Parametry kryształów zostały umieszczone na wykresach. Na podstawie dopasowań zostały wyznaczone wartości wydajności scyntylacji oraz zdolności rozdzielczej. Ze względu na metodę oszacowania wydajności scyntylacji jej wartości zostały przedstawione w fotoelektronach na megaelektronowolt.



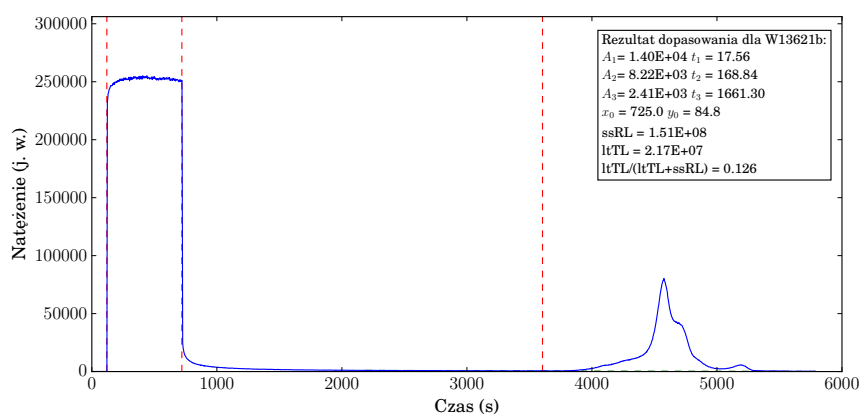
Rys. 6.43: Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu LuAG:Pr,Mo (próbka W13621, płytka) w funkcji temperatury.



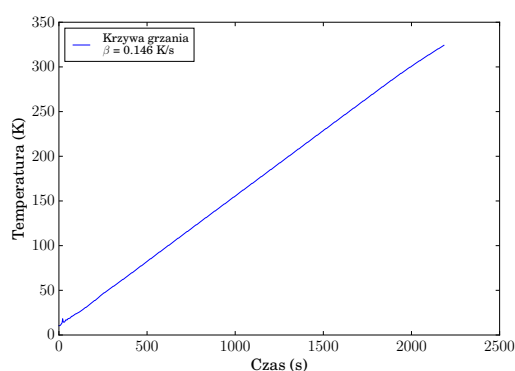
Rys. 6.44: Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji LuAG:Pr,Mo w funkcji temperatury (próbka W13621, płytka).

6.7.2 Radioluminescencja

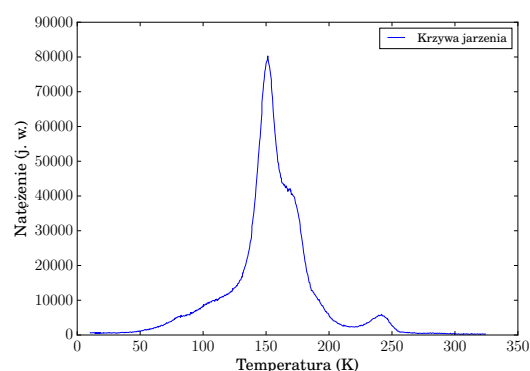
Przy użyciu opisanej w poprzednich rozdziałach aparatury zarejestrowano widma radioluminescencyjne w zakresie temperatur od 10 K do 325 K (rys. 6.50a.). Pomiary przeprowadzonych na kryształach rowadzonych na kryształach rowadzone w zakresie od 190 do 700 nm. Dzięki wykorzystaniu interpolacji kubicznej sporządzono dwuwymiarowe mapy intensywności w funkcji temperatury i długości fali (rys. 6.49.). Całkowity zakres spektralny został podzielony na 3 charakterystyczne obszary, gdzie można spodziewać się emisji własnej kryształu (190–285 nm), intrakonfiguracyjna emisja $4f^* \rightarrow 4f$ gadolinu (285–450 nm) oraz szybka emisja $5d \rightarrow 4f$ ceru (450–800 nm) i w tych zakresach wycalkowano emisje, wykreślając uzyskane wielkości w funkcji temperatury (rys. 6.50b.).



Rys. 6.45: Pomiar natężenia luminescencji próbki LuAG:Pr,Mo (próbka W13621) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.



(a)



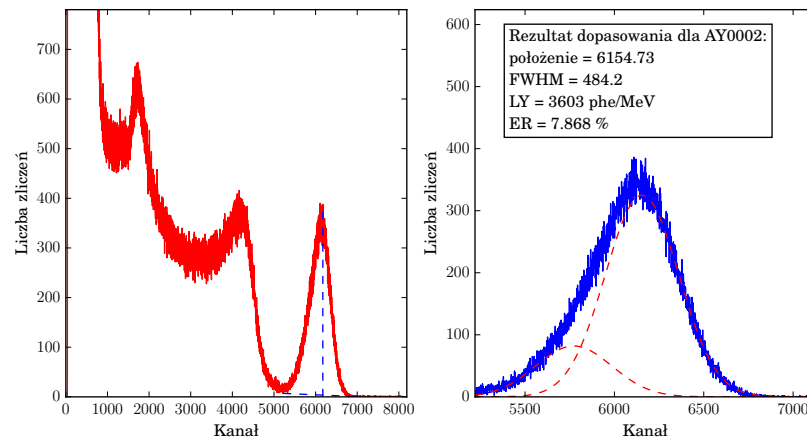
(b)

Rys. 6.46: Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia LuAG:Pr,Mo (próbka W13621) po odjęciu tła.

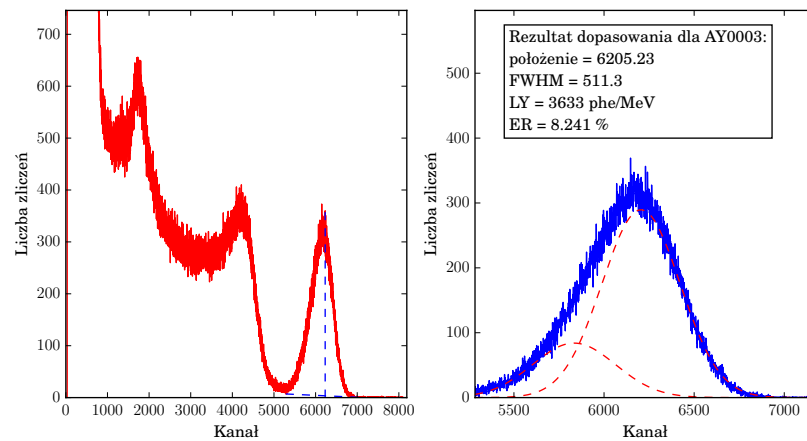
6.7.3 Termoluminescencja

Przy użyciu metody pomiarowej opisanej w poprzednim rozdziale wykonano pomiary niskotemperaturowej termoluminescencji (ltTL) tuż zarejestrowaniu luminescencji (ssRL) w trakcie napromieniowywania próbki przy stałej temperaturze. Dzięki temu możliwe było oszacowanie udziału pułapek w przechwytywaniu wzbudzonych nośników poprzez wycałkowanie emisji i wyznaczenie stosunku $TL/(TL + ssRL)$. Na rys. 6.51 przedstawiono przebieg doświadczenia wraz wyznaczeniem stosunku obu obszarów luminescencji. Na rysunku 6.52a przedstawiono rzeczywistą krzywą grzania oraz wynikającą z dopasowania szybkość grzania β , zaś na 6.52b krzywą jarzenia wraz z odjętym tłem.

Kolejnym krokiem, pomocnym w celu identyfikacji charakteru, liczby i głębokości pułapek było wykonanie serii pomiarów krzywych jarzenia poddanym częściowemu wygrzaniu. Temperatura, do której wstępnie podgrzewano próbkę była stopniowo zwiększana.



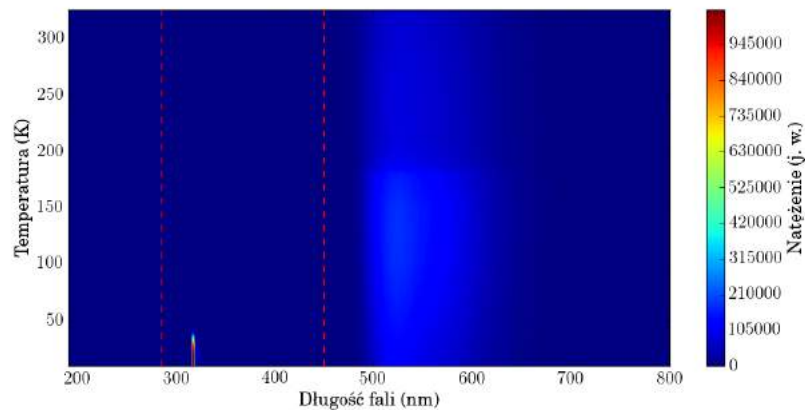
Rys. 6.47: Widmo wysokości impulsu GAGG:Ce (próbka AY0002, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.



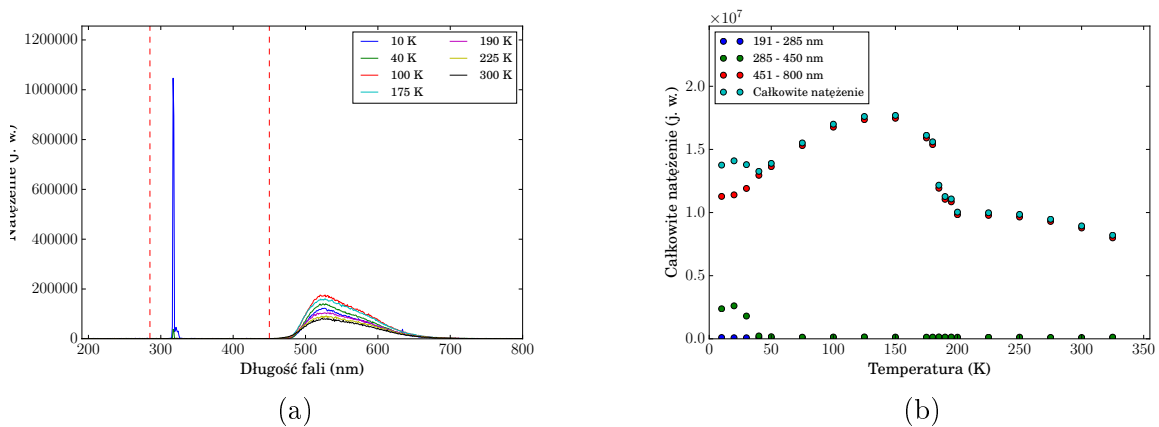
Rys. 6.48: Widmo wysokości impulsu GAGG:Ce (próbka AY0003, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.

szana wraz z kolejnym pomiarem, aż do 125 K, gdzie znajdował się największe pasmo termoluminescencji, po czym próbka była schładzana do 10 K i rejestrowano ponownie krzywą jarzenia. Z uzyskanych krzywych odczytano temperaturę, przy której rejestrowano położenie pierwszego lokalnego maksimum natężenia termoluminescencji. Omawiane wyniki przedstawiono na wykresach 6.53a i 6.53b.

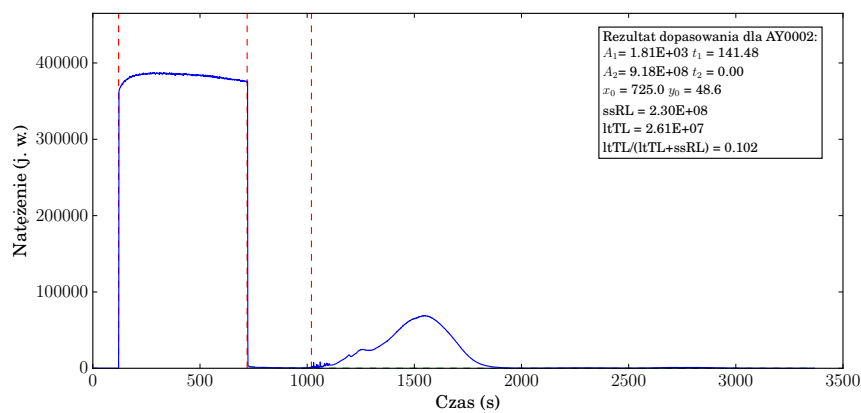
Ze względu na brak możliwości dobrania odpowiednich filtrów, niemożliwe było wykonanie pomiarów dwuwiązkowych na wybranych próbkach GAGG:Ce.



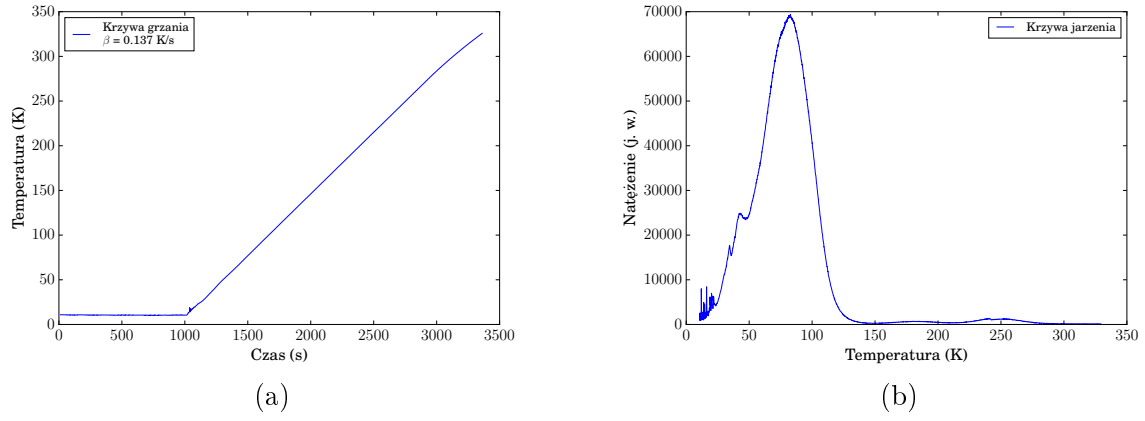
Rys. 6.49: Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu GAGG:Ce (próbka AY0002, kostka) w funkcji temperatury.



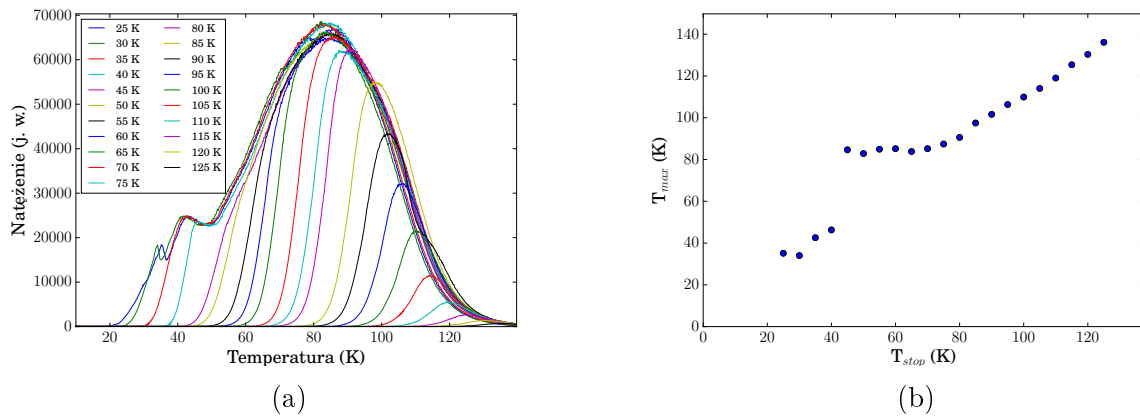
Rys. 6.50: Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji GAGG:Ce w funkcji temperatury (próbka AY0002, płytka).



Rys. 6.51: Pomiar natężenia luminescencji GAGG:Ce (próbka AY0002) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.



Rys. 6.52: Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia GAGG:Ce (próbka AY0002) po odjęciu tła.



Rys. 6.53: Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{stop} - T_{max}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla GAGG:Ce (próbka AY0002).

