

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Instytut Fizyki
Zespół Optoelektroniki Ciała Stałego



Winicjusz Drozdowski

**PROCESY REKOMBINACJI PROMIENISTEJ
W KRYSZTAŁACH BaF_2 AKTYWOWANYCH
WYBRANYMI JONAMI ZIEM RZADKICH**

Praca doktorska napisana pod kierunkiem
prof. dr hab. Andrzeja Wojtowicza

Toruń, 2001 r.

Pragnę w tym miejscu podziękować wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili się do powstania niniejszej pracy, a w szczególności:

- * promotorowi, prof. Andrzejowi J. Wojtowiczowi, za bardzo życzliwą opiekę naukową i wszelką pomoc;*
- * prof. Georgowi Zimmererowi i jego zespołowi z HASYLAB za dostęp do stacji pomiarowej Superlumi i pomoc w eksperymentach;*
- * prof. Hubertowi L. Oczkowskiemu i dr Krzysztofowi R. Przeglęcie (Instytut Fizyki UMK) za umożliwienie i pomoc w pomiarach termoluminescencji powyżej temperatury pokojowej;*
- * prof. Aleksandrowi Łempickiemu (ALEM Associates, Boston, Stany Zjednoczone) za udostępnienie próbek;*
- * dr Tomowi M. Pittersowi (Sonora, Meksyk) za wprowadzenie w tajniki analizy krzywych jarzenia i udostępnienie programu dopasowującego TAMTAM;*
- * członkom Zespołu Optoelektroniki Ciała Stałego: prof. Czesławowi Koepke za wiele okazanej życzliwości; mgr Krzysztofowi Wiśniewskiemu za przemiłą atmosferę, cenne porady techniczne i wszelką pomoc; dr Dariuszowi Wiśniewskiemu, mgr Monice Wiśniewskiej, mgr Jarosławowi Głodo, mgr Piotrowi Szupryczyńskiemu i Romanowi S. Brunce za współudział w eksperymentach w HASYLAB oraz pomoc w zestawianiu i testowaniu układu do pomiarów radioluminescencji;*
- * Komitetowi Badań Naukowych (grant nr 2P03B04914), Wspólnocie Europejskiej (kontrakty: „Search for New and Better Scintillators for Radiation Detectors” nr ERBCIPDCT940037, TMR nr ERBFMGECT950059, IHP nr HPRICT199900040) oraz Departamentowi Energii Stanów Zjednoczonych (grant „Improved Ultrafast Scintillators for Nuclear Physics” nr DEFG0296ER82117) za finansowanie badań;*
- * Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za roczne stypendium.*

Pracę dedykuję Żonie i Rodzicom.

Spis treści

Abstract	7
Wstęp	9
1. Podstawowe właściwości kryształów fluorków ziem alkalicznych	11
1.1. Struktura krystaliczna.....	11
1.2. Energia spójności kryształu.....	13
1.2.1. Oddziaływania kulombowskie	13
1.2.2. Oddziaływania odpychające pomiędzy jonami	14
1.2.3. Oddziaływania van der Waalsa	15
1.3. Pasma energetyczne	16
1.4. Emisje własne.....	17
1.4.1. Emisja STE.....	17
1.4.2. Emisja CV.....	19
2. Jony ziem rzadkich w sieci fluorkowej.....	23
2.1. Struktura elektronowa jonów ziem rzadkich.....	23
2.2. Kompensacja ładunku; symetrie w otoczeniu jonów RE^{3+}	24
2.3. Poziomy energetyczne jonów ziem rzadkich	27
2.3.1. Konfiguracja $4f^n$	27
2.3.2. Konfiguracja $4f^{n-1}5d$	32
2.4. Emisje jonów ziem rzadkich	35
2.4.1. Przejścia intrakonfiguracyjne $4f^n \rightarrow 4f^n$	35
2.4.2. Przejścia interkonfiguracyjne $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$	36
3. Oddziaływanie kryształów fluorków ziem alkalicznych z promieniowaniem jonizującym	41
3.1. Zjawisko radioluminescencji.....	41
3.1.1. Konwersja.....	41
3.1.2. Transfer.....	42
3.1.3. Luminescencja	42
3.2. Zastosowania scyntylatorów i stawiane im wymagania.....	42
3.2.1. Ogólna charakterystyka materiałów scyntylacyjnych	42
3.2.2. Wymagania stawiane scyntylatorom w poszczególnych zastosowaniach.....	46
3.2.3. BaF_2 jako scyntylator.....	47
3.3. Transfer energii od sieci BaF_2 do jonów aktywatora	49
3.3.1. Transfer z udziałem centrów CV i ekscytonów STE.....	49
3.3.2. Sekwencyjny wychwyt nośników ładunku	50
3.4. Defekty radiacyjne we fluorkach ziem alkalicznych	51
3.4.1. Centrum V_K	51
3.4.2. Centrum H	52
3.4.3. Centrum V_{KA}	53
3.4.4. Centrum F	53
3.4.5. Kompleksy centrów F.....	55
3.4.6. Centrum PC	55

3.5. Model pułapkowy scyntylatora	57
3.5.1. Profile czasowe radioluminescencji	58
3.5.2. Wydajność scyntylacji	61
3.5.3. Termoluminescencja	63
4. Warunki i techniki eksperymentalne	67
4.1. Badane kryształy	67
4.2. Układy pomiarowe	68
4.2.1. Radioluminescencja	68
4.2.2. Fotoluminescencja	70
4.2.3. Profile czasowe fotoluminescencji	71
4.2.4. Termoluminescencja poniżej temperatury pokojowej	72
4.2.5. Termoluminescencja powyżej temperatury pokojowej	73
5. Rekombinacja promienista w kryształach BaF₂:Ce	77
5.1. Wyniki eksperymentalne	77
5.1.1. Radioluminescencja	77
5.1.2. Fotoluminescencja	79
5.1.3. Profile czasowe fotoluminescencji	81
5.1.4. Termoluminescencja poniżej temperatury pokojowej	87
5.1.5. Termoluminescencja powyżej temperatury pokojowej	90
5.2. Dyskusja	94
5.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej	94
5.2.2. Szybkość emisji Ce ³⁺ 5d → 4f; udział centrów V _K	96
5.2.3. BaF ₂ :Ce jako scyntylator	100
6. Rekombinacja promienista w kryształach BaF₂:Pr	103
6.1. Wyniki eksperymentalne	103
6.1.1. Radioluminescencja	103
6.1.2. Fotoluminescencja	103
6.1.3. Profile czasowe fotoluminescencji	110
6.1.4. Termoluminescencja poniżej temperatury pokojowej	113
6.2. Dyskusja	116
6.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej	116
6.2.2. Szybkość emisji Pr ³⁺ 4f5d → 4f ² ; udział centrów V _K	116
6.2.3. BaF ₂ :Pr jako scyntylator	119
7. Rekombinacja promienista w kryształach BaF₂:Tb	121
7.1. Wyniki eksperymentalne	121
7.1.1. Radioluminescencja	121
7.1.2. Fotoluminescencja	121
7.2. Dyskusja	125
7.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej	125
7.2.2. BaF ₂ :Tb jako scyntylator	126
8. Rekombinacja promienista w kryształach BaF₂:Er	127
8.1. Wyniki eksperymentalne	127
8.1.1. Radioluminescencja	127
8.1.2. Fotoluminescencja	127
8.2. Dyskusja	136
8.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej	136
8.2.2. BaF ₂ :Er jako scyntylator	137
Zakończenie	138

Uzupełnienie	140
U.1. Próbką $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE	140
U.1.1. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem.....	140
U.1.2. Dopasowania dwuwykładnicze z narastaniem.....	144
U.2. Próbką $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Ce},0.2\%\text{Na}$, F_R.....	145
U.2.1. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem.....	145
U.2.2. Dopasowania dwuwykładnicze z narastaniem.....	148
U.3. Próbką $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Pr}$, BPR	149
U.3.1. Dopasowania dwuwykładnicze bez narastania.....	149
U.3.2. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem.....	150
U.4. Próbką $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Pr},0.2\%\text{Na}$, F_W.....	152
U.4.1. Dopasowania dwuwykładnicze bez narastania.....	152
U.4.2. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem.....	153
U.4.3. Dopasowania dwuwykładnicze z narastaniem.....	154
Bibliografia.....	156

Abstract

This Thesis summarizes a systematic research on spectroscopic and scintillation properties of barium fluoride (BaF_2) crystals activated with trivalent rare earth (RE) ions. The experimental data are interpreted with attention focused on the mechanisms of radiative recombination. The speed and efficiency of the activator's emission are also analyzed, in order to evaluate the studied materials as modern scintillators.

In the theoretical part the present state of knowledge on the basic properties of alkaline earth fluorides, activation of such crystals with rare earths and interaction with ionizing radiation is reviewed. In particular, in chapter 1 the crystal structure of the fluorides is presented, the components of the cohesive energy are characterized, the band structure is predicted, and two host emissions are described. Chapter 2 is devoted to the RE ions: their electronic structure, site symmetries (in crystals), energy levels, absorption and emission spectra. In chapter 3 the consecutive stages of radioluminescence are characterized, requirements and properties of scintillators are discussed, possible mechanisms of the host-to-ion energy transfer are considered, a variety of radiation induced defect centers is shown, and the trap model of a scintillator is introduced.

The experimental part begins with a description of the samples and facilities employed during the studies (chapter 4). Experimental techniques such as measurements of radioluminescence spectra, photoluminescence (emission and excitation) spectra, photoluminescence time profiles at various temperatures, and thermoluminescence below and above room temperature have been utilized. The next chapters (5-8) present and discuss the results obtained for the $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, $\text{BaF}_2\text{:Pr}$, $\text{BaF}_2\text{:Tb}$, and $\text{BaF}_2\text{:Er}$ crystals, respectively.

Under X-ray excitation only cerium and praseodymium activated barium fluoride samples exhibit a fast and efficient luminescence, due to interconfigurational $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ transitions. In case of terbium and erbium slow intraconfigurational $4f^n \rightarrow 4f^n$ emission ascribed to a nonradiative energy transfer from the $4f^{n-1}5d$ levels to some high lying $4f^n$ levels is observed. Therefore the first two materials are potentially interesting from the scintillator point of view.

The radiative lifetimes of Ce^{3+} and Pr^{3+} ions are found to be almost the same, about 20-22 ns (in $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ a thermal prolongation caused by the effect of radiation trapping appears). It is suggested that the fast and efficient (particularly in $\text{BaF}_2\text{:Ce}$) activator emission is preceded by a consecutive capture of charge carriers (free band electrons and holes) at RE^{3+} sites, being a competitive process to formation of self-trapped excitons. On the other hand, rare earth absorption reduces the intensity of the extremely fast core-to-valence emission.

The most interesting observation derives from the photoluminescence time profiles. At VUV excitation (75-90 nm) distinct temperature dependent variations of the rise and decay times of the cerium and praseodymium emission occur. In accordance with the trap model of a scintillator these variations are associated with radiation defect centers playing a role of traps and thus participating in the host-to-ion energy transfer. Although the glow curves of $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ and $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ consist of many glow peaks, indicating a variety of traps, there is an evidence that only the self-trapped holes in the form of so-called V_K centers are responsible for modifying the time profiles.

The two remaining materials, $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ and $\text{BaF}_2\text{:Er}$, are much less promising for scintillator applications. Nevertheless, it is worth to note that their slow (although quite efficient, particularly in Tb-activated samples) activator emission is also preceded by a consecutive capture of charge carriers at RE^{3+} sites.

Summarizing, the pioneering achievements of this work are as follows:

- the consecutive capture of charge carriers is suggested as the dominant mechanism of host-to-ion energy transfer in RE-activated barium fluoride;
- the temperature dependent variations of rise and decay times of the cerium and praseodymium emission are successfully explained in the frame of the trap model of a scintillator;
- the radiative lifetime of the Ce^{3+} ions in $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ is evaluated as about 20 ns.

* * * * *

This work has been supported by the Polish Committee for Scientific Research (grant no. 2P03B04914), the European Community (grant no. ERBCIPDCT94003 „Search for New and Better Scintillators for Radiation Detectors”, the TMR contract no. ERBFMGECT950059, and the IHP contract no. HPRICT199900040), the U.S. Department of Energy (grant no. DEFG0296ER82117 „Improved Ultrafast Scintillators for Nuclear Physics”), and ALEM Associates, Boston, USA.

Wstęp

„Przyczyny prowadzenia badań nowych substancji krystalicznych w fizyce ciała stałego bywają różne. Bywa, że motorem jest poszukiwanie nowych zjawisk (...); często elementem stymulującym są określone wymagania inżynierii materiałowej. Równie jednak często jedynie pasja kolekcjonerska jest uzasadnieniem prowadzonych prac.” [1]

Obiektem zainteresowania niniejszej pracy są procesy rekombinacji promienistej zachodzące w kryształach fluorku baru aktywowanym trójwartościowymi jonami ceru, prazeodymu, terbu i erbu. Pod pojęciem rekombinacji rozumiemy połączenie dwóch uprzednio rozdzielonych, różnoimiennych nośników ładunku elektrycznego (w badanych materiałach są nimi elektrony i dziury). Jeżeli skutkiem rekombinacji jest emisja promieniowania, mówimy o rekombinacji promienistej.

Szczególną uwagę zwracamy na rekombinację promienistą następującą w wyniku absorpcji kwantu lub cząstki jonizującej. Ma to ścisły związek z programami badawczymi, w ramach których wyhodowano kryształy, zakupiono aparaturę i sfinansowano wyjazdy zagraniczne. Nadzieją owych programów było znalezienie nowoczesnego, uniwersalnego scyntylatora, czyli materiału reagującego na promieniowanie jonizujące szybko i wydajną luminescencją w nadfiolecie lub świetle widzialnym. Należy podkreślić, że kandydatami były tu kryształy dość szczególne, stanowiące połączenie dobrze znanej w świecie scyntylatorów sieci fluorkowej z optymistycznie zapowiadającymi się w roli aktywatorów jonami ziem rzadkich.