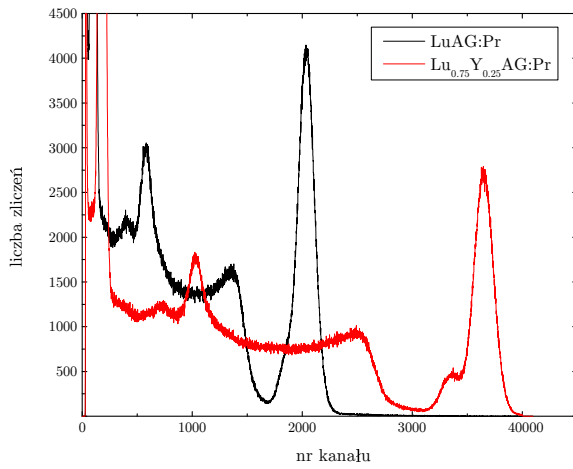
Analiza danych i dyskusja

7.1 Parametry scyntylacyjne

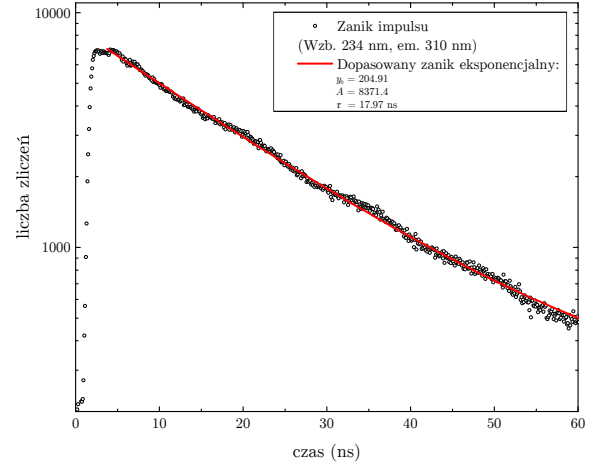
W tab. 7.1. zebrano najlepsze parametry scyntylacyjne przebadanych próbek, zaś w dodatku A zestawiono pomiary na wszystkich przebadanych próbkach. Wszystkie wartości uzyskano podczas napromieniowania kwantami γ pochodzącymi ze źródła Cs^{137} . Można zauważyć trend, wskazujący na poprawę parametrów zarówno energetycznej zdolności rozdzielczej jak i wydajności scyntylacji dla wszystkich próbek zawierających itr. W przypadku próbki $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ zaobserwowano rekordowy wzrost wydajności o ponad 70% i poprawę zdolności rozdzielczej rzędu 3 punktów procentowych. Widma wysokości impulsu tych próbek zestawiono na rys. 7.1a. Wskazuje to na fakt, iż podstawienie 1/4 atomów lutetu itrem jest bliskie optymalnej ilości itru w kryształ, gdyż zarówno $(\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ jak i $(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$, mimo iż wykazują poprawę parametrów, to są one nadal na poziomie czystego $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$, który posiada z kolei mniejszą gęstość rzędu 4.55 g/cm^3 . Zaskakująco dobrze wypadają płytki mieszanych próbek w porównaniu z GAGG:Ce. Dodanie małej domieszki molibdenu również zaskutkowało efektywną poprawą parametrów scyntylacyjnych – zarówno kostka LuAG:Pr,Mo jak i płytka wykazuje poprawę względem parametrów czystego LuAG:Pr . Ponowne pomiary zostały wykonane we współpracy z Luminescence Materials Research Group w Delft, gdzie układ pomiarowy umożliwia oszacowanie wydajności scyntylacji w fotonach na megaelektronvolt. W publikacji [54], której także współautorem jest Autor niniejszej rozprawy, zaportowano wydajność 33 000 ph/MeV i rozdzielczość energetyczną wynoszącą 4.4% w przypadku $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ w porównaniu do 19 000 ph/MeV i 4.6% dla LuAG:Pr .

7.2 Własności spektroskopowe

Na rysunku 7.2 przedstawiono typowe widma emisji i wzbudzenia zmierzone w na stacji DESY w Hamburgu. Widmo wzbudzenia posiada kilka charakterystycznych cech:



(a) Porównanie widm wysokości impulsu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ i najlepszej zawierającej itr $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$

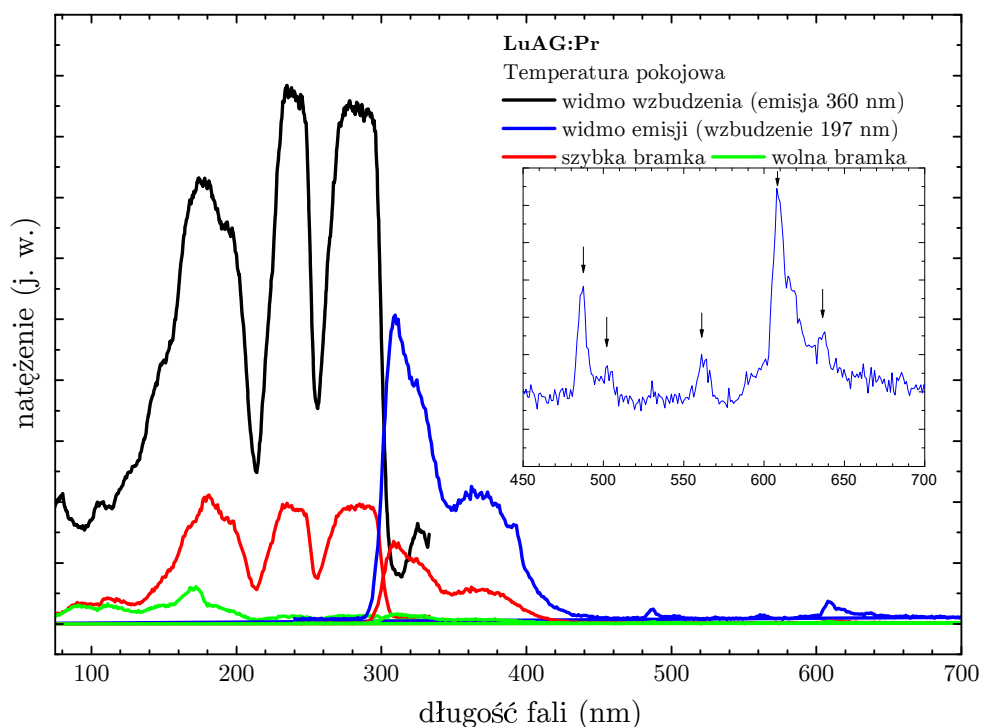


(b) Zanik luminescencji Pr^{3+} przy wzbudzeniu promieniowaniem synchrotronowym.

Tab. 7.1: Najlepsze uzyskane wartości parametrów scyntylacyjnych.

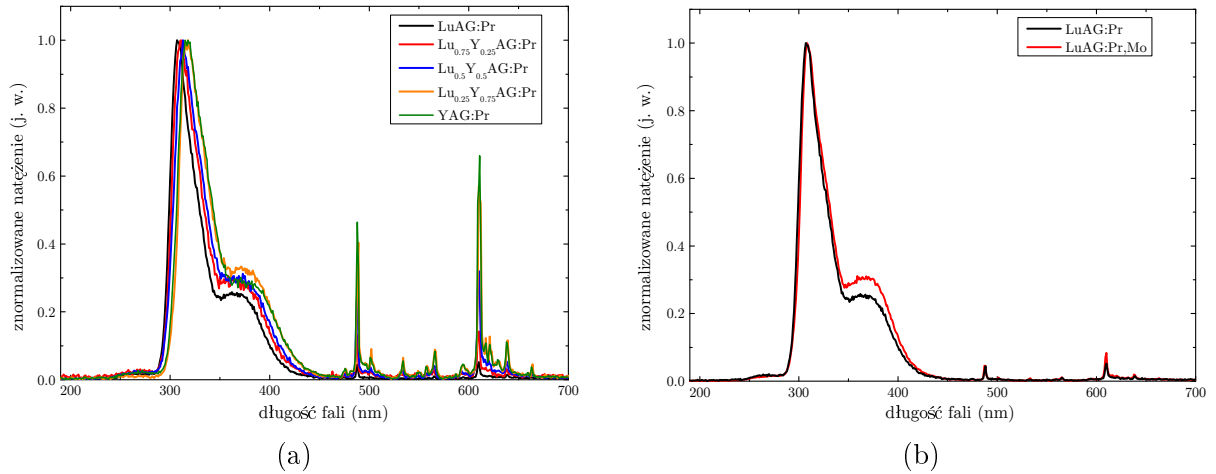
Materiał	Rozmiar	Wydajność (phe/MeV)	Zdolność rozdzielcza (%)
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	$5 \times 5 \times 5$	2497	8.81
	$5 \times 5 \times 1$	2903	6.94
$(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	$5 \times 5 \times 5$	4486	5.46
	$5 \times 5 \times 1$	3918	6.34
$(\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	$5 \times 5 \times 5$	3861	5.76
	$5 \times 5 \times 1$	2643	7.51
$(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	$5 \times 5 \times 5$	3527	6.14
	$5 \times 5 \times 1$	2858	10.17
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	$5 \times 5 \times 5$	3740	5.99
	$5 \times 5 \times 1$	2853	8.69
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr},\text{Mo}$	$5 \times 5 \times 5$	463	5.99
	$5 \times 5 \times 1$	3358	7.55
$\text{G}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce } 0.5\%$	$5 \times 5 \times 1$	3362	8.77
$\text{G}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce } 1.0\%$	$5 \times 5 \times 1$	3432	8.25
$\text{G}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce } 1.5\%$	$5 \times 5 \times 1$	3501	7.71

pasma na 177 i 200 nm odpowiadające poziomom $4f5d(t)$, oraz dwa pasma na 240 i 285 nm odpowiadające poziomom $4f5d(e_2)$ i $4f5d(e_1)$ jonów Pr^{3+} . Dwa pasma obserwowane na 240 i 280 nm odpowiadają przejściom $\text{Pr}^{3+} f-d(e)$. Warto zauważyć, że większość emisji LuAG:Pr pochodzi z szybkich intrakonfiguracyjnych przejść $5d \rightarrow 4f$ z maksimami na 310 i 360 nm, odpowiadających przejściom z najniższego poziomu $5d$ do stanów 3H_4 , 3H_5 , 3H_6 oraz $^3F_{3,4}$. Bardziej szczegółowe widmo emisji $4f^* - 4f$ zostało pokazane na rysunku 7.3, gdzie dominują linie 488 nm oraz pokrywająca się z drugim rzędem emisji $5d - 4f$ linia 610 nm odpowiadające przejściom ze stanów 3P do niższych stanów konfiguracji $4f$. Zanik impulsu fotoluminescencji emisji Pr^{3+} został pokazany na rysunku 7.1b, zaś stała czasowa zaniku wynosi $\tau = (18.0 \pm 0.1) \text{ ns}$ i zgadza się z danymi literaturowymi [55, 56]. Na rysunku 7.2, widać że emisja zaznaczona czerwoną linią pochodząca z szybkiej bramki dominuje w obszarze szybkiej emisji $5d \rightarrow 4f$.

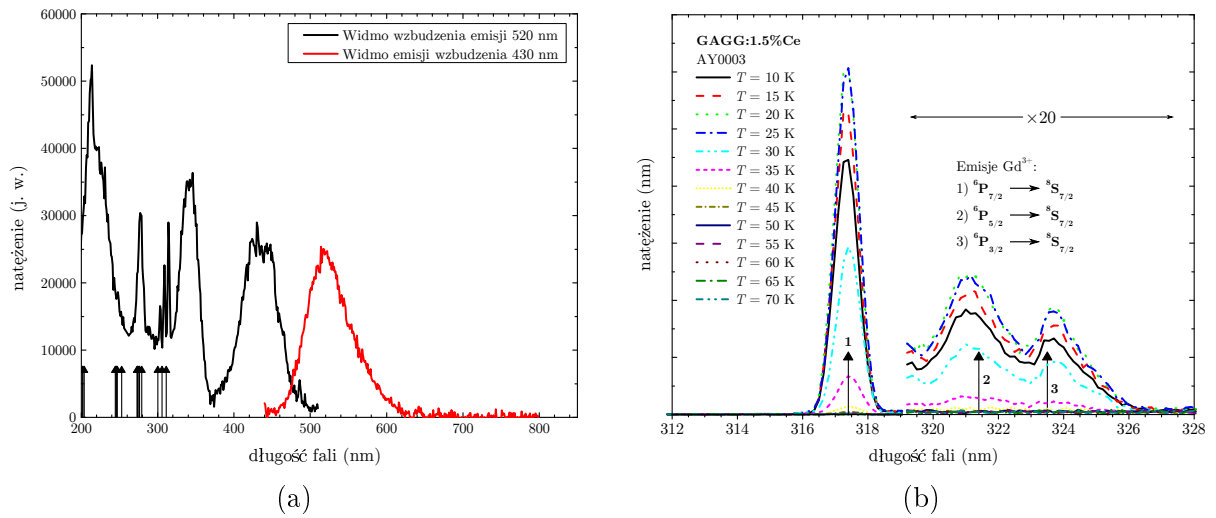


Rys. 7.2: Widmo wzbudzenia i emisji LuAG:Pr przy wzbudzeniu promieniowaniem synchrotronowym.

Na rysunkach 7.4a i 7.4b zestawiono odpowiednio porównanie widm emisji mieszanych kryształów $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AG:Pr}$ oraz LuAG:Pr i LuAG:Pr aktywowanego molibdenem zarejestrowanych przy wzbudzeniu promieniowaniem rentgenowskim. Łatwo zauważyć, że charakter emisji jest zbliżony z wynikami uzyskanymi podczas pomiarów LuAG:Pr wzbudzanego światłem z synchrotronu. Obserwowany jest większy udział intrakonfiguracyjnej emisji w przypadku próbek zawierających proporcjonalnie większą zawartość lutetu. Ponadto widoczne jest przesunięcie maksimum emisji obserwowanej na 310 nm w przypadku próbki LuAG:Pr w kierunku 330 nm wraz ze wzrostem udziału itru w kryształach, co związane jest ze zmniejszeniem przerwy energetycznej materiału. Efekt ten, zgodnie



Rys. 7.4: a) Widma radioluminescencji $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AG:Pr}$ przy wzbudzeniu rentgenowskim, b) porównanie radioluminescencji LuAG:Pr i LuAG:Pr,Mo .

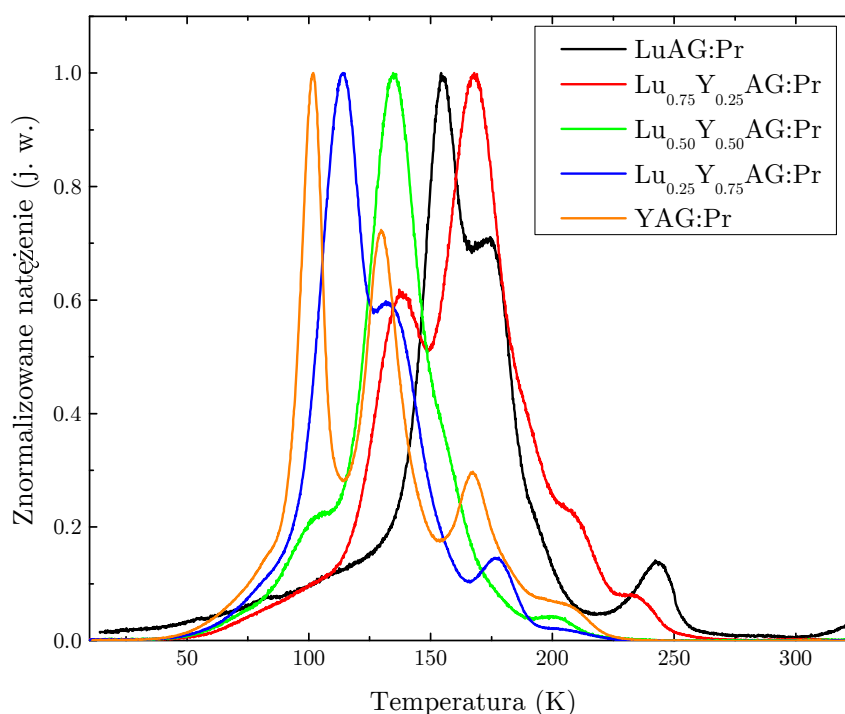


Rys. 7.5: a) Widmo wzbudzenia i emisji GAGG:Ce . Strzałkami oznaczono położenie poziomów gadolinu, b) Widmo emisji gadolinu w funkcji temperatury

i posiada pasma wzbudzenia ceru w obszarze 430 nm i na 340 nm, odpowiadające poziomom $5d(1)$ i $5d(2)$. Wąskie linie na 303, 309 i 314 nm odpowiadają za przejścia ze stanu podstawowego $\text{Gd}^{3+} \ ^8\text{S}_{7/2}$ do poziomów $^8\text{P}_{3/2}$, $^8\text{P}_{5/2}$ i $^8\text{P}_{7/2}$ (por. dodatek D). Emisja z tych poziomów w temperaturze pokojowej nie jest obserwowana, zaś dzięki transferowi energii zasilana jest emisja ceru. Na rysunku 7.5b przedstawiono emisje z tych poziomów zarejestrowane w niskich temperaturach. W odróżnieniu od kryształów $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AG:Pr}$ radioluminescencja jest silnie tłumiona w obszarze temperatur pokojowych. Wzrost natężenia szybkiej emisji cerowej jest obserwowany poniżej 200 K, osiąga maksimum przy 150 K, następnie emisja ta maleje i poniżej 50 K uaktywnia się emisja gadolinu.

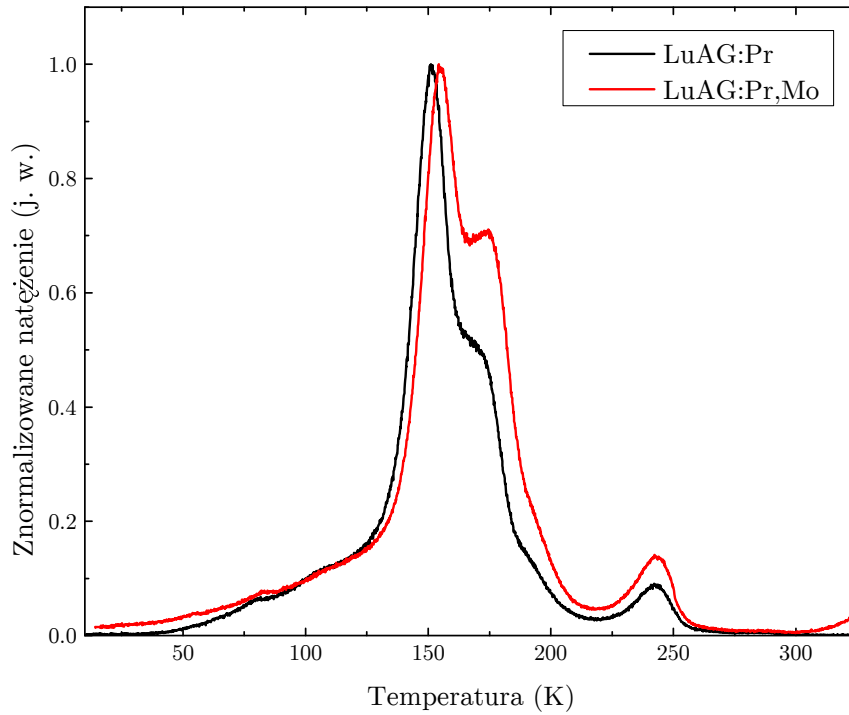
7.3 Struktura pułapek

W celu scharakteryzowania struktury pułapek wykonano szereg pomiarów termoluminescencyjnych, których część została przedstawiona w poprzednim rozdziale. Na rysunkach 7.6 i 7.7 zestawiono krzywe jarzenia lutetowo-itrowych próbek kryształu oraz porównanie kryształu LuAG:Pr z próbką zawierającą domieszkę molibdenu.



Rys. 7.6: Porównanie krzywych jarzenia termoluminescencji próbek $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AG:Pr}$.

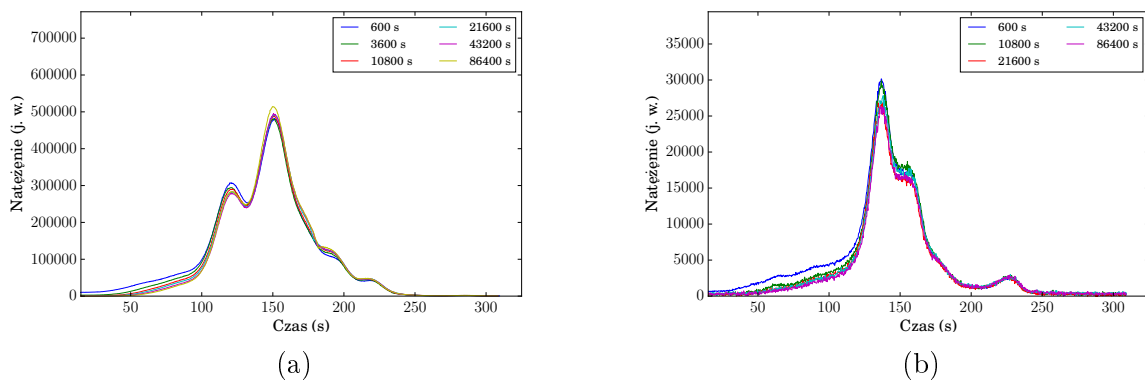
Niskotemperaturowa termoluminescencja próbek ujawnia skomplikowany kształt krzywych jarzenia. Nie można wyróżnić dobrze rozseparowanych pików, jednakże zauważalny jest trend, gdzie maksimum emisji termoluminescencji przesuwają się ku niskim temperaturom wraz ze wzrostem zawartości itru w kompozycji kryształu. Z kolei dodanie molibdenu nie modyfikuje w tak znaczący sposób struktury, a jedynie zmienia proporcje między maksimum a drugim najwyższym pikiem. We wszystkich przypadkach, jak również GAGG:Ce przedstawionym w poprzednim rozdziale, obecne są szerokie struktury, które ciężko zakwalifikować jako dyskretne piki. W przypadku podobnego materiału $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3\text{:Ce}$ Vedda et al. [58] sugeruje iż, za istnienie szerokich pasm odpowiedzialne może być zjawisko tunelowania nośników z pułapek do centrów luminescencji. Dobrowolska et al. [59] zauważa, że tunelowaniu często towarzyszy zjawisko wygaszania termoluminescencji, które objawia się zmniejszeniem natężenia luminescencji spowodowanej utratą nośników w wyniku ich transferu bez udziału przerwy energetycznej do aktywatora. Aby upewnić się, że w wypadku badanych materiałów taki zanik nie ma miejsca przeprowadzono pomiary na wybranych próbkach. Na wykresach 7.8a oraz 7.8b oraz znajdują się krzywe jarzenia mierzone przy różnych długościach przerw od naświetlania,



Rys. 7.7: Porównanie krzywych jarzenia termoluminescencji LuYAG:Pr i LuYAG:Pr,Mo.

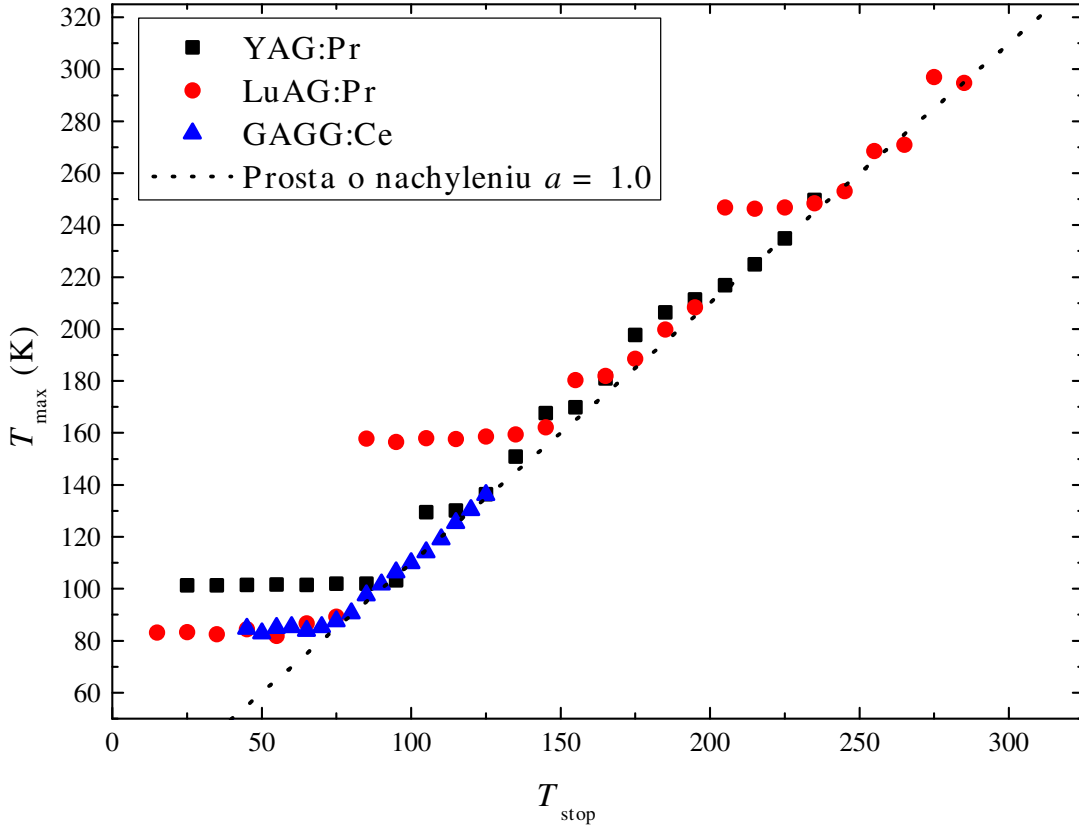
unormowane względem naświetlania próbki. Jak widać z wykresów różnice w natężeniu termoluminescencji nie zależą od czasu i jedyne zmiany, jakie są widoczne, pojawiają się w niskotemperaturowej części widma. Może to być wytłumaczone lepszym odseparowaniem tła i poświaty po długim czasie oczekiwania oraz fluktuacjami temperatury, które mogą pozwolić części nośników wydostać się z pułapek.

Następnie przystępujemy do analizy położenia maksimów lokalnych uzyskanych w wyniku zastosowania procedury $T_{\max}-T_{\text{stop}}$. Na wykresach 7.9 i 7.10 zestawiono położenia dla poszczególnych próbek, zaś w tabeli odczytane położenia. Jak podaje McKeever [60], analizując taki wykres można oszacować położenie maksimów oraz rząd kinetyki, który



Rys. 7.8: Wpływ czasu oczekiwania na krzywe jarzenia dla różnych czasów opóźnienia od momentu zakończenia naświetlania a) $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ (próbka W13221) oraz b) LuAG:Pr (próbka W13522).

należy użyć do opisu pików w krzywej jarzenia. Ponadto, sugeruje on, iż gdy wykres taki posiada odcinki punktów układające się wzdłuż prostej o nachyleniu $a = 1$, może to wskazywać na obecność dystrybucji pułapek zamiast dyskretnych poziomów. Obserwacje te zgadzają się ze spostrzeżeniami Medlina [61] i Chena [28], które również wskazują na obecność rozkładów pułapek.

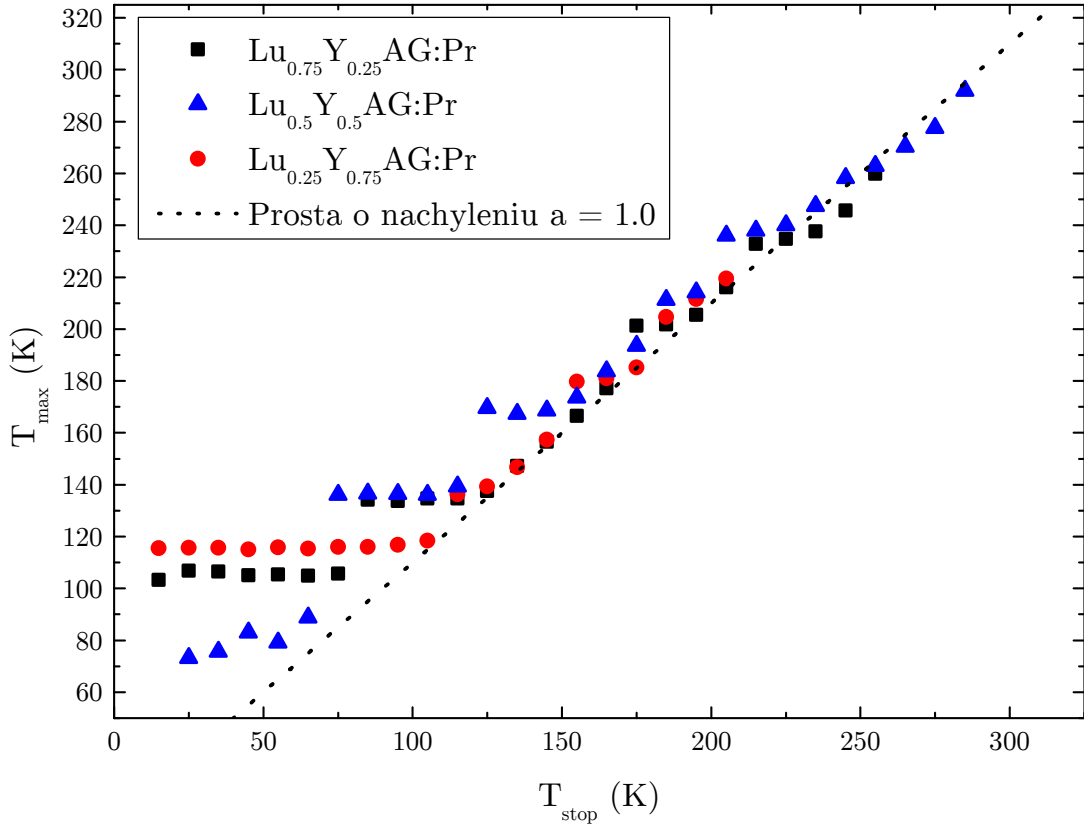


Rys. 7.9: Wykres $T_{\max}$ - T_{stop} dla YAG:Pr, LuAG:Pr, GAGG:Ce.

Tab. 7.2: Położenie maksimum pików termoluminescencji na podstawie analizy wykresów $T_{\max}$ - T_{stop} .

Kryształ	Położenie maksimum
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	85 K, 150 K, 180 K, 250 K, 270 K, 290 K
$(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	105 K, 130 K, 200 K, 230 K
$(\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	80 K, 135 K, 165 K, 235 K
$(\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	115 K, 135 K, 180 K
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	100 K, 130 K, 165 K
$\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$	85 K

Do dekonwolucji krzywych jarzenia wykorzystane zostanie standardowe równanie Randalla–Wilkinsa 3.4. W celu uniknięcia konieczności użycia analitycznie nierozwiązywalnej całki w drugim eksponentie wprowadzamy rozwiązanie będące rozwinięciem w ułamek łańcuchowy zaproponowane przez Patersona [62]. Przybliżamy $T_0 = 0$, prze-

Rys. 7.10: Wykres $T_{\max}$ - T_{stop} dla kryształów mieszanych $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AG:Pr}$.

ksztalcamy równanie i podstawiamy za θ zmienną zastępczą:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(-\frac{sE}{\beta k}\right) \exp\left(\int_{\infty}^x e^{-u} u^{-2} du\right) \quad (7.1)$$

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(-\frac{sE}{\beta k}\right) \exp(\varphi) \quad (7.2)$$

gdzie:

$$\varphi = \frac{\exp(-x)}{x} \cdot \frac{1}{x + 2 - \frac{2}{x+4 - \frac{6}{x+6 - \dots - \frac{n(n+1)}{x+2(n+1)} - \dots}}} \quad (7.3)$$

przy czym $x = E/kT$, natomiast n jest dodatnią liczbą całkowitą oznaczającą liczbę użytych wyrażeń. W obliczeniach zastosowano $n = 10$, gdyż większe wartości n nie dawały zauważalnej poprawy dopasowań a wydłużały czas obliczeń.

Aby uwzględnić obecność rozkładów pułapek korzystamy z wyrażenia (3.12). Aby uprościć model i uniknąć całkowania po zakresie różnych czynników częstotliwościowych s , za Chenem [28] przyjmujemy stałą wartość wszystkich czynników dla każdej pułapki wchodzącej w skład danego rozkładu pułapek. Ponadto ze względu na skończone możliwości obliczeniowe, całka w (3.12) musi zostać zastąpiona sumowaniem. Następ-

nie włączamy do obliczeń dyskretne pułapki, aby uwzględnić obserwacje poczynione przy okazji pomiarów $T_{\max}$ - T_{stop} i budujemy model krzywej jarzenia:

$$M(T, n_0, E, s, A) = \sum_{i=1}^n n_{0,i} s_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{s_i E_i}{k\beta}\right) \varphi(T, E_i)\right] + \sum_{j=1}^{\nu} A_j s \exp\left(-\frac{E'_j}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{s E'_j}{k\beta}\right) \varphi(T, E'_j)\right] \quad (7.4)$$

gdzie n jest liczbą dyskretnych pierwszorzędowych pików, E' to wartości energii z przedziału od E_0 do E_{ν} z krokiem ΔE , ν jest liczbą elementów w zbiorze E' odpowiadającym liczbie poziomów pułapkowych tworzących kwaziciągły rozkład pułapek, A_j jest nieznaną amplitudą charakteryzującą rozkład pułapek. Pierwsza suma w funkcji modelującej M odpowiada liczbie dyskretnych pików, natomiast druga suma opisuje kwazirozkład. W pierwszym podejściu dopasowania przeprowadzano zmieniając każdą z amplitud A_j z osobna, lecz praktyka pokazała, że kształt rozkładu doskonale da się odwzorować poprzez powiązanie wartości A_j poszczególnych składowych dystrybucji z podwójnym rozkładem Gaussowskim:

$$M(T, n_0, E, s, A) = \sum_{i=1}^n n_{0,i} s_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{s_i E_i}{k\beta}\right) \varphi(T, E_i)\right] + \sum_{j=1}^{\nu} \sum_{l=1}^2 G(n_{0,l}, E_{0,l}, \sigma_l) s \exp\left(-\frac{E'_j}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{s E'_j}{k\beta}\right) \varphi(T, E'_j)\right] \quad (7.5)$$

gdzie G jest funkcją Gaussa w postaci zaproponowanej przez Medlina [61]. Takie podstawienie pozwala na ograniczenie parametrów opisujących quasi-rozkład pułapek sześcioma wielkościami opisującymi dwie funkcje Gaussa, znacząco upraszczając obliczenia i skracając czas. Aby sprawdzić poprawność i jakość dopasowań wykorzystano wskaźnik ufności FOM¹ zaproponowany przez Bosa et al. [63]:

$$\text{FOM} = \sum_{i=1}^N \frac{|I_i - M(T_i)|}{A} \cdot 100\% \quad (7.6)$$

W tym wypadku i numerują następujące po sobie punkty pomiarowe, I_i są danymi doświadczalnymi natężenia termoluminescencji przy temperaturze T_i , $M(T_i)$ są wartościami funkcji modelującej dla temperatury T_i , zaś A jest całką z dopasowanej krzywej. Wartości FOM nie przekraczające kilku procent oznaczają dobre dopasowania. Jako dodatkowy