Podstawową techniką eksperymentalną umożliwiającą ocenę słuszności wyboru aktywatora z punktu widzenia zastosowań scyntylacyjnych jest pomiar radioluminescencji. Polega on na rejestracji widma emisji próbki naświetlanej w sposób ciągły promieniowaniem jonizującym (np. rentgenowskim). Liczba i pochodzenie pasm emisyjnych obecnych w takim widmie pozwala na dokonanie selekcji negatywnej, tzn. jesteśmy w stanie od razu odrzucić kryształy nieprzydatne, zaś pozostałe powinniśmy poddać dalszym badaniom spektroskopowym. Mimo iż na podstawie selekcji negatywnej moglibyśmy ograniczyć te badania do dwóch, a co najwyżej trzech materiałów, zrezygnowaliśmy z takiego ułatwienia. I chociaż jedynym motywem była wówczas „pasja kolekcjonerska”, zaobserwowane ciekawe zjawiska fizyczne w pełni wynagrodziły poświęcony czas.

Praca składa się z ośmiu rozdziałów. Trzy pierwsze porządkują dotychczasowy stan wiedzy na temat właściwości kryształów fluorków ziem alkalicznych, ich aktywacji jonami ziem rzadkich oraz oddziaływania z promieniowaniem jonizującym. I tak kolejno:

- w rozdziale 1 przedstawiamy strukturę krystaliczną fluorków, określamy energię spójności, szacujemy położenia pasm energetycznych i charakteryzujemy dwie emisje własne;
- w rozdziale 2 omawiamy strukturę elektronową lantanowców, poruszamy problem kompensacji ładunku, a następnie w szerokim zakresie prezentujemy podstawy teoretyczne spektroskopii jonów ziem rzadkich ze szczególnym uwzględnieniem rozkładów poziomów energetycznych i przejść emisyjnych pomiędzy nimi;
- w rozdziale 3 analizujemy poszczególne etapy zjawiska radioluminescencji, zapoznajemy się z własnościami scyntylatorów i stawianymi im wymaganiami, rozważamy mechanizmy transferu energii od sieci BaF_2 do jonów ziem rzadkich, przeglądamy defekty radiacyjne, po czym wprowadzamy istotny dla analizy wyników model pułapkowy scyntylatora.

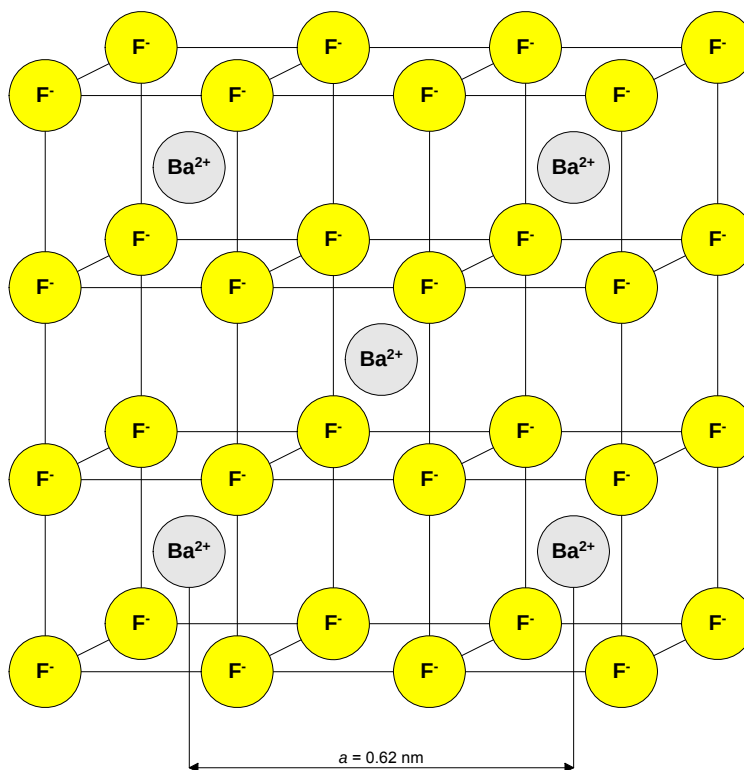
Następny rozdział (4) zawiera krótką charakterystykę wykorzystanych próbek oraz opis układów, przy użyciu których przeprowadzono badania. Wyniki eksperymentalne wraz z interpretacjami są przedstawione w czterech ostatnich rozdziałach, poświęconych odpowiednio kryształom $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (5),

BaF₂:Pr (6), BaF₂:Tb (7) i BaF₂:Er (8). Dla przejrzystości, struktura tych rozdziałów jest zawsze zbliżona, a mianowicie istnieje podział na część stanowiącą rodzaj raportu z pomiarów (n.1; n = 5, 6, 7, 8) i część przeznaczoną na dyskusję uzyskanych wyników (n.2). Ewentualne różnice wynikają z właściwości poszczególnych materiałów i związanej z nimi liczby zastosowanych technik badawczych. Liderem jest pod tym względem kryształ BaF₂:Ce, który jako jedyny został poddany pomiarowi termoluminescencji powyżej temperatury pokojowej. Przyznajemy, że jest to nie tyle efekt zapotrzebowania na taki pomiar, co „pasja kolekcjonerska” wsparta przypadkowym dopasowaniem zakresu widmowego emisji jonów Ce³⁺ do transmisji filtra interferencyjnego zamontowanego na stałe w czytniku termoluminescencyjnym. Standardem dla wszystkich kryształów były natomiast pomiary radioluminescencji (n.1.1) i fotoluminescencji (n.1.2), które w przypadku obecności szybkiej emisji jonów aktywatora uzupełniano o profile czasowe fotoluminescencji w funkcji temperatury (n.1.3) i termoluminescencję poniżej temperatury pokojowej (n.1.4). W częściach dyskusyjnych pierwszy z rozdziałów (n.2.1) jest zawsze poświęcony mechanizmowi rekombinacji promienistej (ze szczególnym nastawieniem na transfer energii sieć-jon), kolejny (n.2.2) szybkości emisji jonów aktywatora (o ile szybka emisja występuje), a ostatni (n.2.3 lub n.2.2) ocenie danego materiału pod kątem zastosowań scyntylicyjnych. Dodatkowo zestawienie porównawcze własności badanych kryształów jest zamieszczone w zakończeniu.

1. Podstawowe właściwości kryształów fluorków ziem alkalicznych

1.1. Struktura krystaliczna

Do fluorków ziem alkalicznych zaliczamy kryształy o wzorze chemicznym MeF_2 , w których każdy jon metalu alkalicznego Me^{2+} jest otoczony ośmioma jonami fluoru F^- , umiejscowionymi w narożach sześciangu, którego środkiem jest wspomniany jon Me^{2+} . Każdy jon F^- jest natomiast otoczony czterema jonami Me^{2+} , tworzącymi czworościan (rys. 1.1). Odległość dwóch najbliższych jonów Me^{2+} nazywamy stałą sieci a . Węzeł jonu Me^{2+} posiada symetrię kubiczną oktaedryczną O_h , a węzeł jonu F^- - symetrię kubiczną tetraedryczną T_d . Najbardziej znanym przedstawicielem fluorków ziem alkalicznych jest fluorek wapnia CaF_2 , występujący w przyrodzie jako minerał zwany fluorytem.



Rys. 1.1.

Sieć krystaliczna BaF_2 bez uwzględnienia rzeczywistych rozmiarów jonów względem stałej sieci.

W kryształach fluorków ziem alkalicznych jony Me^{2+} i F^- połączone są wiązaniem jonowym, czyli wiązaniem opartym na przyciąganiu elektrostatycznym (kulombowskim) ładunków różnoimiennych. Konfiguracje elektronowe jonów w kryształach jonowych, podobnie jak w atomach gazu szlachetnego, odpowiadają zamkniętym powłokom elektronowym. Można zatem założyć, że rozkład ładunku wokół każdego z jonów ma w przybliżeniu symetrię kulistą, i wprowadzić tzw. model sztywnych kul, w którym poszczególne jony traktuje się jako nieelastyczne kule o określonych rozmiarach. Wartości wybranych promieni jonowych R zawiera tabela 1.1.

Tabela 1.1.

Promienie jonowe wybranych pierwiastków w kryształach jonowych.

jon	R (nm)	
	wg Zachariasena [2]	wg Paulinga [3]
Ca ²⁺	0.098	0.099
Sr ²⁺	0.115	0.113
Ba ²⁺	0.131	0.135
F ⁻	0.133	0.136
O ²⁻	0.140	0.140
Ce ³⁺	-	0.111

Znajomość promieni jonowych pozwala wyznaczyć odległość r dwóch sąsiednich jonów Me²⁺ i F⁻ jako sumę ich promieni, powiększoną o tzw. poprawkę Δ_N na liczbę koordynacyjną jonu Me²⁺ [4]:

$$r = R(\text{Me}^{2+}) + R(\text{F}^-) + \Delta_N \quad /1.1/$$

Dla otoczonego ośmioma jonami F⁻ jonu Me²⁺ poprawka na liczbę koordynacyjną $N = 8$ wynosi $\Delta_N = 0.008$ nm [4]. Po obliczeniu wartości r łatwo znajdujemy stałą sieci a - proste rachunki geometryczne pokazują, że:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \quad /1.2/$$

Wyznaczone w ten sposób stałe sieci fluorków ziem alkalicznych są zgodne z danymi opublikowanymi przez Wyckoffa [5] (tabela 1.2).

Tabela 1.2.

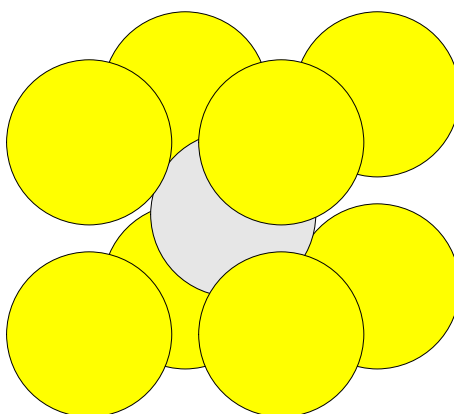
Odległości międzyjonowe i stałe sieci fluorków ziem alkalicznych.

kryształ	r (nm)	a (nm)	
	na podstawie równań /1.1,1.2/ i danych [2] ([3])	według Wyckoffa [5]	
CaF ₂	0.239 (0.243)	0.552 (0.561)	0.546
SrF ₂	0.256 (0.257)	0.591 (0.594)	0.580
BaF ₂	0.272 (0.279)	0.628 (0.644)	0.620

Poznane wartości promieni jonowych i stałych sieci modyfikują obraz sieci fluorkowej z rys. 1.1. Jony Me²⁺ i F⁻ są w rzeczywistości bardzo bliskie, a nawet (w modelu sztywnych kul) nachodzą na siebie. Wyckoff [5] podał nierówność, spełnienie której warunkuje kontakt jonów Me²⁺ i F⁻:

$$0.73 \leq \frac{R(\text{F}^-)}{R(\text{Me}^{2+})} \leq 4.45 \quad /1.3/$$

Nierówność ta jest prawdziwa dla SrF₂ i BaF₂. Bardziej realny obraz sieci BaF₂ przedstawia zatem rys. 1.2.



Rys. 1.2.

Jon Ba^{2+} otoczony ośmioma jonami F^- przy uwzględnieniu proporcji między rozmiarami i wzajemnymi odległościami jonów.

1.2. Energia spójności kryształu

Sieć fluorkowa jest bardzo stabilna, o czym świadczy m.in. wysoka temperatura topnienia (dla BaF_2 około 1630 K [6]). Miarą stabilności sieci jest jej energia spójności U , definiowana jako energia potrzebna do utworzenia kryształu z nieskończenie odległych jonów. Ujemna wartość U oznacza stabilność kryształu. Wkład do energii sieci wnoszą:

- energia kulombowskich oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy jonami;
- energia oddziaływań odpychających pomiędzy jonami;
- energia oddziaływań van der Waalsa pomiędzy momentami dipolowymi jonów;
- energia wibracyjna sieci.

Odpowiednie wartości liczbowe wyznaczone przez Bensona i Dempsey'a [7] zawarte są w tabeli 1.3. Najmniejsze znaczenie ma energia wibracyjna, pozostałe są natomiast wartościami dokładniejszego omówienia.

Tabela 1.3.

Cztery najważniejsze przyczynki do energii spójności kryształów fluorków ziem alkalicznych (energia całkowita U obliczona jest jako suma tych przyczynków) [7].

energia (kcal/mol)	CaF_2	SrF_2	BaF_2
elektrostatyczna	-711.5	-670.8	-627.4
oddziaływań odpychających	102.4	102.3	94.3
van der Waalsa	-21.2	-21.6	-22.7
wibracyjna	3.2	2.4	1.9
całkowita U	-627.1	-587.7	-553.9

1.2.1. Oddziaływania kulombowskie

W kryształach jonowych sposób rozmieszczenia jonów zapewnia maksymalne przyciąganie elektrostatyczne między jonami o ładunkach przeciwnych znaków, stąd też wkład oddziaływań

kulombowskich do energii spójności jest dominujący. Energię oddziaływania kulombowskiego dwóch jonów o ładunkach q_i i q_j , oddległych o $r_{i,j}$, zapisujemy następująco:

$$E_{el\,i,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} \quad /1.4/$$

Użyteczną wielkością przy opisie kryształów jonowych jest energia Madelunga. Definiujemy ją jako energię ładunku próbnego (punktowego ładunku dodatniego) umieszczonego w wybranym punkcie sieci, związaną z oddziaływaniem elektrostatycznym tego ładunku z jonami sieci. Rozważmy sieć fluorkową złożoną z $3N$ jonów (N jonów Me^{2+} i $2N$ jonów F^-). Na energię E_0 ładunku próbnego $q_0 = +e$ składają się zarówno oddziaływania odpychające z jonami Me^{2+} , jak i przyciągające z jonami F^- :

$$E_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\sum_{j=1}^N \frac{2e^2}{r_{0,j}} - \sum_{j=N+1}^{3N} \frac{e^2}{r_{0,j}} \right) \quad /1.5/$$

Wprowadzamy wielkość pomocniczą $p_{i,j}$ taką, że $r_{i,j} = p_{i,j} a$ (a - stała sieci). Wówczas:

$$E_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon a} \left(\sum_{j=1}^N \frac{2}{p_{0,j}} - \sum_{j=N+1}^{3N} \frac{1}{p_{0,j}} \right) \quad /1.6/$$

Wyrażenie to spotyka się często w formie:

$$E_0 = A \frac{e^2}{a} \quad /1.7/$$

lub, po zastąpieniu energii potencjałem elektrostatycznym φ_0 , w postaci [8]:

$$\varphi_0 = A \frac{e}{a} \quad /1.8/$$

gdzie wielkość A (tzw. stała Madelunga) jest równa:

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\sum_{j=1}^N \frac{2}{p_{0,j}} - \sum_{j=N+1}^{3N} \frac{1}{p_{0,j}} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon} A' \quad /1.9/$$

i zależy od umiejscowienia ładunku próbnego w sieci.

1.2.2. Oddziaływania odpychające pomiędzy jonami

Jeżeli dwa atomy lub jony znajdują się blisko siebie, opis klasyczny przy pomocy prawa Coulomba nie jest kompletny. Konieczne staje się wówczas uwzględnienie dodatkowych oddziaływań o charakterze odpychającym. Rozkłady ładunku wokół obydwu jąder nakładają się na siebie i elektrony jednego z jonów mogą usiłować zajmować stany drugiego jonu (i odwrotnie). Wielokrotne zajmowanie stanów jest niemożliwe ze względu na zakaz Pauli'ego, zatem następuje częściowe przeniesienie elektronów do wolnych stanów o wyższej energii. Powoduje to wzrost całkowitej energii układu (dwóch jonów) i w konsekwencji obecność przyczynku odpychającego w oddziaływaniach wzajemnych.

W podejściu Born-Mayera energia $U_{rep\,i,j}$ oddziaływań odpychających pomiędzy dwoma jonami o promieniach R_i i R_j , oddległymi o $r_{i,j}$, jest postaci:

$$U_{rep\,i,j} = B \exp \frac{R_i + R_j - r_{i,j}}{\rho} \quad /1.10/$$

(B , ρ - stałe). Stosuje się też prostszą, empiryczną formułę (C_1 - stała):

$$U_{rep\ i,j} = \frac{C_1}{r_{i,j}^{12}} \quad /1.11/$$

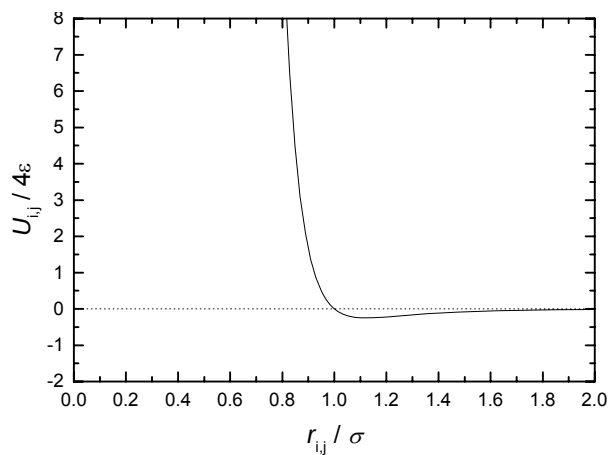
1.2.3. Oddziaływania van der Waalsa

Ruch elektronów wokół jądra wytwarza chwilowy niezerowy elektryczny moment dipolowy. W przypadku dwóch sąsiadujących atomów lub jonów moment dipolowy jednego z nich wytwarza pole elektryczne w środku drugiego (i odwrotnie). Powstające w ten sposób oddziaływanie jest przyciągające i maleje z szóstą potęgą wzajemnej odległości jonów (C_2 - stała):

$$U_{vdW\ i,j} = -\frac{C_2}{r_{i,j}^6} \quad /1.12/$$

Sumując energię oddziaływań odpychających i van der Waalsa, otrzymujemy wyrażenie znane jako potencjał Lennarda-Jonesa [9]:

$$U_{i,j} = \frac{C_1}{r_{i,j}^{12}} - \frac{C_2}{r_{i,j}^6} \quad /1.13/$$



Rys. 1.3.

Wykres potencjału Lennarda-Jonesa.

Po podstawieniach:

$$\epsilon = \frac{C_2^2}{4C_1} \quad /1.14/$$

$$\sigma = \sqrt[6]{\frac{C_1}{C_2}} \quad /1.15/$$

przybiera on postać:

$$U_{i,j} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^6 \right) \quad /1.16/$$

Z wykresu potencjału Lennarda-Jonesa (rys. 1.3) widać, że przy małej odległości między jonami przeważają oddziaływania odpychające, a przy większej - van der Waalsa.

1.3. Pasma energetyczne

W stanie równowagi kryształy fluorków ziem alkalicznych posiadają wypełnione pasmo walencyjne i leżące poniżej niego pasma rdzeniowe, natomiast pasmo przewodnictwa jest puste. Pasma walencyjne utworzone jest z konfiguracji $2p^6$ (ściśle $[\text{He}] 2s^2 2p^6$) jonów F^- . Na najwyższe pasma rdzeniowe składają się konfiguracje $2s^2$ jonów F^- oraz odpowiednio $3p^6$ jonów Ca^{2+} , $4p^6$ jonów Sr^{2+} lub $5p^6$ jonów Ba^{2+} . Pasma przewodnictwa rozpoczyna się odpowiednio od konfiguracji $4s$ jonów Ca^+ , $5s$ jonów Sr^+ lub $6s$ jonów Ba^+ .

Gdy elektron znajduje się w pobliżu jądra danego jonu, wpływ pozostałych jonów sieci krystalicznej jest znikomy, co pozwala na proste oszacowanie energii konfiguracji elektronowych tworzących pasma walencyjne i rdzeniowe kryształu. W tym celu należy skorygować ich energie E_{fi} znane z jonów swobodnych o odpowiednie wartości energii Madelunga E_0 (tabela 1.4):

$$E = E_{fi} - E_0 \quad /1.17/$$

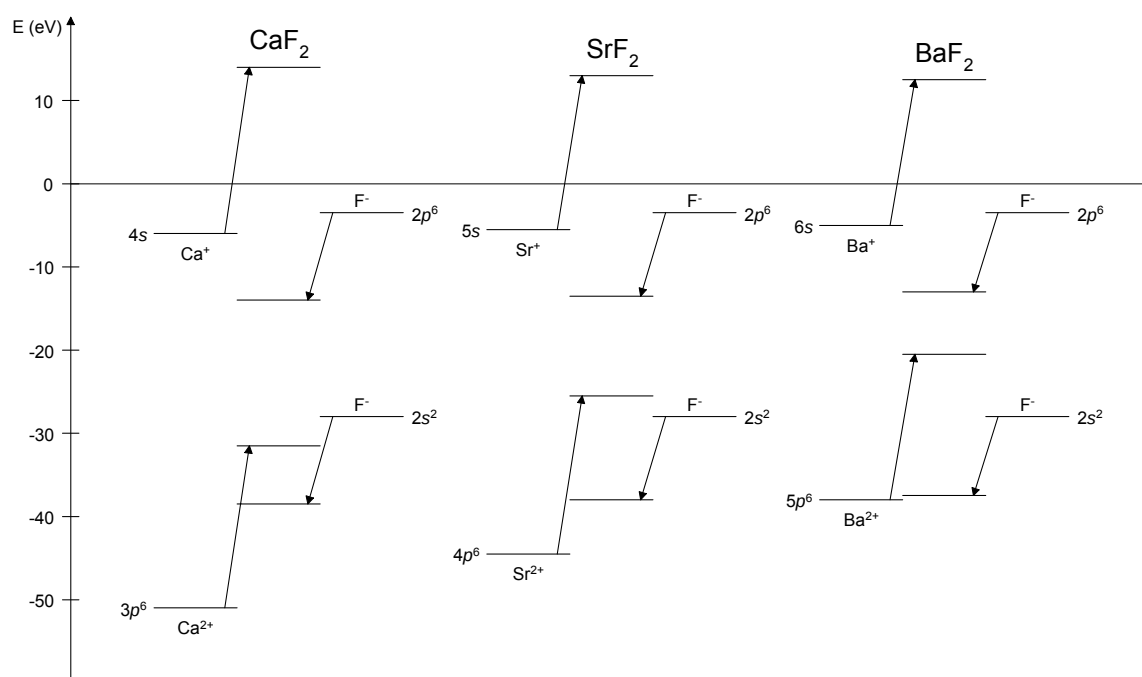
Takie postępowanie nie jest uzasadnione w przypadku konfiguracji elektronowych tworzących pasma przewodnictwa ze względu na wyraźny wpływ pola krystalicznego. Pomimo tego dolne granice pasma przewodnictwa na rys. 1.4 zostały zaznaczone poprzez przesunięcie pierwszych energii jonizacji atomów Ca (6.1 eV), Sr (5.7 eV) i Ba (5.2 eV) o energie Madelunga, czego usprawiedliwieniem jest dążenie do uproszczenia prezentacji graficznej struktury pasmowej fluorków.

Tabela 1.4.

Energie konfiguracji elektronowych tworzących pasma walencyjne i rdzeniowe we fluorkach ziem alkalicznych [10,11].

kryształ	konfiguracja	E_{fi} (eV)	E_0 (eV)	E (eV)
CaF_2	$\text{F}^- 2s^2$	-27.8	10.7	-38.5
	$\text{F}^- 2p^6$	-3.5	10.7	-14.2
	$\text{Ca}^{2+} 3p^6$	-51.2	-19.9	-31.3
SrF_2	$\text{F}^- 2s^2$	-27.8	10.1	-37.9
	$\text{F}^- 2p^6$	-3.5	10.1	-13.6
	$\text{Sr}^{2+} 4p^6$	-44.4	-18.8	-25.6
BaF_2	$\text{F}^- 2s^2$	-27.8	9.5	-37.3
	$\text{F}^- 2p^6$	-3.5	9.5	-13.0
	$\text{Ba}^{2+} 5p^6$	-38.1	-17.6	-20.5

Na podstawie rys. 1.4 we fluorkach ziem alkalicznych można oczekiwać bardzo dużych wartości przerwy energetycznej E_g . Co prawda rysunek ten (z powodów opisanych wcześniej) nie dostarcza prawidłowych danych liczbowych, jednak poprawnie porządkuje szerokości przerwy: od największej w CaF_2 do najmniejszej w BaF_2 . Wartości E_g wyznaczone z pomiarów przewodności elektrycznej właściwej przez Tomiki'ego i Miyatę [12] oraz widm odbicia przez Rubloffa [13] zawiera tabela 1.5.



Rys. 1.4.

Struktura pasmowa fluorków ziem alkalicznych.

Tabela 1.5.

Szerokości przerwy energetycznej we fluorkach ziem alkalicznych.

kryształ	E_g (eV)	
	wg Tomiki i Miyata [12]	wg Rubloffa [13]
CaF ₂	12.11	12.10
SrF ₂	11.24	11.25
BaF ₂	10.48	11.00

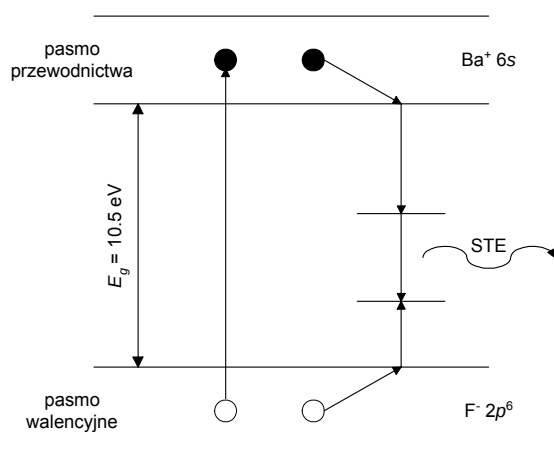
1.4. Emisje własne

Jedną z możliwych odpowiedzi kryształów na wzbudzenie optyczne lub jonizacyjne jest luminescencja. W przypadku kryształów jonowych znane są dwa charakterystyczne rodzaje emisji własnej, oznaczane STE i CV. Mechanizm i własności obydwu emisji we fluorkach ziem alkalicznych są omówione poniżej, natomiast aspekt wzbudzenia jonizacyjnego zostanie rozwinięty w rozdziale 3.

1.4.1. Emisja STE

Po przejściu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa (i pozostawieniu dziury w paśmie walencyjnym) deekscytacja nie musi zachodzić na drodze bezpośredniej rekombinacji elektron-dziura. W czystych kryształach jest ona często procesem kilkietapowym, angażującym określone stany przejściowe. Przykładem takiego stanu pośredniego jest ekscyton, czyli elektron i dziura związane ze sobą przyciąganiem kulombowskim.

W związku z wyraźną tendencją dziur do samopułapkowania, w kryształach fluorków ziem alkalicznych powstają tzw. samospułapkowane ekscytony (STE ¹), złożone z elektronów związanych w dodatnich potencjałach samospułapkowanych dziur (STH ²). Według Songa i Williamsa [14] dziura wchodząca w skład STE pochodzi od tzw. centrum H, a elektron od tzw. centrum F ³, przy czym obydwa centra zajmują tę samą komórkę elementarną kryształu. Stanem podstawowym samospułapkowanego ekscytonu jest singlet ¹ Σ_g , a najbliższymi stanami wzbudzonymi są singlet ¹ Σ_u i tryplet ³ Σ_u [15,16]. Znik STE (rekombinacja elektronu z centrum F z dziurą z centrum H) prowadzi do luminescencji w bliskim nadfiolecie, znanej jako emisja STE (rys. 1.5). Można ją obserwować zarówno przy wzbudzeniu jonizacyjnym (rys. 1.7), jak i optycznym, przy czym przesunięcie Stokesa jest znaczne (około 7 eV) i maksimum wzbudzenia przypada w nadfiolecie próżniowym w okolicy 125 nm. Kształt pasma emisyjnego jest podobny we wszystkich kryształach MeF₂, natomiast długości fal w maksimach (tabela 1.5) różnią się w zależności od wartości przerwy energetycznej E_g .



Rys. 1.5.

Mechanizm emisji STE.

Prekursorami w badaniach emisji ekscytonowej we fluorkach ziem alkalicznych byli Beaumont i jego współpracownicy [16]. Zaobserwowali oni szybką składową o czasie zaniku $\tau < 40$ ns ($T = 77$ K, CaF₂), którą przypisali dozwolonemu przejściu ¹ $\Sigma_u \rightarrow$ ¹ Σ_g . Powiązali także wyraźny spadek natężenia luminescencji przy wzroście temperatury z termiczną aktywacją ruchu różnych form samospułapkowanych dziur ⁴. Dokładne pomiary charakterystyk czasowych emisji STE przeprowadził Williams ze współpracownikami [17]. Do eksperymentalnych krzywych zaniku dopasowywali oni profile zgodnie z równaniem:

$$I(t) = \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad /1.18/$$

(I - natężenie luminescencji w funkcji czasu t , A_i - amplitudy, τ_i - stałe zaniku). Dla temperatury 10 K najlepsze dopasowania otrzymali przy $N = 4$ (CaF₂ i SrF₂) oraz $N = 5$ (BaF₂). We wszystkich kryształach MeF₂ tylko jedna składowa posiada czas zaniku rzędu kilkunastu nanosekund, przy czym jej wkład do całkowitego natężenia luminescencji (reprezentowany przez iloczyn $A_i \tau_i$) jest zanedbywalnie mały (tabela 1.5). Stałe czasowe pozostałych składowych wyrażają się w mikro-, a nawet milisekundach, co świadczy o udziale przejść wzbronionych ³ $\Sigma_u \rightarrow$ ¹ Σ_g . Wraz ze wzrostem temperatury krzywe zaniku stają się mniej złożone, przy czym wkład szybkiej składowej maleje i w

¹ ang. „self-trapped exciton”

² ang. „self-trapped hole”

³ Patrz: rozdziały 3.4.2 i 3.4.4.