¹ang. Figure Of Merit

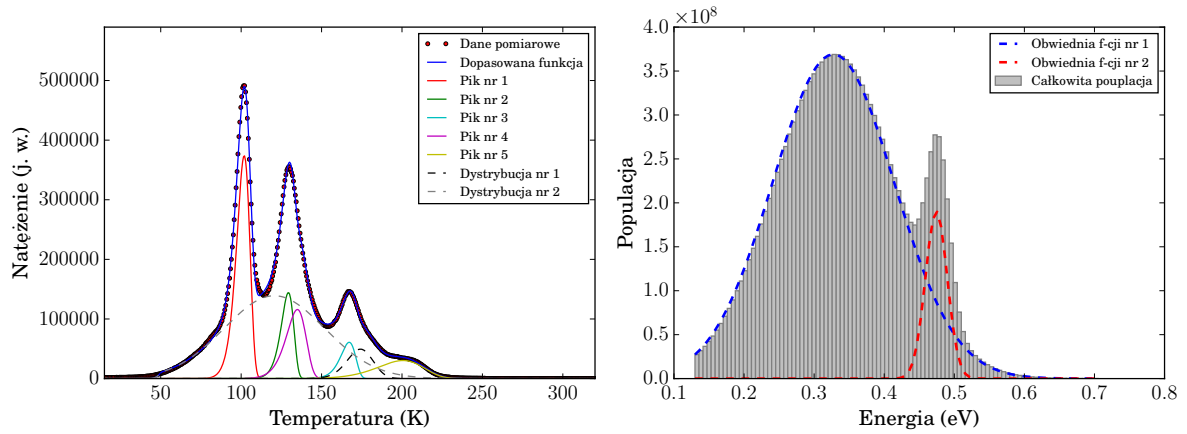
parametr do oceny jakości dopasowania wybrano skorygowany współczynnik determinacji $\bar{R}^2$:

$$\bar{R}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (I_i - M(T_i))^2}{\sum_{i=1}^N I_i^2} \frac{N}{N - P} \quad (7.7)$$

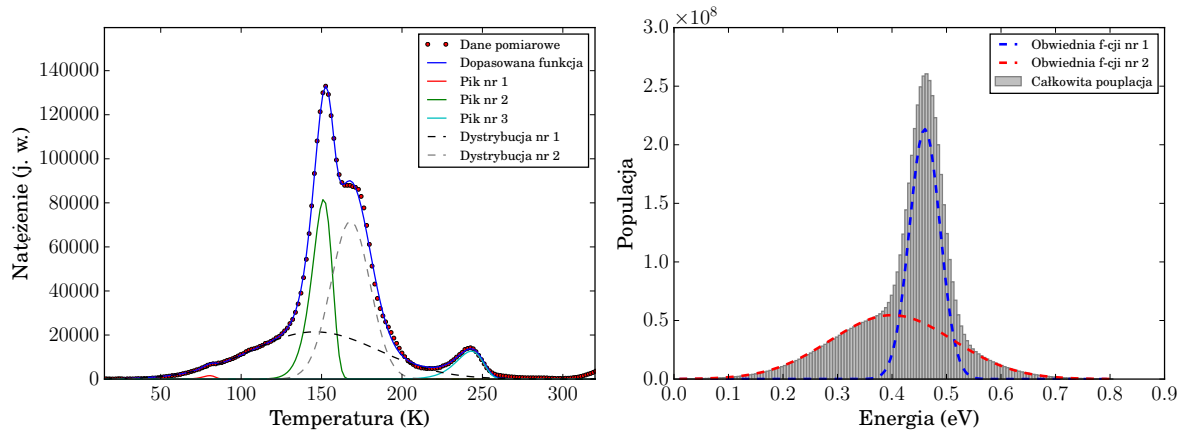
gdzie N jest całkowitą liczbą punktów pochodzących z pomiaru, a P jest liczbą zmiennych w modelu. Im współczynnik $\bar{R}^2$ bliższy jedności, tym lepsza jest jakość dopasowania. Dopasowanie wykonano przy użyciu metody Marquardta-Levenberga [64] przy użyciu funkcji modelującej (7.5) zaimplementowanej w środowisku Python. Współczynnik częstotliwościowy dla rozkładów został ustalony na $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ na podstawie danych literaturowych dla podobnych kryształów [65, 66, 67]. Poniżej zamieszczono wykresy (Rys. 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17 7.18) z dopasowaniem krzywej jarzenia poszczególnych próbek. Dla czytelności i przejrzystości parametry dopasowań zostały zamieszczone w dodatku B. W publikacji [68], której głównym autorem jest autor niniejszej rozprawy pokazane zostały częściowe rezultaty zastosowania powyższej metody oraz uwzględnienia dopasowania rozkładów. W tabeli 7.3. zestawiono wartości współczynnika $\text{ltTL}/(\text{ssRL}+\text{ltTL})$ wyznaczonego dla badanych materiałów w celu oszacowania utraty nośników w pułapkach, i porównano je ze wzrostem natężenia luminescencji spowodowanym wyłączeniem kanału pułapkowania poprzez oświetlenie próbki laserem podczerwonym w trakcie napromieniowywania promieniowaniem rentgenowskim. Rozważania odnośnie wpływu koncentracji itru na parametry scyntylacyjne zostały również zawarte w publikacji [69], której autor niniejszej rozprawy jest współautorem.

Tab. 7.3: Udział pułapek w luminescencji w przebadanych materiałach.

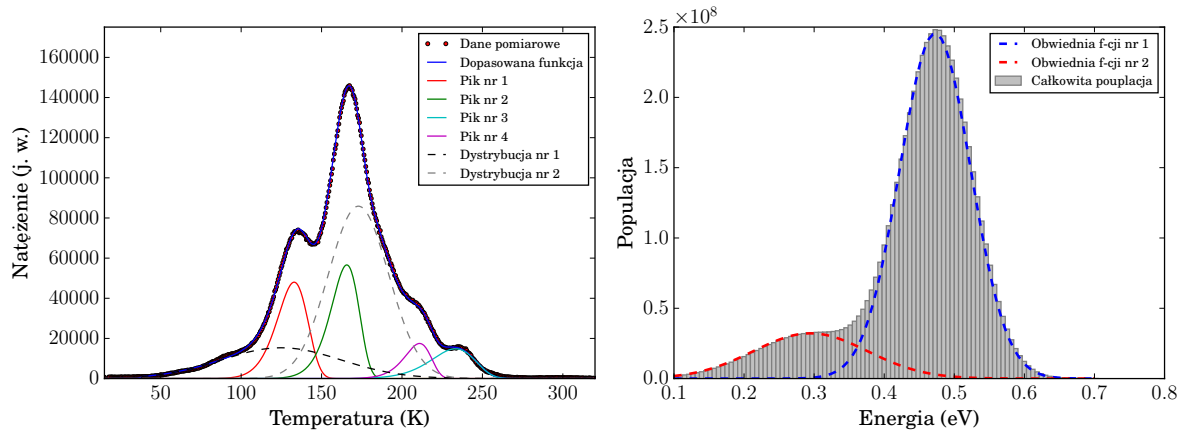
Materiał	$\frac{\text{ltTL}}{\text{ltTL}+\text{ssRL}}$	Wzrost natężenia podczas naświetlenia IR
LuAG:Pr	0.203	37.71%
Lu0.75Y0.25AG:Pr	0.365	37.20%
Lu0.50Y0.50AG:Pr	0.152	23.64%
Lu0.25Y0.75AG:Pr	0.210	33.81%
YAG:Pr	0.285	39.25%
LuAG:Pr,Mo	0.126	–
GAGG:Ce	0.102	–



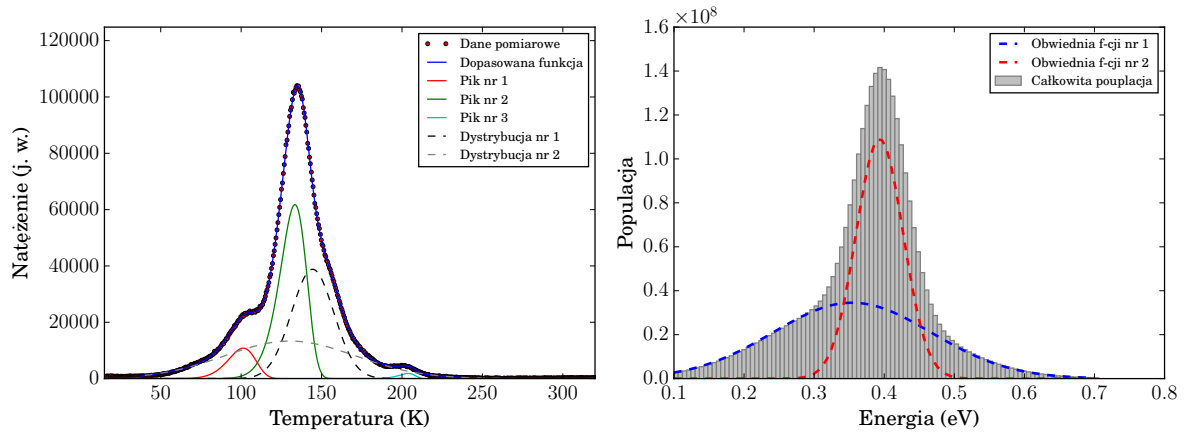
Rys. 7.11: Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla YAG:Pr. FOM: 4.96%, $\bar{R}^2$: 0.99899.



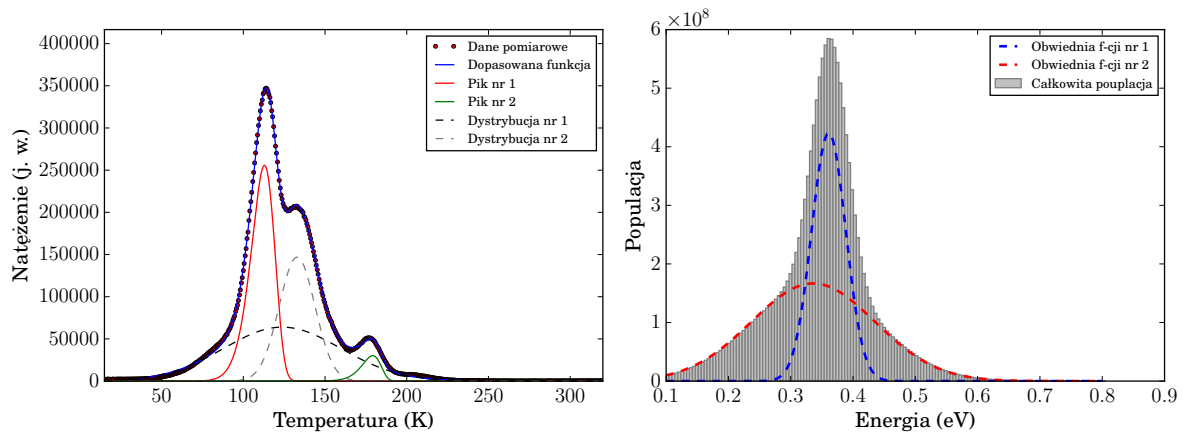
Rys. 7.12: Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla LuAG:Pr. FOM: 4.64 %, $\bar{R}^2$: 0.99921.



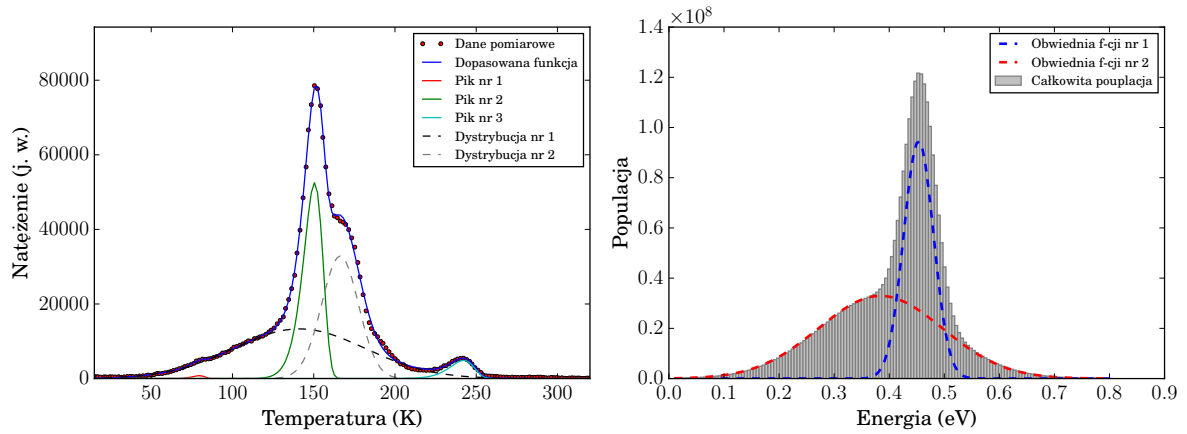
Rys. 7.13: Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla Lu_{0.75}Y_{0.25}AG:Pr. FOM: 1.87 %, $\bar{R}^2$: 0.99991.



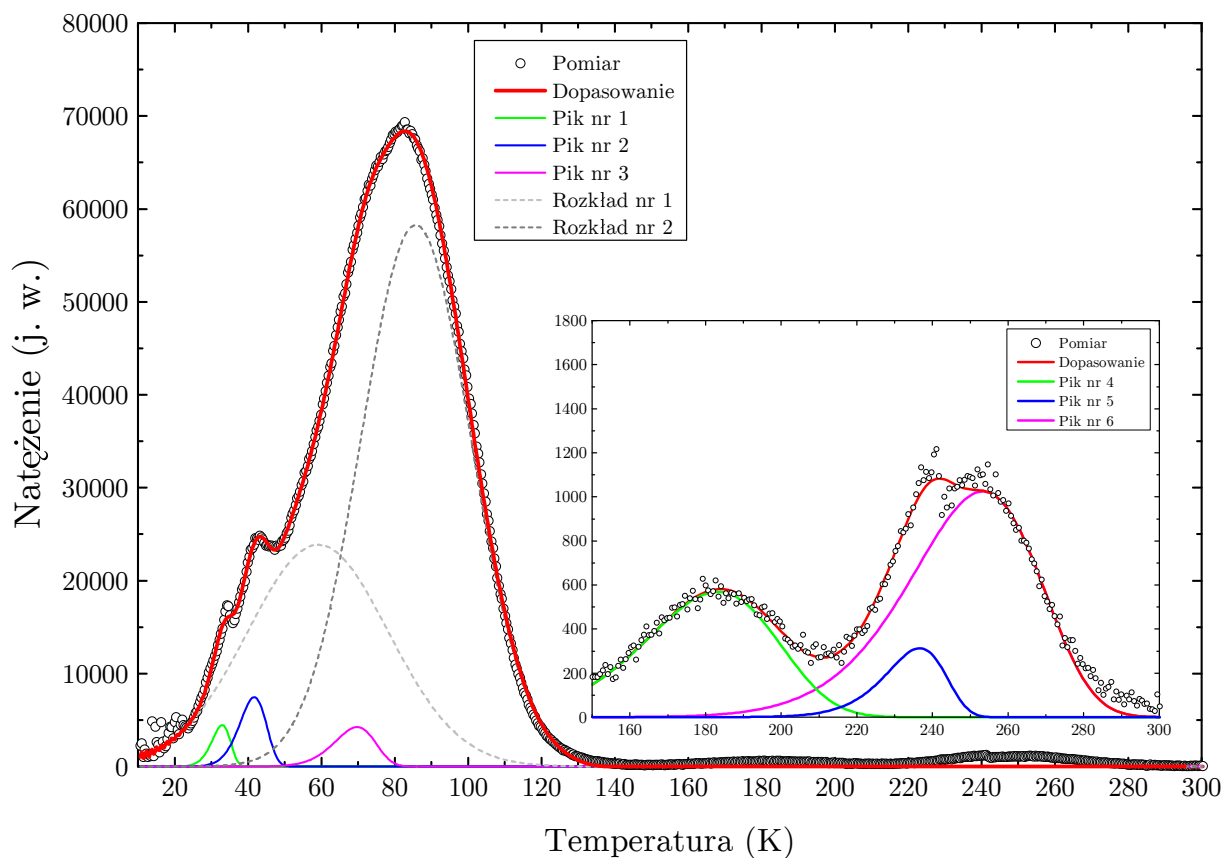
Rys. 7.14: Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$. FOM: 2.11 %, $\bar{R}^2$: 0.99989.