⁴ Patrz: rozdziały 3.4.1-3.4.3.

temperaturze pokojowej jest już całkowicie pomijalny, dlatego też ogólnie uważa się emisję STE we fluorkach ziem alkalicznych za emisję wolną.

Tabela 1.5.

Składowe emisje STE fluorków ziem alkalicznych w temperaturze 10 K [17].

kryształ	$\lambda_{\max}$ (nm)	i	τ_i (μ s)	$A_i \tau_i$
CaF ₂	279	1	0.010	0.00024
		2	83	0.33
		3	870	0.34
		4	8800	0.33
SrF ₂	300	1	0.011	0.00080
		2	59	0.31
		3	640	0.25
		4	7700	0.44
BaF ₂	310	1	0.012	0.00055
		2	53	0.24
		3	710	0.54
		4	5400	0.11
		5	29000	0.10

1.4.2. Emisja CV

Na początku lat osiemdziesiątych XX wieku zaobserwowano w kryształach BaF₂ luminescencję w nadfiolecie ($\lambda_{\max} = 220$ nm, *rys. 1.7*), charakteryzującą się bardzo krótkim czasem zaniku [18,19]. Kilka lat później odkryto pasmo o jeszcze krótszej długości fali ($\lambda_{\max} = 195$ nm) i takim samym profilem czasowym [20]. Stałe zaniku obydwu emisji wynoszą około 0.8 ns [21], przy czym warta podkreślenia jest stałość tej wartości w przedziale od 10 do 850 K [22,23].

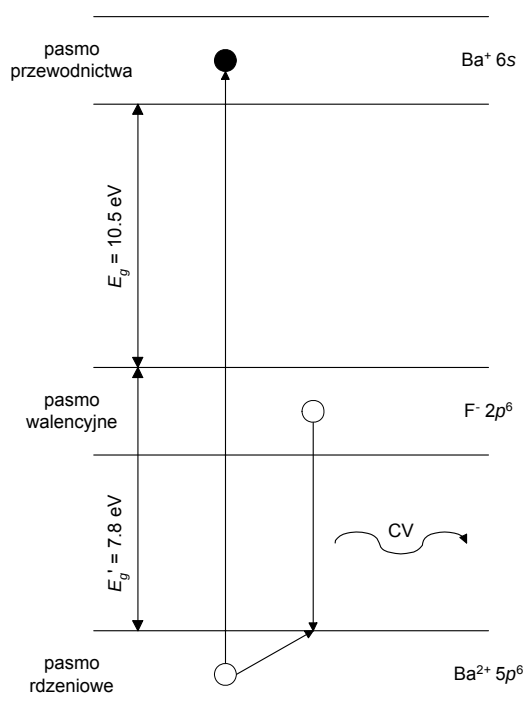
Mechanizm omawianej emisji przedstawiony jest schematycznie na *rys. 1.6*. Przed wzbudzeniem kryształu pasmo rdzeniowe i walencyjne jest wypełnione, natomiast pasmo przewodnictwa jest puste. Bardzo duża wartość energii wzbudzenia (ponad 18 eV, optycznie poniżej 65 nm) umożliwia bezpośrednie przejście elektronu z pasma rdzeniowego do pasma przewodnictwa. W paśmie rdzeniowym pozostaje dziura, która bardzo szybko relaksuje do górnego krańca pasma i niemal natychmiastowo zostaje wypełniona przez elektron z pasma walencyjnego. Wynikiem tego właśnie przejścia (elektronu z pasma walencyjnego do pasma rdzeniowego) jest emisja światła. W kwestii nazewnictwa tej emisji nie ma jednomyślności - w literaturze spotyka się takie określenia jak m.in. „cross-luminescence” [24] czy „Auger-free luminescence” [25]. W niniejszej pracy będzie używana wprowadzona przez Rodnyi'ego [26] nazwa „core-to-valence luminescence”, a częściej oznaczenie skrótowe: emisja CV. Podobnie dziura w paśmie rdzeniowym będzie określana mianem centrum CV (w skrócie: cCV). Opisany mechanizm wyjaśnia krótki czas zaniku emisji, natomiast dwa maksima (195 i 220 nm) przypisuje się obecności wiążących i antywiązących orbitali *2p* jonu F⁻ [27].

Emisja CV nie jest zjawiskiem powszechnym w kryształach. Do tej pory zaobserwowano ją w ponad dwudziestu materiałach [24,26]. Najistotniejszym czynnikiem warunkującym występowanie tej emisji jest stosunek wartości przerwy energetycznej E_g do różnicy energii E_g' pomiędzy górnymi

krawędziami pasm walencyjnego i rdzeniowego ⁵. Obecności emisji CV można oczekiwać w kryształach, dla których:

$$\frac{E_g}{E_g'} > 1 \quad /1.19/$$

W przeciwnym przypadku, gdy $E_g' > E_g$, dominuje tzw. efekt Augera. Sytuacja taka ma miejsce w CaF_2 i SrF_2 ⁶, zatem BaF_2 jest wśród fluorków ziem alkalicznych kryształem szczególnym. Zestaw danych dotyczących emisji CV w wybranych kryształach zawiera tabela 1.6.



Rys. 1.6.

Mechanizm emisji CV.

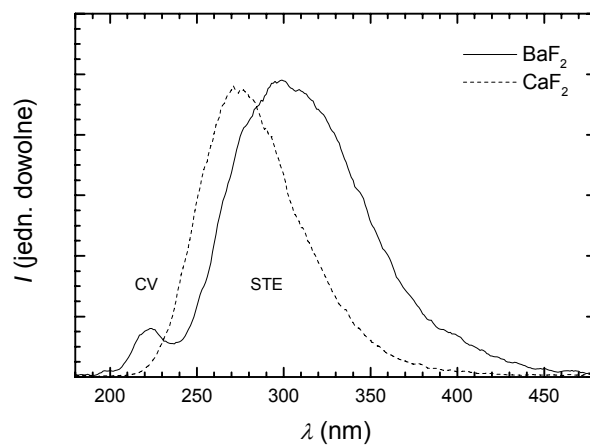
Tabela 1.6.

Emisja CV w różnych kryształach (dwie ostatnie kolumny zawierają literaturowe dane eksperymentalne: $\lambda_{\max}$ - długość fali w maksimum, τ - stała czasowa zaniku) [18,28,29,30].

kryształ	E_g (eV)	E_g' (eV)	E_g / E_g'	$\lambda_{\max}$ (nm)	τ (ns)
CaF_2	12.1	12.5-17.3	0.70-0.97	-	-
SrF_2	11.2	8.4-12.8	0.88-1.33	-	-
BaF_2	10.5	4.4-7.8	1.35-2.39	195, 220	0.8
CsF	9.9	< 4.5	> 2.20	390	2.9
CsCl	8.3	1.0-5.0	1.66-8.30	240, 270	0.9
RbF	10.3	< 7.5	> 1.37	205, 235	1.3

⁵ Patrz: rys. 1.6.

⁶ Co prawda w SrF_2 warunek /1.19/ częściowo dopuszcza występowanie emisji CV, jednak brakuje potwierdzenia eksperymentalnego.



Rys. 1.7.

Widma radioluminescencji kryształów CaF_2 i BaF_2 ⁷.

⁷ Widma zostały zmierzone w temperaturze pokojowej przy użyciu układu opisanego w rozdziale 4.2.1. Ponieważ nie należą one do wyników nowych, umieszczone są w tym miejscu, a nie w dalszej części pracy.

2. Jony ziem rzadkich w sieci fluorkowej

2.1. Struktura elektronowa jonów ziem rzadkich

Już pierwsze badania właściwości luminescencyjnych mineralnego CaF_2 wykazały, że charakteryzuje się on wydajną emisją światła widzialnego przy wzbudzeniu promieniowaniem ultrafioletowym (UV). Wkrótce zauważono, że oprócz pewnej wspólnej emisji (zidentyfikowanej później jako ekscytonowa) kryształy z poszczególnych złóż wykazują różne emisje dodatkowe. Ich źródłem okazały się śladowe ilości jonów ziem rzadkich obecne we fluorycie.

Tabela 2.1.

Konfiguracje elektronowe w stanie podstawowym atomów oraz jedno-, dwu- i trójwartościowych jonów ziem rzadkich (należy pamiętać, że w zapisie skrótowym opuszczamy człon $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6$) [31].

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

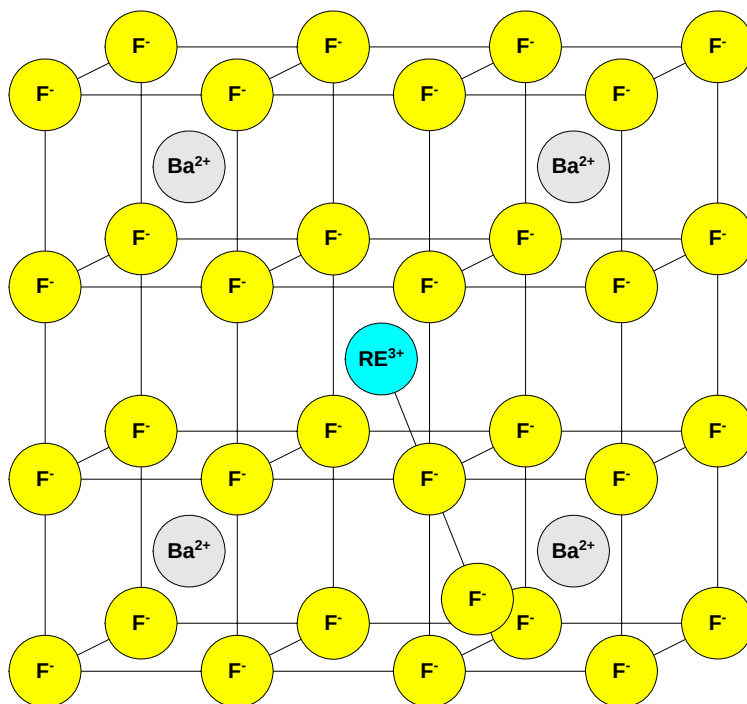
Mianem ziem rzadkich (RE^{1+}) określa się ze względu na małe rozpowszechnienie w przyrodzie szereg lantanowców, czyli pierwiastków z grupy III B szóstego okresu układu Mendelejewa, o liczbach atomowych od 57 do 71. Pierwszy z lantanowców, lantan $_{57}\text{La}$, posiada w stanie podstawowym konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6 d^1 6s^2$, czyli $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, co będziemy zapisywać skrótowo jako $5d^1 6s^2$. Wraz ze wzrostem liczby atomowej kolejne lantanowce posiadają coraz bardziej zapełnioną podpowłokę $4f$. Dodatkowo jony ziem rzadkich, w zależności od wartościowości, pozbawione są od jednego do trzech elektronów z zewnętrznych podpowłok $6s$ i $5d$ (tabela 2.1). Na ich własności luminescencyjne zasadniczy wpływ mają zatem elektrony z

¹ ang. „rare earths”

podpowłoki 4f. Warto wspomnieć, że autorem historycznie pierwszej publikacji [32] poświęconej spektroskopii lantanowców był sam Becquerel, odkrywca promieniotwórczości.

2.2. Kompensacja ładunku; symetrie w otoczeniu jonów RE^{3+}

Dodanie niewielkiej ilości ziem rzadkich podczas hodowli kryształów fluorków ziem alkalicznych powoduje zastępowanie jonów Me^{2+} jonami RE^{2+} lub RE^{3+} . Ze względu na większą stabilność, lantanowce preferują stan ładunkowy 3+ [33] (wyjątkiem są jony Eu^{2+} i Yb^{2+} , dążące do wypełnienia odpowiednio połowy i całej podpowłoki 4f). Obecność jonów RE^{3+} w miejscu jonów Me^{2+} wymaga jednak kompensacji nadmiarowego ładunku dodatniego. W kryształach nie zawierających tlenu kompensatorami są dodatkowe jony F^- w punktach międzywęzłowych. Powoduje to redukcję symetrii w otoczeniu jonu RE^{3+} z oktaedrycznej O_h do trygonalnej C_{3v} (rys. 2.1) lub tetragonalnej C_{4v} (rys. 2.2). Przy wyższych koncentracjach ziem rzadkich (w procentach molowych od 0.1 % w górę [1]) tworzą się czasami tzw. centra dimerowe o jeszcze niższej symetrii (C_{2v}). Jedynie w przypadku, gdy kompensator znajduje się w dużej odległości od jonu ziemi rzadkiej, można nadal mówić o symetrii oktaedrycznej. W kryształach zawierających tlen możliwa jest kompensacja poprzez zastąpienie węzłowych jonów F^- jonami O^{2-} (rys. 2.3), z redukcją symetrii do trygonalnej C_{3v} .



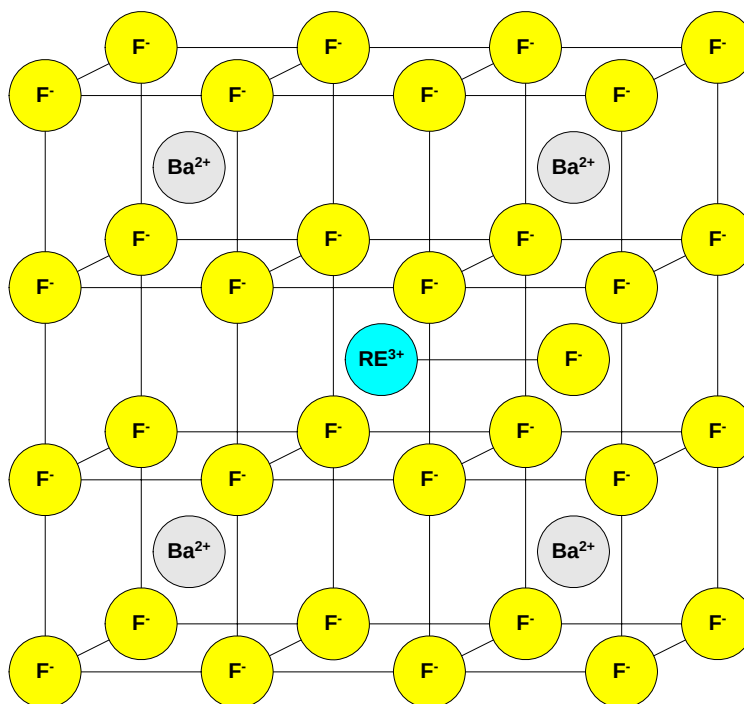
Rys. 2.1.

Kompensacja nadmiarowego ładunku dodatniego jonu RE^{3+} poprzez dodatkowy, międzywęzłowy jon F^- (przypadek symetrii trygonalnej).

Na podstawie wyników obliczeń oraz badań ESR ² Brown i jego współpracownicy [34] ustalili dominujące symetrie w otoczeniu trójwartościowych jonów ziem rzadkich w kryształach fluorków ziem alkalicznych wolnych od tlenu (tabela 2.2). W zaproponowanym przez nich modelu rodzaj symetrii wiąże się z kontrakcją jonów F^- wokół jonu RE^{3+} (podstawiającego jon Me^{2+}). Kontrakcja spowodowana jest obecnością nadmiarowego ładunku dodatniego i wpływa na lokalizację

² ang. „electron spin resonance”

dodatkowego jonu F^- kompensującego ten ładunek. Wielkość tego efektu zależy od różnicy ΔR pomiędzy promieniami jonu Me^{2+} a jonu RE^{3+} ³. Po przekroczeniu wartości krytycznej ΔR_c położenie kompensatora F^- prowadzące do symetrii trygonalnej staje się korzystniejsze energetycznie. Wyznaczone przez grupę Browna [34] wartości ΔR_c wynoszą odpowiednio 0.006, 0.015 i 0.026 nm dla CaF_2 , SrF_2 i BaF_2 .



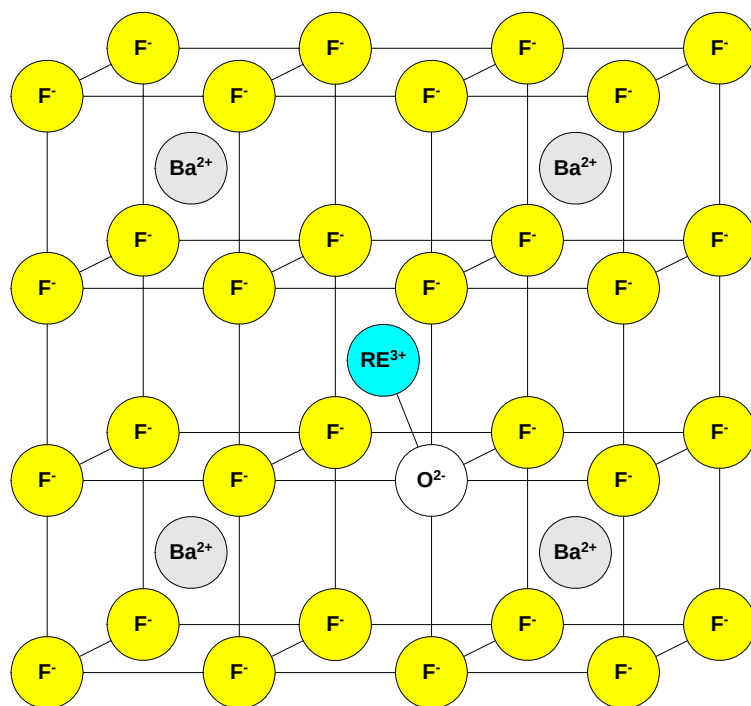
Rys. 2.2.

Kompensacja nadmiarowego ładunku dodatniego jonu RE^{3+} poprzez dodatkowy, międzywęzłowy jon F^- (przypadek symetrii tetragonalnej).

Dwuwartościowe jony niektórych ziem rzadkich (Eu, Sm, Tm) są obecne w kryształach hodowanych w atmosferze H_2 [35]. Stabilne jony RE^{2+} można uzyskać poprzez całkowite wyeliminowanie kompensatorów F^- . Najlepszym tego sposobem jest redukcja kryształu w atmosferze metalu alkalicznego w temperaturze około 1000 K [36]. Osobnym zagadnieniem jest konwersja jonów trójwartościowych do stanu dwuwartościowego pod wpływem promieniowania jonizującego⁴.

³ Porównaj: tabela 1.1.

⁴ Patrz: rozdział 3.3.2.



Rys. 2.3.

Kompensacja nadmiarowego ładunku dodatniego jonu RE^{3+} poprzez zastąpienie węzłowego jonu F^- jodem O^{2-} .

Tabela 2.2.

Przeważające symetrie w otoczeniu jonu RE^{3+} we fluorkach ziem alkalicznych [34].

jon	symetria w otoczeniu jonu ziemi rzadkiej		
	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
La ³⁺	tetragonalna	tetragonalna	tetragonalna
Ce ³⁺			
Pr ³⁺			
Nd ³⁺			trygonalna
Sm ³⁺			
Eu ³⁺			
Gd ³⁺			
Tb ³⁺			
Dy ³⁺			
Ho ³⁺		trygonalna	
Er ³⁺			
Tm ³⁺			
Yb ³⁺			

2.3. Poziomy energetyczne jonów ziem rzadkich

2.3.1. Konfiguracja $4f^n$

Optycznie aktywne elektrony z podpowłoki $4f$ są ekranowane z zewnątrz przez elektrony z podpowłok $5s$ i $5p$. W efekcie występuje niewielka różnica pomiędzy rozkładem poziomów energetycznych konfiguracji $4f^n$ dla jonu swobodnego a dla jonu w sieci krystalicznej. Poziomy te opisane są liczbami kwantowymi L , S , J i M_J (notacja spektroskopowa $^{2S+1}L_J$), przy czym w pewnym stopniu dopuszcza się ich mieszanie. Obecność pola krystalicznego powoduje dodatkowe rozszczepienie (obserwowane zazwyczaj jako poszerzenie) poziomów, którego wielkość odzwierciedla zarówno siłę pola, jak i różne rodzaje symetrii w otoczeniu jonu. Poszerzenie to nie przewyższa jednak odległości między sąsiednimi poziomami, zatem najważniejsze cechy ich rozkładu pozostają takie same w różnych kryształach.

Wyznaczanie energii poziomów konfiguracji $4f^n$ dla jonu swobodnego rozpoczyna się od przybliżenia pola centralnego. Zgodnie z tym przybliżeniem zaniedbuje się oddziaływanie wzajemne elektronów $4f$ oraz przyjmuje się, że każdy elektron $4f$ znajduje się w sferycznym potencjale V_0 pochodzącym od jądra i pozostałych, zamkniętych powłok elektronowych. Dla n elektronów $4f$ hamiltonian H_0 jest sumą wyrazów jednoelektronowych:

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_0(r_i) \right) \quad /2.1/$$

(p_i - pęd i -tego elektronu, m - masa elektronu, r_i - położenie i -tego elektronu). Przy takiej postaci hamiltonianu danej konfiguracji zostaje przypisana tylko jedna wartość energii ⁵.

Kolejnym krokiem jest uwzględnienie oddziaływań: elektrostatycznego i spin-orbita. Oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy elektronami $4f$, reprezentowane przez hamiltonian H_{el} :

$$H_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{i,j}} \quad /2.2/$$

prowadzi do rozszczepienia na termy o różnych wartościach liczb kwantowych L i S . Liczbowo rozszczepienie to opisane jest przez sumę tzw. całek Slatera $F^{(k)}$ postaci:

$$F^{(k)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{(\min(r_i, r_j))^k}{(\max(r_i, r_j))^{k+1}} R_{4f}^2(r_i) R_{4f}^2(r_j) r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \quad /2.3/$$

(R_{4f} - część radialna funkcji falowej $|n, l, m_l, m_s\rangle$ pojedynczego elektronu $4f$). Dla konfiguracji $4f^n$ znaczenie mają jedynie $F^{(0)}$, $F^{(2)}$, $F^{(4)}$ i $F^{(6)}$, przy czym przyczynę od $F^{(0)}$ jest taki sam dla wszystkich termów LS, dzięki czemu może być zaniedbany. Często używa się też tzw. zmodyfikowanych całek Slatera F_k , zdefiniowanych następująco [37]:

$$F_2 = \frac{F^{(2)}}{225} \quad /2.4/$$

$$F_4 = \frac{F^{(4)}}{1089} \quad /2.5/$$

$$F_6 = \frac{25F^{(6)}}{184041} \quad /2.6/$$

⁵ Patrz: rys. 2.6.

Freeman i Watson [38] wyznaczyli wartości F_2 , F_4 i F_6 przy użyciu funkcji falowych typu Hartree-Focka. Dieke [39] zebrał wartości F_2 uzyskane na podstawie obliczeń oraz z szeregu danych eksperymentalnych. Podobnego zestawienia dokonali Carnall i jego współpracownicy [40].

Oddziaływanie spin-orbita zapisuje się przy pomocy hamiltonianu:

$$H_{s-o} = \sum_i \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad /2.7/$$

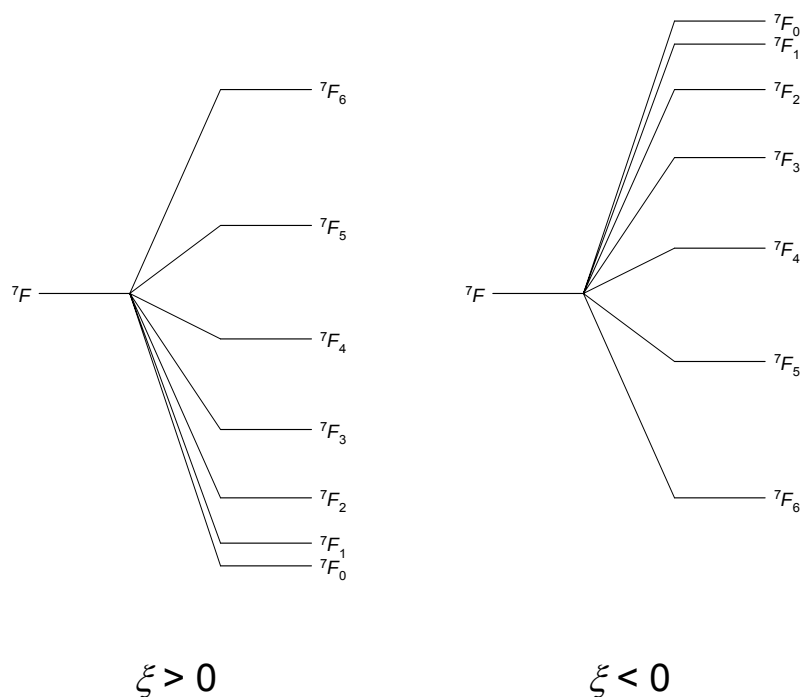
W przypadku elektronów 4f oddziaływanie to jest dużo słabsze od odpychania elektrostatycznego, w konsekwencji czego mieszanie termów o tych samych wartościach J i M_J , a różnych wartościach L i S, jest niewielkie. W przybliżeniu Russella-Saundersa zaniedbuje się mieszanie termów i hamiltonian przyjmuje prostszą postać:

$$H_{s-o} = \xi \vec{S} \cdot \vec{L} \quad /2.8/$$

Wpływ oddziaływania spin-orbita przejawia się w rozszczepieniu termów LS na szereg stanów $|L, S, J, M_J\rangle$ (tzw. J-multipletów), różniących się wartościami liczb kwantowych J i M_J . Ich przesunięcie względem położenia poziomu nierozszczepionego dane jest wyrażeniem:

$$E_{s-o}(L, S, J) = \frac{1}{2} \xi (J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)) \quad /2.9/$$

Jako przykład rozważmy term 7F . Liczba kwantowa J może przyjmować wartości od $|S - L|$ do $S + L$, czyli w tym przypadku od 0 do 6 ($S = 3$, $L = 3$). Następuje zatem rozszczepienie termu 7F na siedem poziomów, których względne położenie ilustrują *tabela 2.3* i *rys. 2.4*. Zgodnie z regułą interwałów Lande'go odległość dwóch sąsiednich poziomów jest równa $|\xi|J$ ⁶. Ponieważ dopuszczalne wartości liczby kwantowej M_J zawarte są w przedziale $-J \leq M_J \leq J$, każdy z J-multipletów jest $(2J + 1)$ -krotnie zdegenerowany.



Rys. 2.4.

Rozszczepienie termu 7F na J-multiplety w przybliżeniu Russella-Saundersa.

⁶ Podstawiamy większą z dwóch wartości J.

Tabela 2.3.

Rozszczepienie termu 7F na J-multiplety w przybliżeniu Russella-Saundersa.

J	$E_{s-o} (\xi > 0)$	$E_{s-o} (\xi < 0)$
0	$-12 \xi $	$12 \xi $
1	$-11 \xi $	$11 \xi $
2	$-9 \xi $	$9 \xi $
3	$-6 \xi $	$6 \xi $
4	$-2 \xi $	$2 \xi $
5	$3 \xi $	$-3 \xi $
6	$9 \xi $	$-9 \xi $

Układ n ujemnych elektronów $4f$ można traktować jak układ $(14 - n)$ dodatnich elektronów w zapełnionej podpowłoce $4f$. Energia oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy n ujemnymi elektronami jest z dokładnością do stałej równa energii oddziaływań pomiędzy $(14 - n)$ dodatnimi elektronami, ta z kolei jest taka sama jak w przypadku oddziaływań pomiędzy $(14 - n)$ ujemnymi elektronami. Wynika z tego, że pary jonów ziem rzadkich o konfiguracjach $4f^n$ i $4f^{14-n}$ charakteryzują się podobnymi właściwościami spektroskopowymi. Kolejność termów LS jest identyczna, jednakże całki Slatera posiadają większe wartości dla jonów o $n > 7$, w związku z czym odległości między termami są w tych jonach większe. Energie oddziaływania spin-orbita dla obydwu konfiguracji różnią się znakiem, zatem kolejność J-multipletów jest odwrócona⁷. Dodatkowo wraz ze wzrostem n wartość czynnika ξ rośnie kilkakrotnie, zwiększając wzajemne odległości J-multipletów. Przykładowo $|\xi| \approx 759 \text{ cm}^{-1}$ dla Pr^{3+} ($n = 2$), a dla Yb^{3+} ($n = 13$) $|\xi| \approx 2883 \text{ cm}^{-1}$ [39].