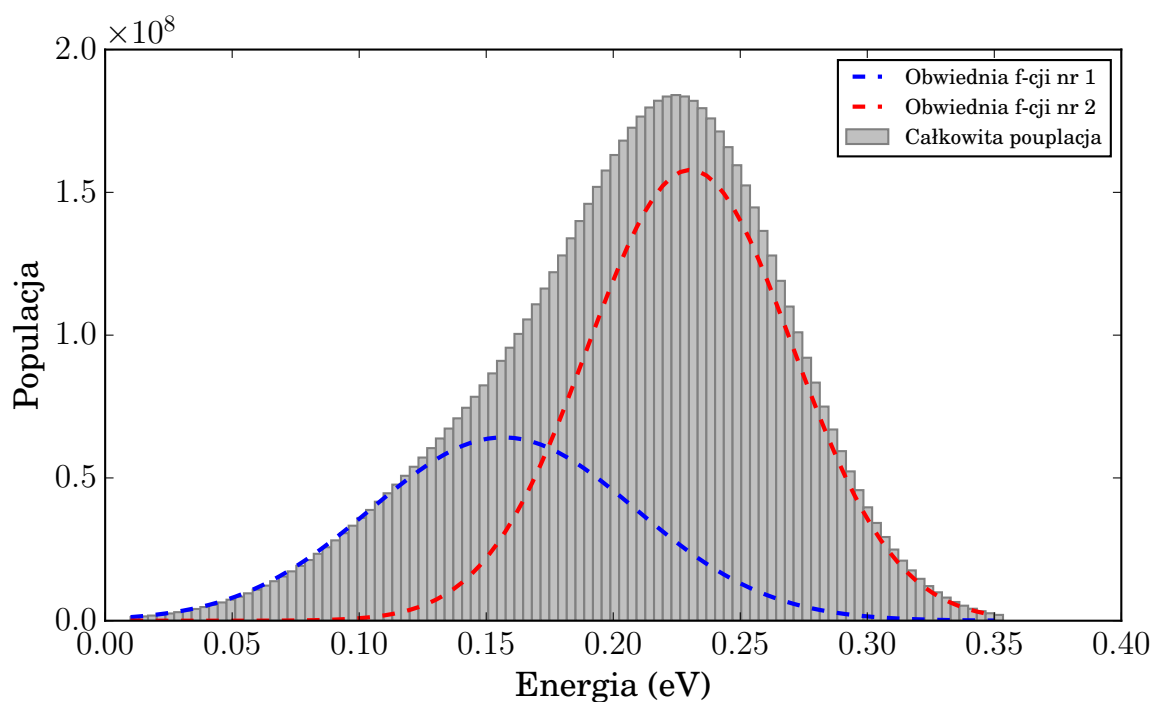
Rys. 7.15: Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$. FOM: 3.57 %, $\bar{R}^2$: 0.99972.



Rys. 7.16: Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla LuAG:Pr,Mo . FOM: 1.94 %, $\bar{R}^2$: 0.99926.



Rys. 7.17: Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla GAGG:Ce. FOM: 2.75 %, $\bar{R}^2$: 0.99985. W ramce: powiększenie obszaru 150-300 K, FOM: 7.75 %, $\bar{R}^2$: 0.99582



Rys. 7.18: Kwaziciągły rozkład dla dopasowania GAGG:Ce.

Zakończenie

Pracę magisterską Autora niniejszej rozprawy, poświęconą optymalizacji parametrów scyntylacyjnych kryształu LuAG:Pr poprzez wygrzewanie próbek materiału w różnych atmosferach zakończono stwierdzeniem, iż jest to dopiero początek drogi ku poprawie własności tego kryształu. Podsumowując rozprawę doktorską można stwierdzić, iż dzięki zastąpieniu części jonów lutetu itrem i śladowymi ilościami molibdenu udało się uzyskać znaczną poprawę parametrów scyntylacyjnych. Wykonane pomiary wskazują, że obie metody sprawdzają się w optymalizacji własności LuAG:Pr, lecz spośród przebadanych materiałów to $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ charakteryzuje się najlepszymi cechami. Wskazuje to na skuteczność metody inżynierii przerwy energetycznej opisanej przez Fasoli'ego [70], która pozwala na zmniejszenie udziału pułapek w transferze energii, czy to poprzez modyfikację przerwy energetycznej w wyniku wprowadzenia koaktywatorów takich jak itr, czy też dzięki intencjonalnym defektom (molibden), które otwierają nowy, szybszy kanał umożliwiający nośnikom ucieczkę z pułapek i dalszy udział w transferze energii.

W pracy kompleksowo zbadano niskotemperaturową termoluminescencję mieszanym materiałów $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AG}:\text{Pr}$ jak i GAGG:Ce. Pozwoliło to na wykluczenie zjawiska tunelowania nośników z pułapek jako procesu tłumaczącego nietypowy kształt krzywych jarzenia i zaproponowano alternatywne wyjaśnienie w postaci rozkładów pułapek. Dzięki tej metodzie udało się uzyskać bardzo dobre odwzorowane krzywych jarzenia, w których skład wchodzi rozkłady pułapek o charakterze gaussowskim. Ponadto badania dwuwiązkowe pokazały silny udział pułapek w procesie wzbudzania materiału, których wyłączenie skutkuje wzrostem stanu ustalonego radioluminescencji. Co więcej możliwe jest selektywne wyłączanie pułapek w trakcie naświetlania, w zależności o długości fali lasera podczerwonego. Dalszym krokiem ku rozwinięciu koncepcji pomiarów dwuwiązkowych byłoby zastosowanie strojonego źródła światła.

Do osiągnięć niekoniecznie poznawczych można zaliczyć rozbudowę i automatyzację stanowiska pomiarowego w laboratorium NLTK, umożliwiającą wykonanie szeregu różnych procedur pomiarowych bez nadzoru użytkownika, a także zaadaptowanie go do

pomiarów dwuwiązkowych, które umożliwią w przyszłości wykonywanie szeregu nowych badań kinetyki procesów zachodzących podczas wzbudzenia materiału. Posiadanie tak nowoczesnego układu umożliwiło nawiązanie współpracy naukowej z ośrodkami takimi jak:

- University of Padova,
- Leibniz Institute for Crystal Growth,
- Al-Farabi Kazakh National University,
- Budker Institute of Nuclear Physics i Nanyang Technological University,

jak również krajowymi:

- Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu,
- Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,
- Instytutem Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej i Instytutem Fizyki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ZUT),

czego wynikiem są kolejne publikacje, w tym 6 z udziałem autora rozprawy [71, 72, 73, 74, 75, 76].

Częściowe rezultaty opisane w rozprawie zostały zaprezentowane również na międzynarodowych konferencjach naukowych:

- 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR), Halle,
- 57th Crystal Clear Collaboration (CCC) Meeting, European Organization for Nuclear Research CERN, Genewa,
- 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWA-SOM), Gdańsk,
- 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL), Wrocław,
- 62nd Crystal Clear Collaboration (CCC) General Meeting, Genewa,
- 13th International Conference on Inorganic Scintillators And Their Applications (SCINT), Berkeley, CA,
- 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWA-SOM), Gdańsk.

Dodatki

Parametry scyntylacyjne kryształów LuYAG:Pr i GAGG:Ce

Tab. A.1: Wartości zdolności rozdzielczej dla LuAG:Pr.

Próbka	ER (%)
W13101	10.91
W13102	8.81
W13103	9.06
W13121	7.16
W13122	6.94
W13123	7.10

Tab. A.2: Wartości wydajności scyntylacji LuAG:Pr.

Próbka LY (phe/MeV)	
W13101	2257
W13102	2496
W13103	2328
W13121	2713
W13122	2902
W13123	2799

Tab. A.3: Najlepsze uzyskane wartości zdolności rozdzielczej dla YAG:Pr.

Próbka	ER (%)
W13001	6.61
W13002	5.99
W13003	6.26
W13021	8.69
W13022	9.78
W13023	9.78

Tab. A.4: Wartości wydajności scyntylacji YAG:Pr.

Próbka	LY (phe/MeV)
W13001	3410
W13002	3739
W13003	3585
W13021	2670
W13022	2852
W13023	2790

Tab. A.5: Wartości zdolności rozdzielczej dla $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$.

Próbka	ER (%)
W13201	5.75
W13202	5.58
W13203	5.63
W13204	5.57
W13205	5.46
W13214	5.59
W13221	6.78
W13222	6.42
W13223	6.34
W13251	5.53
W13252	6.23
W13253	5.45
W13254	6.22
W13255	5.65
W13264	6.06
W13271	6.95
W13272	6.72
W13273	6.39
W132C1	5.87
W132C2	5.94
W132C3	6.36
W132P1	6.53
W132P2	6.03
W132P3	6.65
W132X2	7.54
W132Y2	8.98

Tab. A.6: Wartości wydajności scyntylacji $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$.

Próbka	LY (phe/MeV)
W13201	4473.57
W13202	4513.59
W13203	4485.15
W13204	2419.02
W13205	2503.42
W13214	2447.10
W13221	3362.90
W13222	3917.48
W13223	3680.46
W13251	4379.59
W13252	4397.89
W13253	4462.44
W13254	2271.51
W13255	2384.29
W13264	2205.58
W13271	3366.86
W13272	3539.31
W13273	3444.54
W132C1	5269.51
W132C2	5403.42
W132C3	5298.84
W132P1	5164.92
W132P2	5554.60
W132P3	5574.30
W132X2	4504.28
W132Y2	4413.20

Tab. A.7: Wartości zdolności rozdzielczej dla Lu_{0.50}Y_{0.50}AG:Pr.

Próbka	ER (%)
W13301	6.37
W13302	5.76
W13303	6.21
W13321	7.74
W13322	7.53
W13323	7.12
W13351	6.26
W13352	6.33
W13353	6.27
W13371	8.31
W13372	7.21
W13373	8.95
W133C2	6.19
W133P2	6.73
W134C2	6.86

Tab. A.8: Wartości wydajności scyntylacji Lu_{0.50}Y_{0.50}AG:Pr.

Próbka	LY (phe/MeV)
W13301	3602.25
W13302	3860.57
W13303	3571.55
W13321	2669.69
W13322	2641.20
W13323	2555.05
W13351	4094.00
W13352	4179.26
W13353	4114.43
W13371	2875.02
W13372	3259.58
W13373	2850.85
W133C2	4409.72
W133P2	4524.97
W134C2	4026.28

Tab. A.9: Wartości zdolności rozdzielczej dla Lu_{0.25}Y_{0.75}AG:Pr.

Próbka	ER (%)
W13401	6.61
W13402	6.14
W13403	6.38
W13421	10.26
W13422	14.70
W13423	16.99
W13451	6.00
W13452	5.98
W13453	6.13
W13471	15.78
W13472	15.99
W13473	7.68
W134C2	6.96
W134P2	7.85

Tab. A.10: Wartości wydajności scyntylacji Lu_{0.25}Y_{0.75}AG:Pr.

Próbka	LY (phe/MeV)
W13401	3298.89
W13402	3526.46
W13403	3466.51
W13421	2855.20
W13422	2423.11
W13423	2619.93
W13451	4603.10
W13452	4567.02
W13453	4470.41
W13471	3181.60
W13472	3098.87
W13473	3454.49
W134C2	4010.22
W134P2	4279.29

Tab. A.11: Wartości zdolności rozdzielczej dla LuAG:Pr,Mo.

Próbka	ER (%)
W13501	5.99
W13502	6.83
W13503	6.10
W13521	7.33
W13522	12.67
W13523	7.74
W135C3	7.59
W135P3	7.39
W13601	5.94
W13602	5.98
W13603	5.94
W13621	7.94
W13622	8.97
W13623	9.32
W136C2	6.79
W136P2	8.91
W13701	6.31
W13702	6.14
W13703	6.02
W13721	8.10
W13722	8.57
W13723	8.45
W137C3	6.92
W137P3	7.53
W14001	7.67
W14002	7.45
W14003	7.32
W14004	7.01
W14021	7.62
W14022	7.41
W14023	8.06
W14024	7.58
W14101	15.74
W14102	12.48
W14103	14.60
W14104	10.46
W14121	7.93
W14122	8.77
W14123	8.48
W14124	7.82

Tab. A.12: Wartości wydajności scyntylacji LuAG:Pr,Mo.

Próbka	LY (phe/MeV)
W13501	4631.16
W13502	4415.98
W13503	4596.35
W13521	3020.90
W13522	3047.22
W13523	3360.11
W135C3	1745.81
W135P3	1976.94
W13601	4396.52
W13602	4337.96
W13603	4235.45
W13621	2904.09
W13622	2870.21
W13623	2654.27
W136C2	1742.92
W136P2	1699.20
W13701	3967.85
W13702	4005.00
W13703	4083.97
W13721	2578.89
W13722	2553.02
W13723	2696.30
W137C3	1796.59
W137P3	1719.43
W14001	3035.03
W14002	3043.39
W14003	3029.37
W14004	3102.34
W14021	2445.17
W14022	2723.14
W14023	2599.83
W14024	2535.85
W14101	1841.95
W14102	2340.59
W14103	2031.92
W14104	2285.20
W14121	2234.24
W14122	2354.62
W14123	2432.60
W14124	2360.50

Tab. A.13: Wartości zdolności rozdzielczej dla GAGG:Ce.

Próbka	ER (%)
AY0001	8.77
AY0002	8.25
AY0003	7.71

Tab. A.14: Wartości wydajności scyntylacji GAGG:Ce.

Próbka	LY (phe/MeV)
AY0001	3361
AY0002	3431
AY0003	3501

Wyniki dekonwolucji krzywych jarzenia przebadanych materiałów

Tab. B.1: Parametry dopasowania dla YAG:Pr

Element	n_0	E	σ (eV)	s (s ⁻¹)
Pik nr 1	$2.914 \cdot 10^7$	0.213	–	$1.103 \cdot 10^9$
Pik nr 2	$1.075 \cdot 10^7$	0.365	–	$5.872 \cdot 10^{12}$
Pik nr 3	$5.422 \cdot 10^6$	0.513	–	$8.325 \cdot 10^{13}$
Pik nr 4	$1.339 \cdot 10^7$	0.250	–	$4.600 \cdot 10^7$
Pik nr 5	$8.158 \cdot 10^6$	0.227	–	$4.501 \cdot 10^3$
Dystrybucja nr 1	$5.659 \cdot 10^7$	0.327	0.061	10^{12}
Dystrybucja nr 2	$5.239 \cdot 10^6$	0.474	0.011	10^{12}

Tab. B.2: Parametry dopasowania dla LuAG:Pr

Element	n_0	E	σ (eV)	s (s ⁻¹)
Pik nr 1	$6.434 \cdot 10^4$	0.156	–	$2.242 \cdot 10^8$
Pik nr 2	$9.741 \cdot 10^6$	0.310	–	$4.589 \cdot 10^8$
Pik nr 3	$1.858 \cdot 10^6$	0.635	–	$2.544 \cdot 10^{11}$
Dystrybucja nr 1	$1.061 \cdot 10^7$	0.460	0.020	10^{12}
Dystrybucja nr 2	$1.092 \cdot 10^7$	0.400	0.080	10^{12}

Tab. B.3: Parametry dopasowania dla $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$

Element	n_0	E	σ (eV)	s (s^{-1})
Pik nr 1	$9.355 \cdot 10^6$	0.145	–	$4.324 \cdot 10^3$
Pik nr 2	$9.352 \cdot 10^6$	0.256	–	$8.903 \cdot 10^5$
Pik nr 3	$3.660 \cdot 10^6$	0.341	–	$2.242 \cdot 10^5$
Pik nr 4	$2.949 \cdot 10^6$	0.434	–	$3.665 \cdot 10^8$
Dystrybucja nr 1	$2.206 \cdot 10^7$	0.473	0.036	10^{12}
Dystrybucja nr 2	$4.641 \cdot 10^6$	0.295	0.058	10^{12}

Tab. B.4: Parametry dopasowania dla $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$

Element	n_0	E	σ (eV)	s (s^{-1})
Pik nr 1	$1.690 \cdot 10^6$	0.096	–	$8.900 \cdot 10^2$
Pik nr 2	$9.387 \cdot 10^6$	0.177	–	$7.907 \cdot 10^4$
Pik nr 3	$1.699 \cdot 10^5$	0.724	–	$2.217 \cdot 10^{16}$
Dystrybucja nr 1	$6.921 \cdot 10^6$	0.354	0.080	10^{12}
Dystrybucja nr 2	$6.495 \cdot 10^6$	0.393	0.024	10^{12}

Tab. B.5: Parametry dopasowania dla $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$

Element	n_0	E	σ (eV)	s (s^{-1})
Pik nr 1	$3.396 \cdot 10^7$	0.145	–	$5.545 \cdot 10^4$
Pik nr 2	$3.315 \cdot 10^6$	0.466	–	$3.028 \cdot 10^{11}$
Dystrybucja nr 1	$2.062 \cdot 10^7$	0.361	0.019	10^{12}
Dystrybucja nr 2	$2.936 \cdot 10^7$	0.336	0.070	10^{12}