Kiedy rozkład poziomów energetycznych konfiguracji $4f^n$ dla jonu swobodnego jest już znany, a jon wbudowany jest w sieć krystaliczną, należy uwzględnić oddziaływanie elektronów $4f$ z polem krystalicznym. Hamiltonian H_c tego oddziaływania można przedstawić w postaci:

$$H_c = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{t=-k}^k B_t^k C_t^{(k)}(\theta, \varphi) \quad /2.10/$$

przy czym:

$$C_t^{(k)}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,t}(\theta, \varphi) \quad /2.11/$$

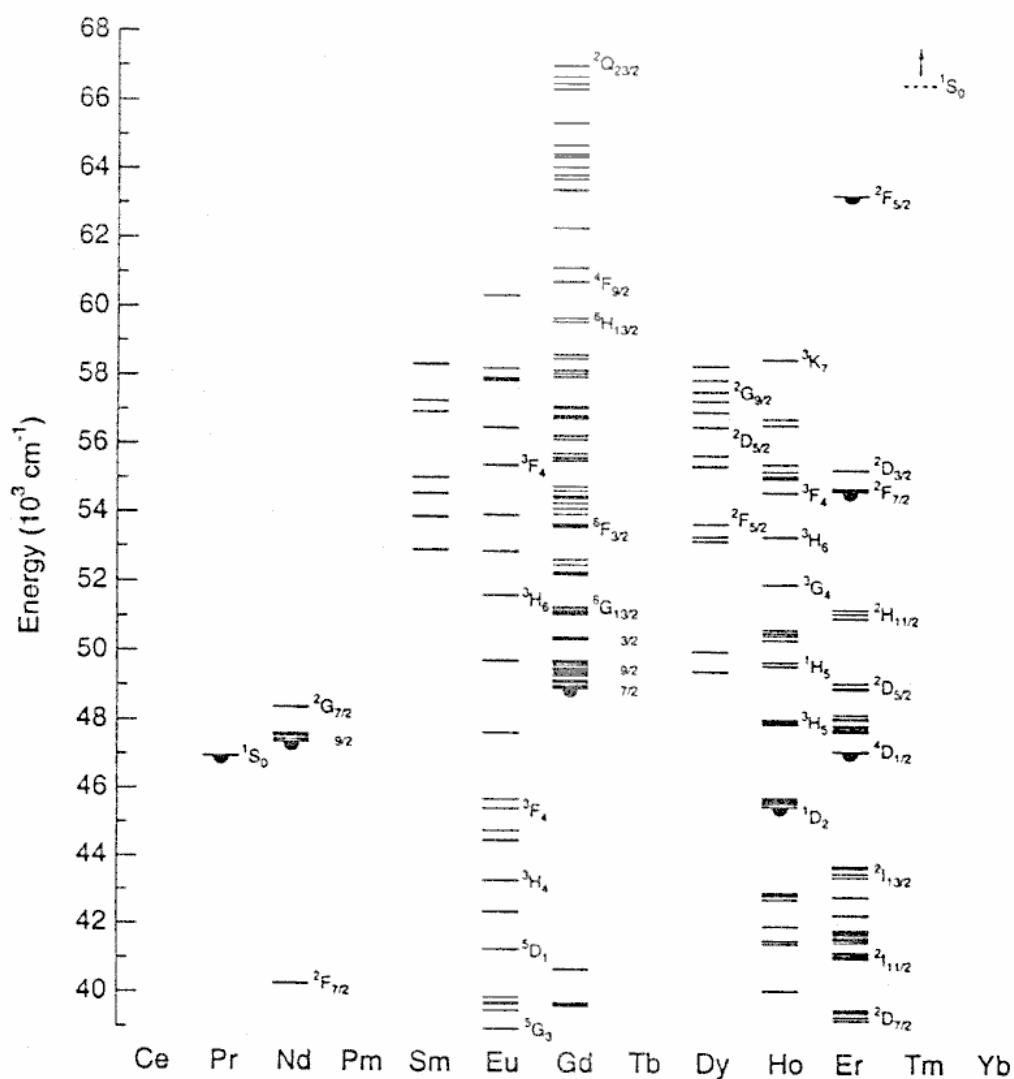
(B_t^k - parametry pola krystalicznego, $Y_{k,t}$ - części katowe funkcji falowej, tzw. sferyczne harmoniki). Podobnie jak przy całkach Slatera, znaczenie mają jedynie wyrazy z $k \leq 6$. Ich wartości dla wszystkich lantanowców w LaCl_3 i niektórych w LaF_3 zebrali Carnall i jego współpracownicy [40]. Obecność pola krystalicznego znosi degenerację J-multipletów ze względu na liczbę kwantową M_J . Jak wspomniano wcześniej, efekt ten jest na tyle mały, że zwykle obserwuje się go jedynie jako poszerzenie poziomów⁸. Wykonując pomiary spektroskopowe z wysoką rozdzielczością można jednak wyodrębnić przejścia zachodzące pomiędzy rozszczepionymi składowymi J-multipletów. Przykładem są wyniki badań przejść emisyjnych $4f^6 {}^5D_0 \rightarrow 4f^6 {}^7F_1$ w kryształach $\text{CdF}_2:\text{Eu}$, na podstawie których Hommel i Langer [41] przeprowadzili analizę symetrii w otoczeniu jonów Eu^{3+} . Wykorzystali do tego teorię grup, zgodnie z którą poziom 7F_1 w symetrii O_h w ogóle nie ulega rozszczepieniu, natomiast w symetriach C_{3v} i C_{4v} rozszczepia się na dwa, a w symetrii C_{2v} na trzy stany. Chociaż wzajemne odległości rozszczepionych linii nie przekraczały 5 nm, zastosowana

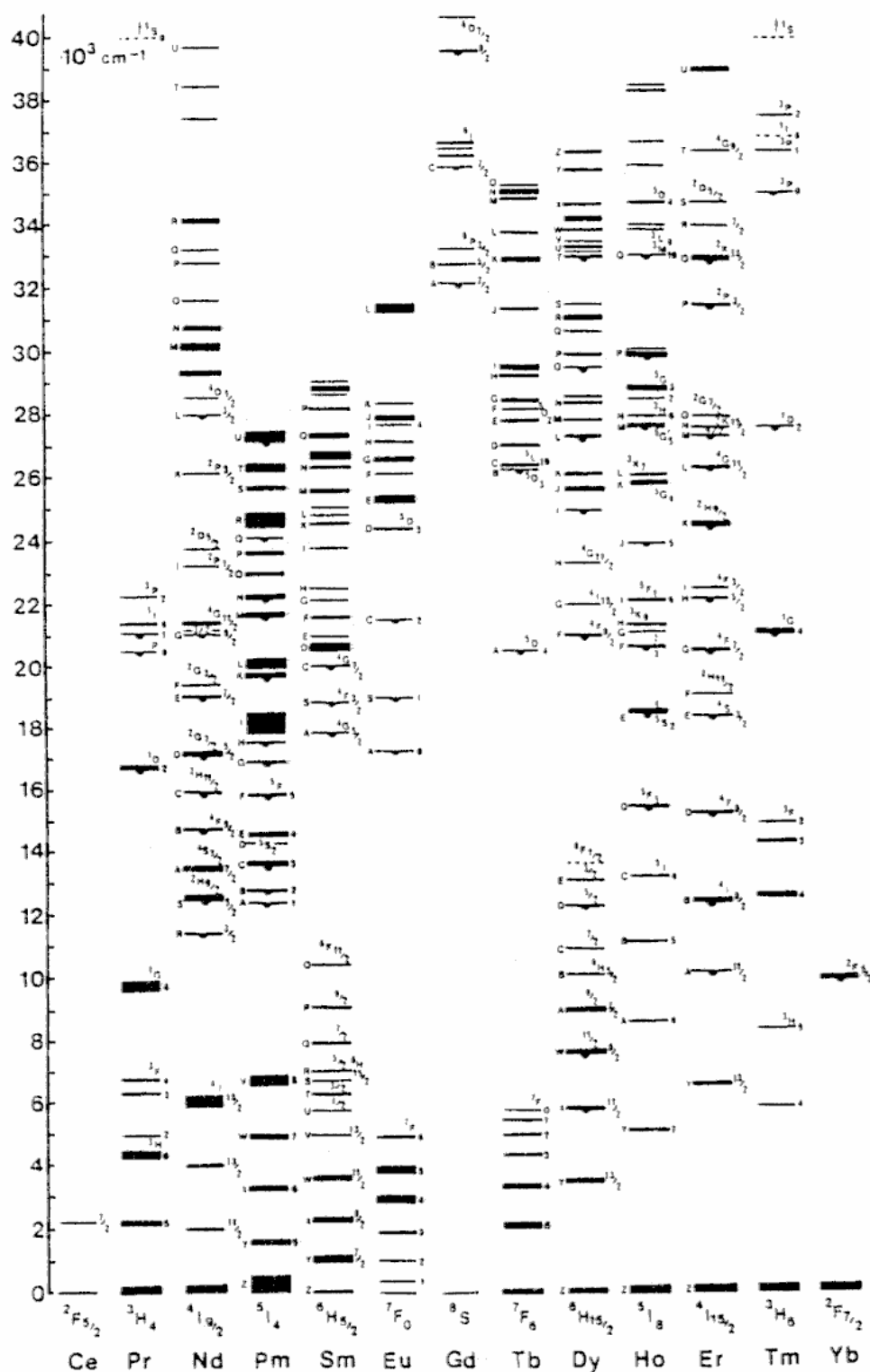
⁷ Tabela 2.3 i rys. 2.4 uwzględniają dwie możliwości (porównaj: rys. 2.5, jony Eu^{3+} i Tb^{3+}).

⁸ Mieszanie poziomów o różnych wartościach J jest również niewielkie, ale nie można go zaniedbywać.

rozdzielczość nie pozostawiała wątpliwości co do ich liczby. Dodatkowe pomiary były więc potrzebne wyłącznie do odróżnienia symetrii C_{3v} od C_{4v} .

Trudno byłoby znaleźć lepsze zakończenie tego rozdziału niż prezentacja spektakularnego diagramu Dieke'a [39,42], przedstawiającego rozkład poziomów energetycznych konfiguracji $4f^n$ wszystkich trójwartościowych jonów ziem rzadkich w przedziale od 0 do 40000 cm^{-1} (rys. 2.5). Dla jonów dwuwartościowych rozkład jest podobny (przesunięty o jeden pierwiastek), gdyż jony zRE^{2+} (z wyjątkiem ^{64}Gd i ^{71}Lu) posiadają w stanie podstawowym takie same konfiguracje elektronowe jak jony z+1RE^{3+} . Systematyczne badania w próżniowym nadfiolecie przeprowadzone w ciągu kilku ostatnich lat przez Wegha i współpracowników [43] umożliwiły rozszerzenie diagramu Dieke'a do energii 70000 cm^{-1} (rys. 2.6). Chociaż diagramy dotyczą sieci LaCl_3 i LiYF_4 , mogą być z niezłym skutkiem stosowane dla wielu innych kryształów, szczególnie w zakresie niższych energii. Dowodem są m.in. wyniki badań struktury energetycznej jonów Pr^{3+} ($4f^2$) i Er^{3+} ($4f^{11}$) w CaF_2 , opublikowane przez Hargreavesa [44], Pollacka [45] i Rectora ze współpracownikami [46].



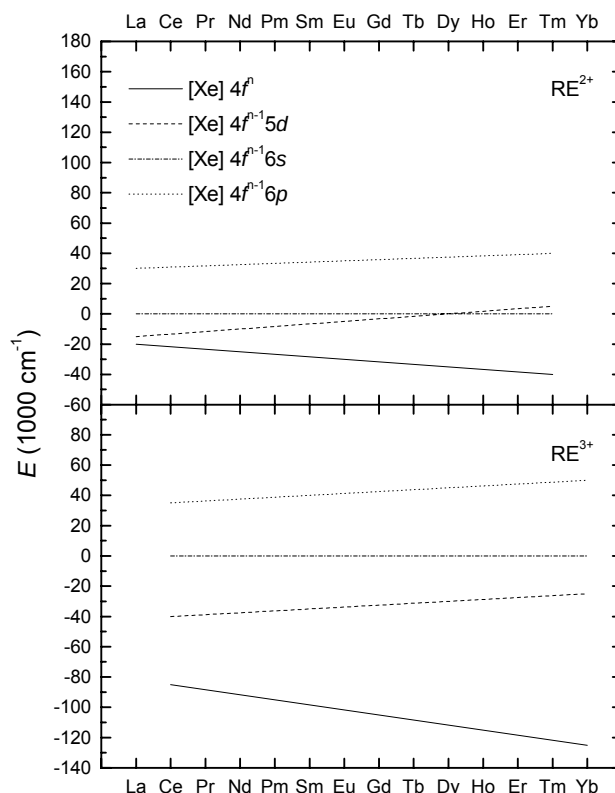


Rys. 2.5.

Poziomy energetyczne konfiguracji $4f^n$ trójwartościowych jonów ziem rzadkich w kryształach LaCl_3 (diagram Dieke'a) [39,42].

2.3.2. Konfiguracja $4f^{n-1}5d$

Dysponując szeregiem danych eksperymentalnych Dieke i Crosswhite [42] oszacowali (w ramach przybliżenia pola centralnego) względne energie poszczególnych konfiguracji elektronowych dwu- i trójwartościowych swobodnych jonów ziem rzadkich (rys. 2.7). Pierwszą z konfiguracji wzbudzonych wszystkich jonów RE^{3+} jest konfiguracja $4f^{n-1}5d$. W przypadku jonów RE^{2+} energie poziomów konfiguracji $4f^{n-1}5d$ i $4f^{n-1}6s$ przecinają się w pobliżu jonu Dy^{2+} . Bez względu na stan ładunkowy, wraz ze wzrostem n zwiększa się różnica energii pomiędzy konfiguracjami $4f^n$ a $4f^{n-1}5d$. Oznacza to, że przejścia interkonfiguracyjne są w cięższych lantanowcach przesunięte w kierunku nadfioletu.



Rys. 2.7.

Względne energie poszczególnych konfiguracji elektronowych swobodnych jonów RE^{2+} i RE^{3+} w przybliżeniu pola centralnego [42].

Na rozkład poziomów energetycznych konfiguracji $4f^{n-1}5d$ silny wpływ wywiera pole krystaliczne, a słabszy oddziaływanie elektronu $5d$ z dobrze ekranowanymi elektronami $4f$. Istotnym czynnikiem (zależnym od pola krystalicznego) jest rodzaj symetrii w otoczeniu jonu. Gdy symetria jest wysoka, stan elektronu $5d$ jest superpozycją dwóch orbitali. W polu oktaedrycznym O_h są to orbitale $|e_g\rangle$ i $|t_{2g}\rangle$, przy czym drugi z nich posiada wyższą energię. W polach o niższych symetriach orbitale te ulegają dalszemu rozszczepieniu. Przykładowo w symetrii tetragonalnej C_{4v} orbital $|e_g\rangle$ rozszczepia się na dwie, a $|t_{2g}\rangle$ na trzy (w tym dwie zdegenerowane) składowe [47]:

$$|e_g\rangle = \frac{1}{2}(|x^2 - y^2\rangle + |2z^2 - x^2 - y^2\rangle) \quad /2.12/$$

$$|t_{2g}\rangle = \frac{1}{3}(|xy\rangle + |yz\rangle + |zx\rangle) \quad /2.13/$$

Przypomnijmy, że z symetrią oktaedryczną mamy do czynienia w kryształach $\text{MeF}_2:\text{RE}^{2+}$ (wyjątek stanowią jony La^{2+} , Ce^{2+} , Gd^{2+} i Tb^{2+} , tworzące centra PC [48,49]⁹). W kryształach $\text{MeF}_2:\text{RE}^{3+}$ o symetrii oktaedrycznej możemy mówić jedynie w przypadku dużej odległości jon-kompensator, natomiast obecność lokalnych kompensatorów F^- prowadzi najczęściej do symetrii trygonalnej lub tetragonalnej¹⁰.

Oprócz cytowanej wcześniej pracy Dieke'a i Crosswhite'a [42], w której znaleźć można także dane na temat lokalizacji poziomów konfiguracji $4f^{n-1}5d$ względem $4f^n$ we wszystkich swobodnych dwu- i trójwartościowych jonach lantanowców, należy wspomnieć o innych publikacjach, w których konfiguracje wzbudzone jonów RE^{2+} i RE^{3+} stanowiły temat wiodący. Już na początku lat czterdziestych XX wieku Kröger i Bakker [50] obserwowali emisję $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} w różnych materiałach (m.in. w kryształach $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ i $\text{SrF}_2:\text{Ce}$) i określili przybliżone położenia poziomów konfiguracji $4f$ i $5d$, przedstawiając „general term scheme of the cerium phosphors” (ogólny schemat termów w fosforach cerowych). Bardzo dokładnych danych na temat orbitali $5d$ jonów Ce^{3+} i Pr^{3+} we fluorkach ziem alkalicznych (symetria tetragonalna C_{4v}) dostarczył Loh [47,51] (tabela 2.4). W innej pracy [52] przedstawił on widma absorpcji kryształów CaF_2 aktywowanych jonami Ce^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{2+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{2+} , Tm^{3+} , Yb^{2+} i Yb^{3+} , SrF_2 jonami Sm^{2+} , Eu^{2+} i Tm^{2+} oraz BaF_2 jonami Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{2+} i Tm^{2+} . Z widm tych wynika, że różnica energii pomiędzy orbitalami $|t_{2g}\rangle$ a $|e_g\rangle$ wynosi 10000-20000 cm^{-1} . Wcześniej absorpcję wszystkich dwuwartościowych jonów ziem rzadkich w CaF_2 badali także McClure i Kiss [53]. Spośród jonów RE^{2+} największym zainteresowaniem cieszyły się Eu^{2+} i Yb^{2+} (głównie ze względu na stabilność w stanie $2+$), czego dowodem są publikacje Kaplyanski'ego i Feofilova [54] (Eu^{2+} i Yb^{2+} w CaF_2 , SrF_2 i BaF_2), Pipera i współpracowników [55] (Yb^{2+} w SrCl_2), Loha [56,57] (Eu^{2+} i Yb^{2+} w CaF_2 , SrF_2 i SrCl_2) oraz Chase'go [58] (Eu^{2+} w CaF_2 , SrF_2 i BaF_2). Warta zacytowania jest także praca Weakliema i jego współpracowników [49], w której przedstawione są informacje na temat konfiguracji $4f^n$ i $4f^{n-1}5d$ jonów RE^{2+} w CaF_2 uzyskane nie z widm absorpcji, lecz dzięki pomiarom MLD i MCD (liniowego i kołowego dichroizmu magneto-optycznego).

Tabela 2.4.

Energie tetragonalnych składników orbitali $5d$ jonów Ce^{3+} i Pr^{3+} we fluorkach ziem alkalicznych [47,51].

jon	kryształ	energia (cm^{-1})			
		$ x^2 - y^2\rangle$	$ 2z^2 - x^2 - y^2\rangle$	$ xy\rangle$	$ yz\rangle, zx\rangle$
Ce^{3+}	CaF_2	32400	49500	51100	53900
	SrF_2	33600	48800	50300	53400
	BaF_2	34200	50000	51700	53500
Pr^{3+}	CaF_2	45600	62000	65000	67600
	SrF_2	46800	61800	63500	67200
	BaF_2	47300	63000	63800	66500

Z szeregu poziomów energetycznych konfiguracji $4f^{n-1}5d$ najważniejszy dla właściwości luminescencyjnych jonu jest poziom najniższy, gdyż z niego zwykle zachodzi emisja $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$. Nic więc dziwnego, że w wielu publikacjach dotyczących konfiguracji wzbudzonych jonów

⁹ Patrz: rozdział 3.4.6.

¹⁰ Porównaj: tabela 2.2.

lantanowców był on głównym przedmiotem zainteresowania. Jorgensen [59] podał wyrażenie pozwalające na wyznaczenie położenia tego poziomu w swobodnych jonach RE^{3+} . Loh [60] na podstawie widm absorpcji wyznaczył minimalne energie przejść $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ wszystkich jonów RE^{3+} (z wyjątkiem nietrwałego Pm^{3+}) w CaF_2 . Energie te (tabela 2.5) są o około 18000 cm^{-1} niższe od wartości wyznaczonych na podstawie wzoru Jorgensena [59], co potwierdza silne działanie pola krystalicznego. Dorenbos [61] zebrał odpowiednie dane eksperymentalne dotyczące głównie jonu Ce^{3+} , ale za to w ponad trzystu materiałach.

Tabela 2.5.

Przejścia absorpcyjne $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ o najmniejszej energii w trójwartościowych jonach ziem rzadkich w kryształach CaF_2 [60].

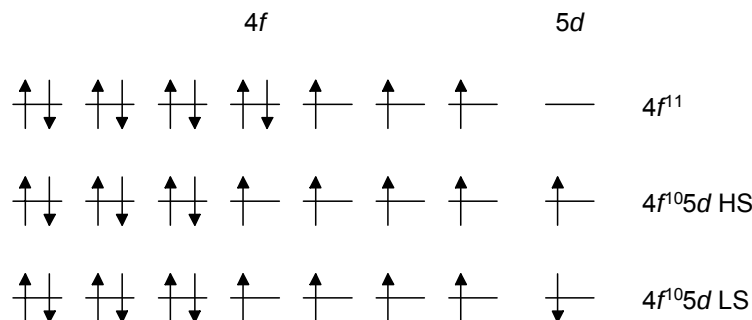
jon	minimalna energia przejścia $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (cm^{-1} / nm)	przekrój czynny na absorpcję $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (cm^2)
Ce^{3+}	32500 / 308	$3.90 \cdot 10^{-18}$
Pr^{3+}	45600 / 219	$5.50 \cdot 10^{-18}$
Nd^{3+}	55900 / 179	$5.00 \cdot 10^{-18}$
Sm^{3+}	59500 / 168	$5.50 \cdot 10^{-18}$
Eu^{3+}	68500 / 146	$4.20 \cdot 10^{-18}$
Gd^{3+}	> 78000 / < 128	-
Tb^{3+}	46500 / 215	$2.70 \cdot 10^{-18}$
Dy^{3+}	58900 / 170	$2.80 \cdot 10^{-18}$
Ho^{3+}	64100 / 156	$1.20 \cdot 10^{-18}$
Er^{3+}	64200 / 156	$2.75 \cdot 10^{-18}$
Tm^{3+}	64000 / 156	$3.74 \cdot 10^{-18}$
Yb^{3+}	70700 / 141	$3.20 \cdot 10^{-18}$
Lu^{3+}	> 80000 / < 125	-

Dla szybkości przejść interkonfiguracyjnych istotny jest problem ustawienia spinów w stanie podstawowym (konfiguracja $4f^n$) i wzbudzonym (konfiguracja $4f^{n-1}5d$). Choć już McClure i Kiss [53] rozważali ewentualność występowania przejść spinowo wzbronionych, a Loh [60] podejrzewał istnienie związku pomiędzy takimi przejściami i niższymi wartościami przekroju czynnego na absorpcję w cięższych lantanowcach ($n > 7$; tabela 2.5), dopiero Wegh i jego współpracownicy [62,63] zbadali to zagadnienie z dużą dokładnością. U jego podstaw leży reguła Hunda mówiąca, że najniższą energię posiada stan o największej możliwej (w danej konfiguracji) wartości spinowej liczby kwantowej S i orbitalnej liczby kwantowej L ¹¹. Jako przykład rozważmy jon Er^{3+} . W stanie podstawowym (konfiguracja $4f^{11}$) istnieją maksymalnie trzy niesparowane spiny (rys. 2.8), co odpowiada wartości $S = 3/2$. Po przejściu jednego elektronu na orbital $5d$, możliwe są dwa ustawienia jego spinu względem większości spinów elektronów $4f$: równoległe i antyrównoległe. W pierwszym przypadku liczba niesparowanych spinów wzrasta do pięciu ($S = 5/2$), a w drugim nie zmienia się ($S = 3/2$). Konsekwencją jest istnienie zarówno niskospinowych (LS), jak i wysokospinowych (HS) poziomów konfiguracji $4f^{10}5d$, przy czym zgodnie z regułą Hunda najniższy z nich jest wysokospinowy, a przejścia emisyjne $4f^{10}5d \rightarrow 4f^{11}$ zachodzące z tego poziomu są wzbronione ze względu na zmianę wartości liczby S z $5/2$ na $3/2$ ¹². Zauważmy, że problem ten nie występuje w

¹¹ Ułatwieniem jest fakt, że momenty $\vec{S}$ i $\vec{L}$ elektronów w powłokach zajętych są tak skompensowane, że analizując strukturę energetyczną w oparciu o regułę Hunda rozpatruje się tylko powłoki niezajęte.

¹² Patrz: rozdział 2.4.2.

jonach ziem rzadkich o $n \leq 7$, gdyż wówczas wartość S odpowiadająca najniższemu poziomowi konfiguracji $4f^{n-1}5d$ jest taka sama jak dla wszystkich poziomów konfiguracji $4f^n$.



Rys. 2.8.

Rozkład spinów elektronów w konfiguracjach $4f^{11}$, $4f^{10}5d$ LS i $4f^{10}5d$ HS.

2.4. Emisje jonów ziem rzadkich

Bogata struktura energetyczna lantanowców pozwala oczekiwać dużej liczby przejść emisyjnych. Gdy jon wbudowany jest w sieć krystaliczną, występowanie luminescencji uzależnione jest jednak m.in. od umiejscowienia poziomów energetycznych jonu w strukturze pasmowej kryształu. Informacji odnośnie lokalizacji poziomów dostarczają obliczenia [64] i pomiary spektroskopowe [65]. Dla emisji jonu ziemi rzadkiej z poziomu b (konfiguracja $4f^n$ lub wyższa) do poziomu a (konfiguracja $4f^n$) najkorzystniejsze jest położenie obydwu poziomów w przerwie energetycznej kryształu. W przeciwnym razie, jeśli poziom b leży w paśmie przewodnictwa, bezpośrednia emisja $b \rightarrow a$ nie zachodzi z powodu autojonizacji¹³, natomiast położenie poziomu a w paśmie walencyjnym, choć nie wyklucza obecności emisji, uniemożliwia radioluminescencję opartą na sekwencyjnym wychwycie nośników ładunku¹⁴. Ponieważ im wyższy jest stan ładunkowy jonu, tym niżej leżą jego poziomy energetyczne [65], pierwszy przypadek dotyczy zwykle jonów RE^{2+} , a drugi jonów RE^{3+} . Biorąc pod uwagę jedynie powyższe względy, należy zauważyć, że fluorki ziem alkalicznych dzięki szerokiej przerwie energetycznej stanowią bardzo dobry wybór sieci krystalicznej.

2.4.1. Przejścia intrakonfiguracyjne $4f^n \rightarrow 4f^n$

Przejścia optycznie w obrębie konfiguracji $4f^n$ obserwuje się jako ostre linie, co jest spowodowane słabym oddziaływaniem elektronów $4f$ z polem krystalicznym. Ponieważ zachodzą one pomiędzy poziomami o tej samej parzystości, nie mogą być przejściami elektryczno-dipolowymi (ED) zgodnie z regułą Laporte'a [66]. Za obecność linii $4f^n \rightarrow 4f^n$ w widmach kryształów aktywowanych jonami ziem rzadkich mogą zatem odpowiadać [67]:

- wymuszone przejścia elektryczno-dipolowe;
- przejścia magnetyczno-dipolowe (MD);
- przejścia elektryczno-kwadrupolowe (EQ).

Wymuszone przejścia elektryczno-dipolowe zachodzą wówczas, kiedy pole, w którym porusza się elektron, nie posiada symetrii ze względu na inwersję przestrzenną. Sytuacja taka występuje m.in. gdy jon ziemi rzadkiej znajduje się w węźle o symetrii O_h , T_d , C_{3v} lub C_{4v} . Wynikiem jest mieszanie poziomów konfiguracji $4f^n$ z poziomami o przeciwnej parzystości, należącymi do konfiguracji $4f^{n-1}5d$.

¹³ Patrz: rozdział 2.4.2.

¹⁴ Patrz: rozdział 3.3.2.

Chociaż efekt ten jest niewielki, w zupełności wystarcza do obserwacji składowej ED w emisji $4f^n \rightarrow 4f^n$.