Tab. B.6: Parametry dopasowania dla LuAG:Pr,Mo

Element	n_0	E	σ (eV)	s (s^{-1})
Pik nr 1	$5.128 \cdot 10^4$	0.142	–	$3.774 \cdot 10^7$
Pik nr 2	$5.587 \cdot 10^6$	0.319	–	$1.106 \cdot 10^9$
Pik nr 3	$6.534 \cdot 10^5$	0.666	–	$1.349 \cdot 10^{12}$
Dystrybucja nr 1	$4.543 \cdot 10^6$	0.453	0.019	10^{12}
Dystrybucja nr 2	$6.580 \cdot 10^6$	0.384	0.080	10^{12}

Tab. B.7: Parametry dopasowania dla GAGG:Ce

Element	n_0	E	σ (eV)	s (s ⁻¹)
Pik nr 1	$2.099 \cdot 10^5$	0.035	–	$9.750 \cdot 10^3$
Pik nr 2	$5.037 \cdot 10^5$	0.038	–	$1.349 \cdot 10^3$
Pik nr 3	$4.401 \cdot 10^5$	0.070	–	$2.471 \cdot 10^3$
Dystrybucja nr 1	$5.953 \cdot 10^6$	0.157	0.037	10^{12}
Dystrybucja nr 2	$1.131 \cdot 10^7$	0.230	0.029	10^{12}
Pik nr 1	$1.893 \cdot 10^5$	0.151	–	$1.014 \cdot 10^2$
Pik nr 2	$4.752 \cdot 10^4$	0.593	–	$7.087 \cdot 10^{10}$
Pik nr 3	$3.293 \cdot 10^5$	0.303	–	$8.023 \cdot 10^3$

Kod źródłowy oprogramowania aparatury

Oprogramowanie sterujące aparaturą zostało napisane w języku Python 2.7 [77]. Wykorzystane są biblioteki:

- `serial` do obsługi urządzeń podłączonych portem szeregowym,
- `time` do kontroli wydarzeń następujących po sobie w czasie,
- `time` do obsługi równoległych wątków przy jednoczesnym pomiarze temperatury i natężenia,
- `pywinauto` umożliwiającą obsługę zdarzeń systemu Windows oraz `PIL` do obróbki graficznej w celu zautomatyzowania oprogramowania generatora promieniowania rentgenowskiego z powodu uzyskania odmowy producenta urządzenia na prośbę udostępnienia instrukcji urządzenia.

Każde z urządzeń zostało zaprogramowane jako osobna klasa w celu umożliwienia łatwiejszego projektowania bardziej skomplikowanych procedur pomiarowych. Dzięki poniższej bibliotece wykonano pomiary spektroskopowe, radioluminescencyjne (w tym w funkcji temperatury), termoluminescencji, zaników luminescencji, pomiary dwuwiązkowe z wykorzystaniem lasera podczerwonego oraz interfejs graficzny obsługi pomiarów.

```
import serial, parallel
import time
import threading
from serial.tools import list_ports
from pywinauto import application
from PIL import ImageGrab

def device_list():
    list = []
```

```
for port in list_ports.comports():
    list.append([port[0], port[1]])
return list

class SpectraHub:
    def __init__(self):
        self.work = True
        self.checkup = ['?ENUM', '?DELAY', '?READOUT', '?ITIME',
                        '?RANGE', '?POLARITY', '?VOLTS', '?HV-REF',
                        '?MAX-VOLTS', 'VER', 'MODEL', 'SERIAL', 'WHO']
        devices = device_list()
        self.isopen = False
        self.id = 'WHO'
        for dev in devices:
            if 'ARC' in dev[1]:
                self.port = int(dev[0][3:])-1
                self.device = serial.Serial(port=self.port, baudrate=9600,
                                             parity=serial.PARITY_NONE,
                                             bytesize=8, stopbits=1,
                                             timeout=5, writeTimeout=5)

                self.isopen = True
                self.hv_off()
                print 'SpectraHub succesfully connected on port: COM',
                      self.port+1

        if not self.isopen:
            print 'SpectraHub not found'

    def close(self):
        if self.isopen:
            self.device.close()
            'Device disconnected!'
            self.isopen = False
        else:
            'Device not connected!'

    def open(self):
        if not self.isopen:
            self.__init__()
        else:
```



```
        print 'Device already connected!'

def command(self, comm, read=True, delay=0.1):
    self.device.write(comm + '\r')
    if read == True:
        msg = self.device.readline()
        output = [msg.strip()]
        while msg.find('ok') == -1:
            msg = self.device.readline()
            output.append(msg.strip())
        return output

def do_checkup(self):
    for comm in self.checkup:
        for elem in self.command(comm):
            print elem

def __str__(self):
    text = self.command(self.id)
    if isinstance(text, list):
        return ' '.join(text[1:-1])[1:]
    else:
        return text

def start(self):
    self.thread = threading.Thread(target=self.run)
    self.work = True
    self.thread.start()

def run(self):
    while self.work:
        self.count = self.read()

def setup(self, itime, hv):
    self.command('{0} ITIME'.format(int(itime)))
    self.command('5 DELAY')
    self.command('{0} VOLTS'.format(int(hv)))

def hv_on(self):
```

```
        self.command('HV-ON')

def hv_off(self):
    self.command('HV-OFF')

def read(self):
    return float(self.command('.READ')[0].split()[1])

class Mono:
    def __init__(self, name='150'):
        devices = device_list()
        self.name = name
        self.checkup = ['?NM', '?NM/MIN', '?GRATING', '?GRATINGS', '?TURRET']
        self.isopen = False
        self.id = 'MODEL'
        for dev in devices:
            if ('Prolific' in dev[1] or 'Instrument' in dev[1]) and
                (not self.isopen):
                try:
                    self.port = int(dev[0][3:])-1
                    self.device = serial.Serial(port=self.port, baudrate=9600,
                                                parity=serial.PARITY_NONE,
                                                bytesize=8, stopbits=1,
                                                timeout=5, writeTimeout=5)
                    msg = ' '.join(self.command('MODEL'))
                    if name in msg:
                        self.isopen = True
                        print 'Monochromator {0} succesfully connected ' \
                              'on port: COM {1}'.format(self, self.port+1)
                        break
                    else:
                        self.close()
                except:
                    print 'Error'
        if not self.isopen:
            print 'Monochromator not found'

    def __str__(self):
        return self.command('MODEL')[0].split('ok')[0]
```

```
def __call__(self, nm):
    self.command('{0:.1f} GOTO'.format(float(nm)))

def gratings(self):
    grat_list = self.command('?GRATINGS')[1:-1]
    grat_list = [item.replace('\xaf', '\x1a') for item in grat_list
                  if 'Not' not in item]
    return grat_list

def grating(self):
    i = int(self.command('?GRATING')[0].split()[-2])
    name = self.gratings()[i-1]
    return i, name

def set_grating(self, no):
    if no is not self.grating()[0]:
        self.command('{} GRATING'.format(no))
    else:
        print 'Already selected'

def close(self):
    if self.isopen:
        self.device.close()
        'Device disconnected!'
        self.isopen = False
    else:
        'Device not connected!'

def open(self):
    if not self.isopen:
        self.__init__(self.name)
    else:
        print 'Device already connected!'

def do_checkup(self):
    for comm in self.checkup:
        for elem in self.command(comm):
            print elem
```

```
def command(self, comm, read=True, delay=0.1):
    self.device.write(comm + '\r')
    if read == True:
        msg = self.device.readline()
        output = [msg.strip()]
        while msg.find('ok') == -1:
            msg = self.device.readline()
            output.append(msg.strip())
        return output

class Lakeshore:
    def __init__(self):
        self.work = True
        self.checkup = ['*IDN?', 'RAMP?', 'RAMPR?', 'RANG?', 'HEAT?',
                        'SETP?', 'SUNI?', 'SCHN?', 'SDAT?']
        devices = device_list()
        self.isopen = False
        self.id = '*IDN?'
        for dev in devices:
            if 'Port kom' in dev[1]:
                self.port = int(dev[0][3:])-1
                self.device = serial.Serial(port=self.port, baudrate=1200,
                                             timeout=2000,
                                             parity=serial.PARITY_ODD,
                                             bytesize=7, stopbits=1,
                                             writeTimeout=5)

                self.isopen = True
                print 'Lakeshore succesfully connected on port: COM',
                      self.port+1
        if not self.isopen:
            print 'Lakeshore not found'

    def command(self, command):
        self.device.write(command+'\r\n')
        time.sleep(0.2)
        if command.find('?') != -1:
            return self.device.readline()
```

```
def do_checkup(self):
    for comm in self.checkup:
        print(self.command(comm).strip())

def __str__(self):
    text = self.command(self.id)
    if isinstance(text, list):
        return ' '.join(text[1:-1])[1:]
    else:
        return text

def heater_off(self):
    self.command('RANG 0')

def start(self):
    self.thread = threading.Thread(target=self.run)
    self.work = True
    self.thread.start()

def read(self):
    return float(self.command('SDAT?')[1:].strip())

def run(self):
    while self.work:
        try:
            self.temp = self.read()
            time.sleep(2.0)
        except:
            time.sleep(0.2)

def set_temp(self, temp):
    self.command('RANG 3;RAMP 0;RAMPR 0.0;SETP {}'.format(float(temp)))

def wait_for_temp(self, temp, record=False):
    self.set_temp(temp)
    self.start()
    time.sleep(10.)
    self.data = []
    self.t0 = time.clock()
```

```
while abs(self.temp - temp) > 1:
    print 'Going to: {0}K, current (C): {1}K.'.format(temp, self.temp)
    if record:
        self.data.append([time.clock() - self.t0, self.temp])
    time.sleep(5)
print 'Temperature reached'
self.work = False
self.thread.join()

def close(self):
    if self.isopen:
        self.device.close()
        'Device disconnected!'
        self.isopen = False
    else:
        'Device not connected!'

def set_ramp(self, rate, temp):
    self.command('RANG 3;RAMP 1;RAMPR {0:.1f};SETP {1:.2f}'.format(rate,
                                                                    temp))

class XRay:
    def __init__(self):
        self.shutter = 'AfxOleControl424'
        self.xray = 'AfxOleControl423'
        self.water = 'AfxOleControl422'
        self.safety = 'AfxOleControl421'
        self.volts = 0
        self.amps = 0

        self.app = application.Application()
        try:
            self.app.connect_(title_re = 'Generator*')
            self.isopen = True
            print 'Generator app sucesfully handled'
        except:
            try:
                print 'Application not launched — launching...'
                self.app.start_(r"C:\Inel\Exe\XRG3000D.exe")
```

```

        self.app.connect_(class_name = 'TMessageForm')
        self.app.TMessageForm.Ok.Click()
        time.sleep(4)
        self.app.connect_(class_name = 'TSummaryForm')
        self.app.TSummaryForm.Ok.Click()
        time.sleep(4)
        self.app.connect_(title_re = 'Generator*')
        time.sleep(1)
        self.isopen = True
    except:
        print 'Could not start generator'
        self.isopen = False
time.sleep(3)
self.check_status()

def get_coords(self, item):
    rectangle = str(self.app['TGeneratorForm'][item].Rectangle())
    return [int(pix.strip()[1:]) for pix in rectangle[1:-1].split(',')]

def check_status(self):
    if self.isopen:
        self.app.GeneratorForm.SetFocus()

        coords = self.get_coords(self.shutter)
        img = ImageGrab.grab(coords)
        self.shutter_open = img.getextrema()[0][0] == 145

        coords = self.get_coords(self.xray)
        img = ImageGrab.grab(coords)
        self.xray_open = img.getextrema()[0][0] == 159

        coords = self.get_coords(self.water)
        coords[1] = coords[1] + 15
        img = ImageGrab.grab(coords)
        self.water_ok = img.getextrema()[0][0] == 59

        coords = self.get_coords(self.safety)
        coords[1] = coords[1] + 15
        img = ImageGrab.grab(coords)

```

```
self.safety_ok = img.getextrema()[0][0] == 59

def __str__(self):
    if self.isopen:
        try:
            if self.xray_open:
                self.get_settings()
            self.check_status()
            voltage = 'Voltage set to: {} kV'.format(self.volts)
            current = 'Current set to: {} mA'.format(self.amps)
            shutter = 'Shutter status: ' + ('Open' if self.shutter_open
                                           else 'Closed')
            xray = 'X-ray status: ' + ('Open' if self.xray_open
                                       else 'Closed')
            water = 'Water status: ' + ('Ok' if self.water_ok
                                        else 'Unsafe — check cooler')
            safety = 'Safety status: ' + ('Ok' if self.safety_ok
                                         else 'General error — user attention required')
            return '\n'.join([shutter, xray, water,
                             safety, voltage, current])
        except:
            return 'Generator is busy'

def get_settings(self):
    if self.isopen:
        self.app.TGeneratorForm.TChart1.Click()
        self.volts = int(self.app.TSetpointForm.TNumbersEdit2.Texts()[0])
        self.amps = int(self.app.TSetpointForm.TNumbersEdit1.Texts()[0])
        self.app.TSetpointForm.Cancel.Click()

def set(self, volts, amps):
    if self.isopen:
        self.app.TGeneratorForm.TChart1.Click()
        self.app.TSetpointForm.TNumbersEdit2.TypeKeys('{DELETE}' + \
                                                         str(volts))
        self.app.TSetpointForm.TNumbersEdit1.TypeKeys('{DELETE}' + \
                                                         str(amps))
        self.app.TSetpointForm.Ok.Click()
        self.volts = volts
```



```
        self.amps = amps

def open_shutter(self):
    if not self.shutter_open:
        self.app.TGeneratorForm[self.shutter].Click()
        self.shutter_open = True

def close_shutter(self):
    if self.shutter_open:
        self.app.TGeneratorForm[self.shutter].Click()
        self.shutter_open = False

def open_xray(self):
    if not self.xray_open:
        self.app.TGeneratorForm[self.xray].Click()
        self.xray_open = True

def toggle_shutter(self):
    self.close_shutter() if self.shutter_open else self.open_shutter()

def procedure(self, t0, t_list):
    self.t0 = t0
    self.t_list = t_list
    self.thread = threading.Thread(target=self.run)
    self.thread.start()

def run(self):
    for times in self.t_list:
        while time.clock() - self.t0 < times[0]: time.sleep(0.1)
        self.open_shutter()
        print('X is open at {0:.4f}'.format(time.clock() - self.t0))
        while time.clock() - self.t0 < times[1]: time.sleep(0.1)
        self.close_shutter()
        print('X-ray is closed at {0:.4f}'.format(time.clock() - self.t0))

def condition(self, long_con=True):
    for HV in [30, 40, 45, 50, 55, 60]:
        self.set(HV, 10)
        minutes = 4 if long_con else 1
```

```
        time.sleep(minutes*60)

class IRlaser:
    '''To allow pyparallel to access the port resource in windows
    a running service giveio is required to do that:
    http://sourceforge.net/projects/pyserial/files/pyparallel/
    giveio/giveio_setup.exe/download'''
    def __init__(self):
        self.p = parallel.Parallel()
        self.off()
        self.open = False

    def on(self):
        ''' Uses pin 1 on LPT port to send TTL on signal to laser'''
        self.p.setDataStrobe(1)
        self.open = True

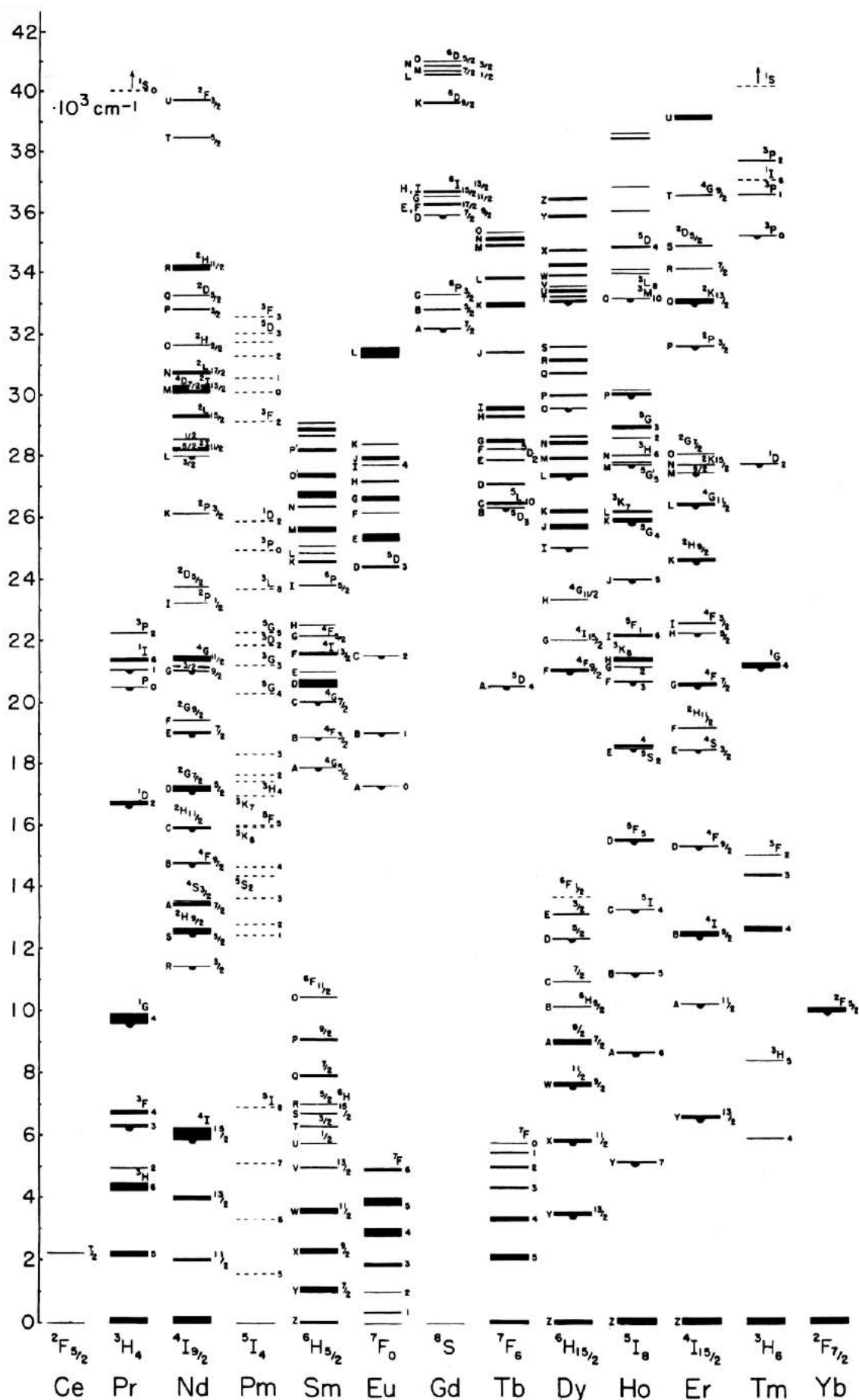
    def off(self):
        ''' Uses pin 1 on LPT port to send TTL off signal to laser'''
        self.p.setDataStrobe(0)
        self.open = False

    def procedure(self, t0, t_list):
        self.t0 = t0
        self.t_list = t_list
        self.thread = threading.Thread(target=self.run)
        self.thread.start()

    def run(self):
        for times in self.t_list:
            while (time.clock() - self.t0) < times[0]:
                time.sleep(0.1)
            self.on()
            print('Laser is on at {0:.4f}'.format(time.clock() - self.t0))
            while time.clock() - self.t0 < times[1]:
                time.sleep(0.1)
            self.off()
```

DODATEK D

Diagram Dieke'a



Rys. D.1: Położenia poziomów energetycznych trójdomatnich jonów ziem rzadkich [32].

Bibliografia

- [1] James E. Martin. *Physics for radiation protection: a handbook*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2006.
- [2] Piotr A. Rodnyi. *Physical processes in inorganic scintillators*. CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [3] James E. Turner. *Atoms, Radiation, and Radiation Protection*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [4] Paul Lecoq, Alexander Annenkov, Alexander Gekht, Mikhail Korzhik i Christian Pedrini. *Inorganic scintillators for detector systems*. Springer, Berlin; London, 2006.
- [5] R. Hofstadter. Alkali Halide Scintillation Counters. *Physical Review*, 74(1):100–101, 1948.
- [6] Stephen E. Derenzo. Scintillation properties, <http://scintillator.lbl.gov/>, 2015 (dostęp 29 października 2015).
- [7] C. W. E. van Eijk. Scintillator-Based Detectors. W *Comprehensive Biomedical Physics*, strony 249–270. Elsevier, 2014.
- [8] A. Lempicki i A. J. Wojtowicz. Fundamental limitations of scintillators. *Journal of Luminescence*, 60–61:942–947, 1994.
- [9] D. J. Robbins. On Predicting the Maximum Efficiency of Phosphor Systems Excited by Ionizing Radiation. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(12):2694–2702, 1980.
- [10] Brian Henderson i G. Frank Imbusch. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Number 44 w Monographs on the physics and chemistry of materials. Clarendon Press, Oxford, 2010.
- [11] D. Engelkemeir. Nonlinear response of NaI(Tl) to photons. *Review of Scientific Instruments*, 27(8):589–591, 1956.

- [12] J. D. Valentine, B. D. Rooney i J. Li. The light yield nonproportionality component of scintillator energy resolution. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 45(3):512–517, 1998.
- [13] P. Dorenbos, J. T. M. de Haas i C. W. E. van Eijk. Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 42(6):2190–2202, 1995.
- [14] J. B. Birks, D.W. Fry, L. Costrell i K. Kandiah. *The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation*. 1964.
- [15] Glenn F. Knoll. *Radiation detection and measurement*. John Wiley, Hoboken, N.J, 4 edycja, 2010.
- [16] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 8 edycja, 2005.
- [17] Robert S. Knox. *Theory of excitons*. Academic Press, 1963.
- [18] R. T. Williams i K. S. Song. The self-trapped exciton. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(7):679–716, 1990.
- [19] D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, 1953.
- [20] P. Dorenbos. Scintillation mechanisms in Ce^{3+} doped halide scintillators. *Physica Status Solidi (A)*, 202(2):195–200, 2005.
- [21] A. J. Wojtowicz, A. Lempicki, D. Wisniewski, M. Balcerzyk i C. Brecher. The carrier capture and recombination processes in Ln^{3+} -activated scintillators. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 43(3):2168–2173, 1996.
- [22] Y. Sakai, M. Kawahigashi, T. Minami, T. Inoue i S. Hirayama. Deconvolution of non-exponential emission decays arising from reabsorption of emitted light. *Journal of Luminescence*, 42(6):317–324, 1989.
- [23] A. J. Wojtowicz, E. Berman i A. Lempicki. Stoichiometric cerium compounds as scintillators, II. $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$. *IEEE transactions on nuclear science*, 39(5):1542–1548, 1992.
- [24] J. T. Randall i M. H. F. Wilkins. Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 184(999):365–389, 1945.

- [25] Nevill F. Mott i Ronald Wilfried Gurney. *Electronic Processes in ionic crystals*. Dover Publications Inc., 2 edycja, 1964.
- [26] G. F. J. Garlick i A. F. Gibson. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, 60(6):574–590, 1948.
- [27] C. E. May i J. A. Partridge. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *The Journal of Chemical Physics*, 40(5):1401–1409, 1964.
- [28] R. Chen. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific, Singapore; River Edge, N.J, 1997.
- [29] Brian G. Wybourne. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. Interscience Publishers, New York, 1965.
- [30] H. M. Crosswhite i H. Crosswhite. Parametric model for f -shell configurations. I. The effective-operator Hamiltonian. *Journal of the Optical Society of America B*, 1(2):246–254, 1984.
- [31] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak i R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *The Journal of Chemical Physics*, 90(7):3443–3457, 1989.
- [32] G. H. Dieke i H. M. Crosswhite. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied Optics*, 2(7):675–686, 1963.
- [33] J. García Solé, L. E. Bausá i D. Jaqué. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. J. Wiley, 2005.
- [34] George Blasse i B. C Grabmaier. *Luminescent materials*. Springer, Berlin; Heidelberg, 1994.
- [35] G. Blasse i A. Bril. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Ce}^{3+}$. *Applied Physics Letters*, 11(2):53–55, 1967.
- [36] P. Dorenbos, R. Visser, C. W. E. van Eijk, R. W. Hollander i H. W. den Hartog. X-ray and gamma ray luminescence of Ce^{3+} doped BaF_2 crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 310(1):236–239, 1991.
- [37] L. R. Elias, Wm. S. Heaps i W. M. Yen. Excitation of uv fluorescence in LaF_3 doped with trivalent cerium and praseodymium. *Physical Review B*, 8(11):4989–4995, 1973.

- [38] P. Dorenbos. The transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. *Journal of Luminescence*, 91(1):91–106, 2000.
- [39] G. Menzer. Die kristallstruktur der granate. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 69(1):300–396, 1929.
- [40] H. S. Yoder i M. L. Keith. Complete substitution of aluminum for silicon: the system $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. *American Mineralogist*, 36(7):519–533, 1951.
- [41] J. E. Geusic, H. M. Marcos i L. G. Van Uitert. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets. *Applied Physics Letters*, 4(10):182–184, 1964.
- [42] M. Moszyński, T. Ludziejewski, D. Wolski, W. Klamra i L. O. Norlin. Properties of the YAG:Ce scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 345(3):461–467, 1994.
- [43] A. V. Chichagov. Crystallographic and crystallochemical database for minerals and their structural analogues, <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>, 2016 (dostęp 31 marca 2016).
- [44] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves i G. A. Kourouklis. Lattice Dynamical Properties of the Rare Earth Aluminum Garnets ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). *Physica Status Solidi (b)*, 233(1):134–150, 2002.
- [45] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal i M. Nikl. Composition engineering in cerium-doped $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ Single-Crystal Scintillators. *Crystal Growth & Design*, 11(10):4484–4490, 2011.
- [46] C. W. E. Van Eijk, P. Dorenbos i R. Visser. Nd^{3+} and Pr^{3+} doped inorganic scintillators. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 41(4):738–741, 1994.
- [47] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, K. Kamada i T. Fukuda. Scintillation characteristics of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 292(2):239–242, 2006.
- [48] W. Drozdowski, P. Dorenbos, J. T. M. de Haas, R. Drozdowska, A. Owens, K. Kamada, K. Tsutsumi, Y. Usuki, T. Yanagida i A. Yoshikawa. Scintillation Properties of Praseodymium Activated $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Single Crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 55(4):2420–2424, 2008.

- [49] J. T. M. de Haas, P. Dorenbos i C. W. E. van Eijk. Measuring the absolute light yield of scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 537(1–2):97–100, 2005.
- [50] N. R. J. Poolton, A. J. J. Bos, J. Wallinga, J. T. M. de Haas, P. Dorenbos, L. de Vries, R. H. Kars, G. O. Jones i W. Drozdowski. Non-resonant X-ray/laser interaction spectroscopy as a method for assessing charge competition, trapping and luminescence efficiency in wide band-gap materials. *Journal of Luminescence*, 130(8):1404–1414, 2010.
- [51] W. Drozdowski, P. Dorenbos, R. Drozdowska, A. J. J. Bos, N. R. J. Poolton, M. Tonelli i M. Alshourbagy. Effect of Electron Traps on Scintillation of Praseodymium Activated $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 56(1):320–327, 2009.
- [52] G. Zimmerer. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation. *Radiation Measurements*, 42(4):859–864, 2007.
- [53] A. J. Wojtowicz, J. Glodo, W. Drozdowski i K. R. Przegietka. Electron traps and scintillation mechanism in $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ and $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$ scintillators. *Journal of Luminescence*, 79(4):275–291, 1998.
- [54] W. Drozdowski, K. Brylew, A. J. Wojtowicz, J. Kisielewski, M. Swirkowicz, T. Lukaszewicz, J. T. M. de Haas i P. Dorenbos. 33000 photons per MeV from mixed $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Pr}$ scintillator crystals. *Optical Materials Express*, 4(6):1207–1212, 2014.
- [55] L. Swiderski, M. Moszynski, A. Nassalski, A. Syntfeld-Kazuch, T. Szczesniak, K. Kamada, K. Tsutsumi, Y. Usuki, T. Yanagida, A. Yoshikawa, W. Chewpraditkul i M. Pomorski. Scintillation properties of praseodymium doped LuAG scintillator compared to cerium doped LuAG, LSO and LaBr_3 . *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 56(4):2499–2505, 2009.
- [56] M. Nikl, H. Ogino, A. Krasnikov, A. Beitlerova, A. Yoshikawa i T. Fukuda. Photo- and radioluminescence of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal. *Physica Status Solidi (a)*, 202(1):R4–R6, 2005.
- [57] W. Drozdowski, K. Brylew, M. E. Witkowski, A. J. Wojtowicz, P. Solarz, K. Kamada i A. Yoshikawa. Studies of light yield as a function of temperature and low temperature thermoluminescence of $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{:Ce}$ scintillator crystals. *Optical Materials*, 36(10):1665–1669, 2014.

- [58] A. Vedda, M. Martini, F. Meinardi, J. Chval, M. Dusek, J. A. Mares, E. Miho-kova i M. Nikl. Tunneling process in thermally stimulated luminescence of mixed $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3\text{:Ce}$ crystals. *Physical Review B*, 61(12):8081, 2000.
- [59] A. Dobrowolska, A. J. J. Bos i P. Dorenbos. Electron tunnelling phenomena in $\text{YPO}_4\text{:Ce,Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Er, Ho, Nd, Dy}$). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(33):335301, 2014.
- [60] S. W. S. McKeever. On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks. *Physica Status Solidi (a)*, 62(1):331–340, 1980.
- [61] W. L. Medlin. Decay of phosphorescence from a distribution of trapping levels. *Physical Review*, 123(2):502–509, 1961.
- [62] W. L. Paterson. Computation of the exponential trap population integral of glow curve theory. *Journal of Computational Physics*, 7(1):187–190, 1971.
- [63] A. J. J. Bos, T. M. Pisters, J. M. Gómez Ros i A. Delgado. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II. Measured glow curves. *Radiation Protection Dosimetry*, 51(4):257–264, 1994.
- [64] K. Madsen, H. B. Nielsen i O. Tingleff. Methods for non-linear least squares problems, 2004.
- [65] A. J. Wojtowicz, J. Glodo, A. Lempicki i C. Brecher. Recombination and scintillation processes in $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(37):8401–8415, 1998.
- [66] E. Zych, C. Brecher i J. Glodo. Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(8):1947–1958, 2000.
- [67] A. Lempicki i J. Glodo. Ce-doped scintillators: LSO and LuAP. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 416(2):333–344, 1998.
- [68] K. Brylew, W. Drozdowski, A. J. Wojtowicz, K. Kamada i A. Yoshikawa. Studies of low temperature thermoluminescence of GAGG:Ce and LuAG:Pr scintillator crystals using the $t_{\text{max}}-t_{\text{stop}}$ method. *Journal of Luminescence*, 154:452–457, 2014.
- [69] W. Drozdowski, K. Brylew, M. E. Witkowski, A. Drewniak, Z. Masewicz, A. J. Wojtowicz, J. Kisielewski i M. Swirkowicz. Effect of Lu-to-Y ratio and Mo coactivation on scintillation properties of LuYAG:Pr and LuAG:Pr,Mo crystals. *Optical Materials*, 59:107–114, 2016.

- [70] M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B. P. Uberuaga, D. A. Andersson, K. J. McClellan i C. R. Stanek. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping. *Physical Review B*, 84(8):081102, 2011.
- [71] W. Drozdowski, M. E. Witkowski, K. Brylew, W. Lachmanski, M. Makowski, A. J. Wojtowicz, S. Turczynski, D. A. Pawlak i M. Malinowski. A preliminary assessment of $\text{Lu}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_9\text{:Pr}$ (LuYAM:Pr) as a potential scintillator. *Radiation Measurements*, 93:41–45, 2016.
- [72] Z. Kowalski, S. M. Kaczmarek, K. Brylew i W. Drozdowski. Radioluminescence as a function of temperature and low temperature thermoluminescence of $\text{BaY}_2\text{F}_8\text{:Ce}$ and $\text{BaY}_2\text{F}_8\text{:Nd}$ crystals. *Optical Materials*, 59:145–149.
- [73] K. Fiaczyk, A. J. Wojtowicz, W. Drozdowski, K. Brylew i E. Zych. Thermoluminescent properties of $\text{HfO}_2\text{:Ti}$ after exposure to X-rays. *Radiation Measurements*, 90:140–144, 2016.
- [74] W. Drozdowski, K. Brylew, M. Malinowski i S. Turczynski. Scintillation properties of μPD -grown $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{:Pr}$ (YAM:Pr) crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 632:816–821, 2015.
- [75] W. Drozdowski, S. M. Kaczmarek, Z. Kowalski, K. Brylew, M. E. Witkowski i A. J. Wojtowicz. Effect of doping with cobalt on radioluminescence and low temperature thermoluminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals. *Radiation Measurements*, 70:29–33, 2014.
- [76] W. Drozdowski, K. Brylew, S. M. Kaczmarek, Danuta Piwowska, Yosuke Nakai, Taiju Tsuboi i Wei Huang. Studies on shallow traps in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Eu,Mn}$. *Radiation Measurements*, 63:26–31, 2014.
- [77] G. van Rossum. Python language reference, version 2.7, <http://www.python.org>, 2016.

Spis rysunków

2.1	Zmiana strumienia po przejściu przez tarczę o grubości x zawierającą N atomów.	7
2.2	Schemat układu pomiarowego do obserwacji rozrzutu zasięgu (a) i typowa uzyskiwana zależność (b)[1].	8
2.3	Droga jonizacji cząsteczki β^- oraz powiększony fragment pokazujący ślady delta; b) Schemat powstawania promieniowania hamowania [1].	10
2.4	Udział efektu fotoelektrycznego, zjawiska Comptona i kreacji pary w osłabianiu wiązki fotonów w funkcji energii [1].	12
2.5	a) Efekt fotoelektryczny; b) rozpraszanie Comptona; c) kreacja pary; d) fotodezintegracja.	13
2.6	Ogólny schemat relaksacji elektronowych w izolatorze o dwóch kanałach relaksacji. Na rysunku: e to elektrony, h dziury, ph fonony, $h\nu$ fotony, V_K oznacza samospuławkowane dziury, a c_I^n to centra jonowe o ładunku n [4].	16
2.7	Schemat poziomów i pasm energetycznych oraz odpowiadających im przejść w kryształach jonowych [2].	17
2.8	Historia rozwoju w dziedzinie badań nad nowymi materiałami scyntylacyjnymi [7].	18
2.9	Licznik scyntylacyjny. Diagram przedstawia schematyczną kolejność procesów [14].	24
2.10	Schematyczne widma wysokości impulsu, w sytuacjach, gdy a) w materiale zachodzi tylko efekt fotoelektryczny, b) rozpraszanie Comptona [15].	25
2.11	Procesy zachodzące w a) scyntylatorze i b) osłonie przykrywającej scyntylator [15].	26
2.12	Schemat widma wysokości impulsu uwzględniającego większość procesów zachodzących w scyntylatorze i jego otoczeniu [15].	27

3.1	Skrajne przypadki ekscytonów o małym (a) i dużym (b) promieniu. W obu przypadkach para przemieszcza się w kryształach jako całość. Opis obu przypadków jest jednak różny ponieważ elektron w ekscytonie Frenkla jest czuły zarówno na potencjał dziury jak i lokalny potencjał sieci krystalicznej. Natomiast ekscyton Wannier’a-Motte’a odczuwa uśredniony potencjał sieci krystalicznej [17].	29
3.2	Migracja STE w procesie transferu energii [20].	30
3.3	Etapy procesu rekombinacji z udziałem centrum pułapkującego. 1) Elektrony mogą być termicznie wyzwolane z pułapek do pasma przewodnictwa. 2) Istnieje szansa, iż elektrony ponownie zostaną spułapkowane. 3) Spułapkowanie i rekombinacja z dziurą na dodatnio zjonizowanym aktywatorze [24].	33
3.4	Wpływ wartości a) głębokości pułapki E , b) czynnika częstotliwościowego s i c) i początkowej liczby obsadzonych pułapek n_0 na kształt krzywej jarzenia. Dla wszystkich krzywych przyjęto prędkość grzania $\beta = 0.15$ K/s.	35
3.5	Przykładowe krzywe jarzenia przy założeniu gaussowskiego rozkładu pułapek a) i d), eksponencjalnego b) i e) oraz liniowego c) i f). Krzywe jarzenia wykreślono przy założeniu stałego współczynnika częstotliwościowego $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ oraz szybkości grzania $\beta = 0.15$ K/s	36
4.1	Względne położenie środków konfiguracji $4f^n$, $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$, $4f^{n-1}6p$ i $4f^{n-1}6d$ trójdodatnich jonów ziem rzadkich [32].	40
4.2	Położenie jonów liganów B (czarne kropki) względem centralnego jonu A umieszczonego w środku (biała kropka): a) oktaedryczne, b) tetraedryczne, c) kubiczne.	41
4.3	Schemat położenia poziomów elektronu d^1 w wyniku rozszczepienia polami o symetriach: a) oktaedrycznej, b) tetraedrycznej, c) kubicznej.	42
4.4	Uproszczony schemat położenia poziomów jonu Ce^{3+} . Z lewej strony rysunku przedstawiono położenia poziomów bez uwzględnienia jakichkolwiek oddziaływań. Po prawej stronie oddziaływanie spin-orbita (SO) rozszczepia poziom $4f$ na dwie składowe, a poziom $5d$ rozszczepiony jest na pięć składowych w wyniku oddziaływania pola krystalicznego (Δ) [34].	43
4.5	Położenie poziomów energetycznych konfiguracji $4f$ jonu Pr^{3+} w kryształach LaCl_3 [32].	45
4.6	Możliwe położenie poziomów konfiguracji $4f^15d^1$ względem pasma przewodnictwa.	45
4.7	Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ na podstawie danych krystalograficznych [43].	46

5.1	Schematyczna konfiguracja układu pomiarowego do rejestracji widm wysokości impulsu.	51
5.2	Wydażność kwantowa i czułość katody fotopowielacza <i>Hamamatsu</i> R2059 .	51
5.3	Schematyczna konfiguracja układu pomiarowego do pomiaru termoluminescencji i radioluminescencji w laboratorium Pracowni Inżynierii Luminescencji.	52
5.4	Porównanie wydażności siatki holograficznej i rozjaśnionej na 500 nm. . . .	53
5.5	Interfejs programu do przeprowadzania pomiaru radioluminescencji i termoluminescencji.	54
5.6	Przebieg pomiaru niskotemperaturowej termoluminescencji. Na lewym rysunku przedstawiono krzywą grzania, zaś na prawym obserwowane natężenie termoluminescencji. Obszar A wskazuje pomiar tła, B – naświetlanie próbki, C – rejestracja poświaty, D – podgrzewanie próbki i obserwacja luminescencji.	54
5.7	Schematyczna konfiguracja układu pomiarowego do pomiarów dwuwiażkowych w laboratorium PIL.	55
5.8	Schemat procesów pułapkowania często występujących w materiałach o szerokiej przerwie energetycznej oraz sposoby ich badania [50].	56
5.9	Różne konfiguracje naświetlania próbki przy pomocy lasera podczerwonego i promieniowania jonizującego: a) laser IR włączony od początku pomiaru, b) laser uruchomiony w trakcie naświetlania prom. rentgenowskim, c) laser IR uruchomiony na sam koniec naświetlania.	57
5.10	Widmo wzbudzenia salicylanu sodowego (a) i konfiguracja bramek czasowych (b).	59
5.11	Stanowisko SUPERLUMI. Na obrazku widoczny jest główny monochromator, komora próbek i choppera, monochromator ARC, zwierciadła M1, M2, M3, pompa turbomolekularna (TMP) i jonowa (IGP) oraz fotopowielacz (PM)[52].	60
5.12	Schemat stanowiska do pomiarów spektroskopowych.	61
6.1	Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr (próbka W13101, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	62
6.2	Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr (próbka W13123, płytka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	63
6.3	Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu LuAG:Pr (próbka W13122, płytka) w funkcji temperatury.	63

6.4	Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji LuAG:Pr w funkcji temperatury (próbka W13122, płytka).	64
6.5	Pomiar natężenia luminescencji LuAG:Pr (próbka W13122) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W ramce podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty. . . .	64
6.6	Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia LuAG:Pr (próbka W13122) po odjęciu tła.	65
6.7	Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla LuAG:Pr (próbka W13122). . . .	65
6.8	a) Ewolucja luminescencji próbki LuAG:Pr w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 260 s).	66
6.9	Widmo wysokości impulsu Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr (próbka W13202, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	66
6.10	Widmo wysokości impulsu Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr (próbka W13222, płytka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	67
6.11	Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr (próbka W13273, płytka) w funkcji temperatury.	67
6.12	Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr w funkcji temperatury (próbka W13273, płytka).	68
6.13	Pomiar natężenia luminescencji Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr (próbka W13273) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania(>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W ramce podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty. . . .	68
6.14	Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr (próbka W13122) po odjęciu tła.	69
6.15	Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla Lu _{0.75} Y _{0.25} AG (próbka W13273.)	69

6.16 a) Ewolucja luminescencji próbki $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 260 s).	69
6.17 Widmo wysokości impulsu $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13302, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	70
6.18 Widmo wysokości impulsu $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321, płytką) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	70
6.19 Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321, płytką) w funkcji temperatury.	71
6.20 Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ w funkcji temperatury (próbka W13321, płytką).	72
6.21 Pomiar natężenia luminescencji $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.	72
6.22 Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321) po odjęciu tła.	73
6.23 Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ (próbka W13321).	73
6.24 a) Ewolucja luminescencji próbki $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$ w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 450 s).	73
6.25 Widmo wysokości impulsu $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13402, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	74
6.26 Widmo wysokości impulsu $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13421, płytką) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	74
6.27 Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13422, płytką) w funkcji temperatury.	75

6.28	Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ w funkcji temperatury (próbka W13422, płytka).	75
6.29	Pomiar natężenia luminescencji próbki W13422 w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania(>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.	76
6.30	Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13422) po odjęciu tła.	76
6.31	Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ (próbka W13422).	77
6.32	a) Ewolucja luminescencji próbki $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$ w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 450 s).	77
6.33	Widmo wysokości impulsu YAG:Pr (próbka W13002, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	78
6.34	Widmo wysokości impulsu YAG:Pr (próbka W13022, płytka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	78
6.35	Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu YAG:Pr (próbka W13023, płytka) w funkcji temperatury.	79
6.36	Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji YAG:Pr w funkcji temperatury (próbka W13023, płytka).	79
6.37	Pomiar natężenia luminescencji próbki W13023 w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania(>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.	80
6.38	Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia YAG:Pr (próbka W13023) po odjęciu tła.	80
6.39	Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla YAG:Pr (próbka W13023.)	81

6.40	a) Ewolucja luminescencji próbki YAG:Pr w trakcie sekwencyjnego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim i lasera podczerwonego w funkcji temperatury, b) zależność temperaturowa luminescencji w różnych fazach naświetlania (50 s, 100 s, 450 s).	81
6.41	Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr,Mo (próbka W13501, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	82
6.42	Widmo wysokości impulsu LuAG:Pr,Mo (próbka W13521, płytka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	82
6.43	Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu LuAG:Pr,Mo (próbka W13621, płytka) w funkcji temperatury.	83
6.44	Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji LuAG:Pr,Mo w funkcji temperatury (próbka W13621, płytka).	83
6.45	Pomiar natężenia luminescencji próbki LuAG:Pr,Mo (próbka W13621) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania (>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.	84
6.46	Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia LuAG:Pr,Mo (próbka W13621) po odjęciu tła.	84
6.47	Widmo wysokości impulsu GAGG:Ce (próbka AY0002, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	85
6.48	Widmo wysokości impulsu GAGG:Ce (próbka AY0003, kostka) oraz dopasowanie funkcji Gaussa do piku pełnej energii.	85
6.49	Widmo emisji powstałe w wyniku wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim kryształu GAGG:Ce (próbka AY0002, kostka) w funkcji temperatury.	86
6.50	Wybrane widma emisyjne dla różnych temperatur zarejestrowane w trakcie wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim, b) zależność charakterystycznych emisji GAGG:Ce w funkcji temperatury (próbka AY0002, płytka).	86
6.51	Pomiar natężenia luminescencji GAGG:Ce (próbka AY0002) w funkcji czasu podczas naświetlania (120-720 s) oraz podgrzewania(>3600 s). Czerwone linie oznaczają odpowiednio: moment rozpoczęcia naświetlania, jego zakończenie i uruchomienie jednostajnego podgrzewania. W oknie podano wartości dopasowania krzywej trójeksponencjalnego zaniku poświaty.	86
6.52	Krzywa grzania w funkcji czasu. b) Krzywa jarzenia GAGG:Ce (próbka AY0002) po odjęciu tła.	87

6.53	Seria krzywych jarzenia dla różnych wartości T_{stop} oraz b) wykres $T_{\text{stop}} - T_{\text{max}}$, gdzie każdy punkt odpowiada położeniu pierwszego maksimum TL dla poszczególnych krzywych jarzenia dla GAGG:Ce (próbka AY0002).	87
7.2	Widmo wzbudzenia i emisji LuAG:Pr przy wzbudzeniu promieniowaniem synchrotronowym.	90
7.3	Powiększony fragment emisji interkonfiguracyjnej z oznaczonymi przejściami.	91
7.4	a) Widma radioluminescencji $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AG:Pr}$ przy wzbudzeniu rentgenowskim, b) porównanie radioluminescencji LuAG:Pr i LuAG:Pr,Mo.	92
7.5	a) Widmo wzbudzenia i emisji GAGG:Ce. Strzałkami oznaczono położenie poziomów gadolinu, b) Widmo emisji gadolinu w funkcji temperatury	92
7.6	Porównanie krzywych jarzenia termoluminescencji próbek $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AG:Pr}$.	93
7.7	Porównanie krzywych jarzenia termoluminescencji LuYAG:Pr i LuYAG:Pr,Mo.	94
7.8	Wpływ czasu oczekiwania na krzywe jarzenia dla różnych czasów opóźnienia od momentu zakończenia naświetlania a) $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ (próbka W13221) oraz b) LuAG:Pr (próbka W13522).	94
7.9	Wykres $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ dla YAG:Pr, LuAG:Pr, GAGG:Ce.	95
7.10	Wykres $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ dla kryształów mieszanych $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AG:Pr}$.	96
7.11	Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla YAG:Pr. FOM: 4.96%, $\bar{R}^2$: 0.99899.	99
7.12	Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla LuAG:Pr. FOM: 4.64 %, $\bar{R}^2$: 0.99921.	99
7.13	Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$. FOM: 1.87 %, $\bar{R}^2$: 0.99991.	99
7.14	Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$. FOM: 2.11 %, $\bar{R}^2$: 0.99989.	100
7.15	Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$. FOM: 3.57 %, $\bar{R}^2$: 0.99972.	100
7.16	Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla LuAG:Pr,Mo. FOM: 1.94 %, $\bar{R}^2$: 0.99926.	100
7.17	Dopasowanie krzywej jarzenia do danych doświadczalnych oraz obsadzenie kwaziciągłego rozkładu dla GAGG:Ce. FOM: 2.75 %, $\bar{R}^2$: 0.99985. W ramce: powiększenie obszaru 150-300 K, FOM: 7.75 %, $\bar{R}^2$: 0.99582	101
7.18	Kwaziciągły rozkład dla dopasowania GAGG:Ce.	101
D.1	Położenia poziomów energetycznych trójdotatnich jonów ziem rzadkich [32].	126

Spis tabel

2.1	Kolejność procesów prowadzących do scyntylacji.	15
4.1	Konfiguracja elektronowa stanów podstawowych atomów oraz jonów ziem rzadkich o różnym stopniu jonizacji. W zapisie pominięto konfigurację członu ksenonowego [29].	38
4.2	Cztery najniższe konfiguracje elektronowe jonów ziem rzadkich [32].	41
4.3	Klasyfikacja najbliższych sąsiadów dla każdego z jonów molekuly o struk- turze $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Odległości od jonów tlenu są wartościami uśrednionymi [44].	47
4.4	Lista przebadanych kryształów. Parametry hodowli podano w tekście.	49
5.1	Sekwencja naświetlania.	58
5.2	Parametry monochromatorów używanych na stacji SUPERLUMI.	59
7.1	Najlepsze uzyskane wartości parametrów scyntylacyjnych.	89
7.2	Położenie maksimów pików termoluminescencji na podstawie analizy wy- kresów $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$	95
7.3	Udział pułapek w luminescencji w przebadanych materiałach.	98
A.1	Wartości zdolności rozdzielczej dla LuAG:Pr.	105
A.2	Wartości wydajności scyntylacji LuAG:Pr.	105
A.3	Najlepsze uzyskane wartości zdolności rozdzielczej dla YAG:Pr.	105
A.4	Wartości wydajności scyntylacji YAG:Pr.	105
A.5	Wartości zdolności rozdzielczej dla $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$	106
A.6	Wartości wydajności scyntylacji $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$	106
A.7	Wartości zdolności rozdzielczej dla $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$	107
A.8	Wartości wydajności scyntylacji $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{AG:Pr}$	107
A.9	Wartości zdolności rozdzielczej dla $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$	107
A.10	Wartości wydajności scyntylacji $\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AG:Pr}$	107
A.11	Wartości zdolności rozdzielczej dla LuAG:Pr,Mo.	108
A.12	Wartości wydajności scyntylacji LuAG:Pr,Mo.	108
A.13	Wartości zdolności rozdzielczej dla GAGG:Ce.	109

A.14 Wartości wydajności scyntylacji GAGG:Ce.	109
B.1 Parametry dopasowania dla YAG:Pr	110
B.2 Parametry dopasowania dla LuAG:Pr	110
B.3 Parametry dopasowania dla Lu _{0.75} Y _{0.25} AG:Pr	111
B.4 Parametry dopasowania dla Lu _{0.50} Y _{0.50} AG:Pr	111
B.5 Parametry dopasowania dla Lu _{0.25} Y _{0.75} AG:Pr	111
B.6 Parametry dopasowania dla LuAG:Pr,Mo	111
B.7 Parametry dopasowania dla GAGG:Ce	112