Przejścia magnetyczno-dipolowe w obrębie konfiguracji $4f^n$ są dozwolone ze względu na parzystość. W przybliżeniu Russella-Saundersa podlegają one następującym regułom wyboru:

$$\Delta L = 0 \quad /2.14/$$

$$\Delta S = 0 \quad /2.15/$$

$$|\Delta J| \leq 1 \quad /2.16/$$

przy czym przejście $(J = 0) \rightarrow (J = 0)$ jest zabronione. Mieszanie poziomów o różnych wartościach J w pewnym stopniu pozwala na ominięcie zakazu /2.16/. Teoretyczny czas τ zaniku emisji $4f^n \rightarrow 4f^n$ związanej jedynie z przejściem MD dany jest wzorem [66]:

$$\tau = 1.5 \cdot 10^4 \frac{\lambda^2}{fN^3} \quad /2.17/$$

(λ - długość fali emisji w próżni, f - siła oscylatora, N - współczynnik załamania). Ze względu na niewielkie wartości sił oscylatora (rzędu 10^{-6} [68]), nie oczekuje się widzialnej emisji szybszej niż mikrosekundowa ¹⁵.

Przejścia elektryczno-kwadrupolowe $4f^n \rightarrow 4f^n$ są również dozwolone ze względu na parzystość. Obowiązują dla nich reguły wyboru:

$$|\Delta L| \leq 2 \quad /2.18/$$

$$\Delta S = 0 \quad /2.19/$$

$$|\Delta J| \leq 2 \quad /2.20/$$

Ponieważ w porównaniu z przejściami ED prawdopodobieństwa przejść EQ są o kilka rzędów niższe, zwykle traktuje się je za nieistotne dla rekombinacji promienistej.

2.4.2. Przejścia interkonfiguracyjne $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$

W odróżnieniu od ostrych linii emisyjnych $4f^n \rightarrow 4f^n$, przejścia optyczne $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ mają postać szerokich pasm, co jest związane z silnym oddziaływaniem elektronów $5d$ z polem krystalicznym. Przeciwna parzystość funkcji falowych stanu początkowego i końcowego, spowodowana zmianą konfiguracji, zezwala na przejścia elektryczno-dipolowe zgodne z regułami wyboru:

$$|\Delta L| \leq 6 \quad /2.21/$$

$$\Delta S = 0 \quad /2.22/$$

$$|\Delta J| \leq 6 \quad /2.23/$$

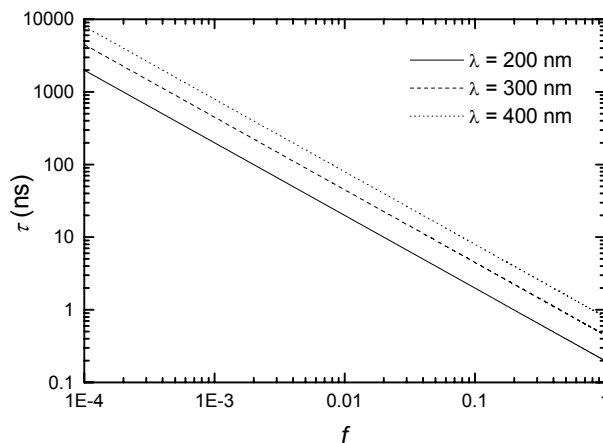
Chociaż wyrażenie na promienisty czas życia τ dla przejść ED [66]:

$$\tau = 1.5 \cdot 10^4 \frac{9\lambda^2}{fN(N^2 + 2)^2} \quad /2.24/$$

nie różni się wiele od równania /2.17/ dotyczącego przejść MD, emisja $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jest dużo szybsza od emisji $4f^n \rightarrow 4f^n$, czego przyczyną są większe wartości sił oscylatora f . Według oszacowań Loha [60] są one równe odpowiednio 10^{-2} i $4 \cdot 10^{-3}$ dla pierwszej ($n < 7$) i drugiej ($n \geq 7$) grupy jonów RE^{3+} w kryształach CaF_2 . Zgodnie z zależnością /2.24/ czas zaniku emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jest tym krótszy,

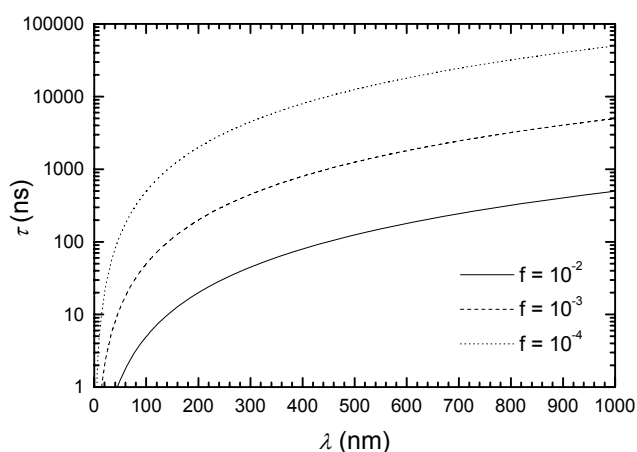
¹⁵ Patrz: rozdział 2.4.2.

im większa jest siła oscylatora oraz im mniejsza jest długość fali emitowanego promieniowania. Przykładowo, zakładając wartość współczynnika załamania $N=1.5$, dla $(f, \lambda) = (10^{-2}, 200 \text{ nm})$ otrzymujemy $\tau \sim 20 \text{ ns}$, podczas gdy dla $(f, \lambda) = (10^{-2}, 400 \text{ nm})$ $\tau \sim 80 \text{ ns}$. Szerszą ilustracją są wykresy funkcji $\tau = \tau(f)$ (rys. 2.9) oraz $\tau = \tau(\lambda)$ (rys. 2.10).



Rys. 2.9.

Czas zaniku emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jako funkcja siły oscylatora.



Rys. 2.10.

Czas zaniku emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jako funkcja długości fali emitowanego promieniowania.

Szybka emisję $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jonów lantanowców najłatwiej jest zaobserwować przy wzbudzeniu optycznym w pasma absorpcji $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. W wielu kryształach, w tym we fluorkach ziem alkalicznych, pojawia się ona także przy wzbudzeniu jonizacyjnym. Z drugiej strony nierzadkim zjawiskiem jest brak lub spowolnienie emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$. Najważniejsze możliwe tego przyczyny są zebrane w tabeli 2.6, a następnie omówione dokładniej.

Tabela 2.6.

Przyczyny braku lub spowolnienia emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$.

przyczyna	skutek	wybrane referencje
-----------	--------	--------------------

łamanie reguły wyboru $\Delta S = 0$	spowolnienie	[62,63]
lokalizacja poziomów konfiguracji $4f^{n-1}5d$ w paśmie przewodnictwa	brak	[69,70]
bliskość energetyczna poziomów konfiguracji $4f^n$ i $4f^{n-1}5d$	brak lub spowolnienie	[26]
obecność pułapek	spowolnienie	[71,72], niniejsza praca

Naruszenie reguły wyboru /2.22/ następuje wówczas, kiedy przejścia interkonfiguracyjne zachodzą z wysokospinowego poziomu konfiguracji $4f^{n-1}5d$ do niskospinowego poziomu konfiguracji $4f^n$ ¹⁶. Czas zaniku spinowo wzbronionej emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jest rzędu mikrosekund.

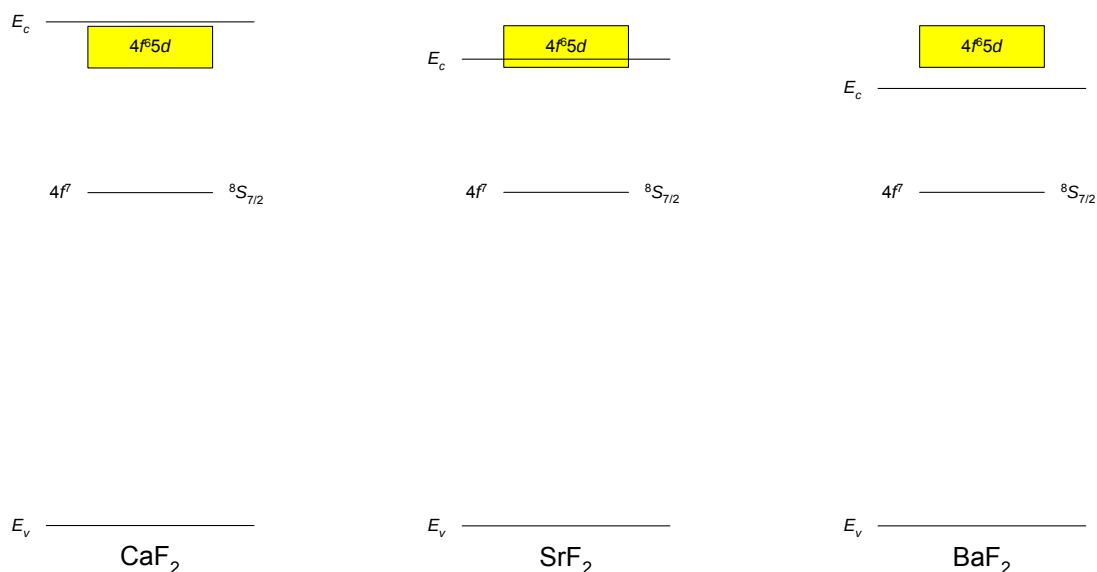
Jeżeli wszystkie poziomy konfiguracji $4f^{n-1}5d$ są położone powyżej dna pasma przewodnictwa kryształu, autojonizacja elektronu $5d$ staje się procesem bardziej prawdopodobnym od przejścia promienistego do stanu podstawowego (konfiguracja $4f^n$). Konsekwencją może być całkowity brak emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$. Jako przykład rozważmy luminescencję kryształów $\text{MeF}_2:\text{Eu}$. Podczas gdy w CaF_2 i SrF_2 obserwuje się silną niebieską ($\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$) emisję jonów Eu^{2+} , będącą wynikiem przejść interkonfiguracyjnych $4f^65d \rightarrow 4f^7$, w BaF_2 pojawia się dużo słabsza emisja przesunięta w kierunku dłuższych fal ($\lambda_{\text{max}} \sim 550 \text{ nm}$). Ta tzw. „anomalna” emisja występuje jedynie w niskiej temperaturze, a jej widmo wzbudzenia pokrywa się z widmem absorpcji jonów Eu^{2+} [69,73]. Ponieważ spośród fluorków ziem alkalicznych najwyższą przerwę energetyczną posiada BaF_2 , wszystkie poziomy konfiguracji $4f^65d$ znajdują się już w paśmie przewodnictwa tego kryształu (rys. 2.11). Po wzbudzeniu $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ następuje zatem autojonizacja elektronu $5d$, jednakże dodatni potencjał kulombowski tak powstałego jonu Eu^{3+} jest w stanie ten elektron przechwycić. W efekcie powstaje ekscyton związany, którego zanik prowadzi do emisji „anomalnej”, obserwowalnej jedynie poniżej 200 K w związku z silnym tłumieniem termicznym [58,74]. Innym znanym przykładem „anomalnej” luminescencji jest podczerwone pasmo w kryształach $\text{SrF}_2:\text{Yb}$ [69,74].

Przedstawiony w rozdziale 2.3.1 diagram Dieke’a wraz z uzupełnieniem pokazuje, że przedział energetyczny zajmowany przez poziomy należące do konfiguracji $4f^n$ jest bardzo szeroki. Porównując ich położenia z minimalnymi energiami przejść $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (tabela 2.5) łatwo zauważyć, że u większości jonów ziem rzadkich istnieją poziomy konfiguracji $4f^n$ zlokalizowane w obrębie lub w bezpośredniej bliskości przedziału zajmowanego przez poziomy konfiguracji $4f^{n-1}5d$. Sytuacja ta może mieć decydujący wpływ na występowanie i charakterystykę czasową emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$. Rozważmy dwa przypadki zilustrowane rys. 2.12. W pierwszym z nich poziom wzbudzony konfiguracji $4f^n$, oznaczony jako $(4f^n)^*$, znajduje się powyżej najniższego z poziomów konfiguracji $4f^{n-1}5d$ ¹⁷ i jego obecność nie ma wpływu na emisję $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ (przejście b). Inaczej jest w drugim przypadku, gdzie energia poziomu $(4f^n)^*$ jest nieco mniejsza od energii najniższego poziomu konfiguracji $4f^{n-1}5d$. Dominującym procesem jest wówczas emisja $4f^n \rightarrow 4f^n$ (przejście e), poprzedzona bezpromienistą relaksacją (przejście c). W wyniku obsadzania termicznego (przejście d) emisja $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ może również zachodzić, jednakże charakteryzuje się ona wydłużonym czasem zaniku, silnie zależnym od temperatury. Wyrazistym przykładem jest tu różna szybkość emisji $4f5d \rightarrow 4f^2$ jonów Pr^{3+} w kryształach $\text{MeF}_2:\text{Pr}$ i $\text{LaF}_3:\text{Pr}$, związana z położeniem poziomu 1S_0 należącego do konfiguracji $4f^2$ względem najniższego poziomu konfiguracji $4f5d$ (tabela 2.7). We fluorkach ziem alkalicznych $E(4f^2\ ^1S_0) > E_{\text{min}}(4f5d)$ ¹⁸ i obserwuje się szybką emisję o czasie zaniku równym około 20 ns [75,76], natomiast w LaF_3 $E(4f^2\ ^1S_0) < E_{\text{min}}(4f5d)$ i czas zaniku emisji $4f5d \rightarrow 4f^2$ wynosi 720 ns [77]. W tym miejscu warto też zwrócić uwagę na stosunkowo duże (wobec małego wpływu pola krystalicznego na konfigurację $4f^2$) różnice wśród opublikowanych wartości energii poziomu 1S_0 w różnych kryształach, np. 54200 cm^{-1} w CaF_2 [44], 48800 cm^{-1} w LaCl_3 [78], 46900-47000 cm^{-1} w LaF_3 [79,80] czy 46900 cm^{-1} w PrF_3 [80].

¹⁶ Zagadnienie to zostało wyjaśnione w rozdziale 2.3.2.

¹⁷ Dla przejrzystości prezentacji poziomy konfiguracji $4f^{n-1}5d$ są przedstawione jako jedno pasmo.

¹⁸ Patrz też: rys. 6.10.



Rys. 2.11.

Położenie poziomów konfiguracji $4f^n 5d$ w strukturze pasmowej fluorków ziem alkalicznych.

Tabela 2.7.

Czas zaniku emisji $4f^n 5d \rightarrow 4f^n$ jonów Pr^{3+} w kryształach $MeF_2:Pr$ i $LaF_3:Pr$ [44,51,75,76,77,79,80].

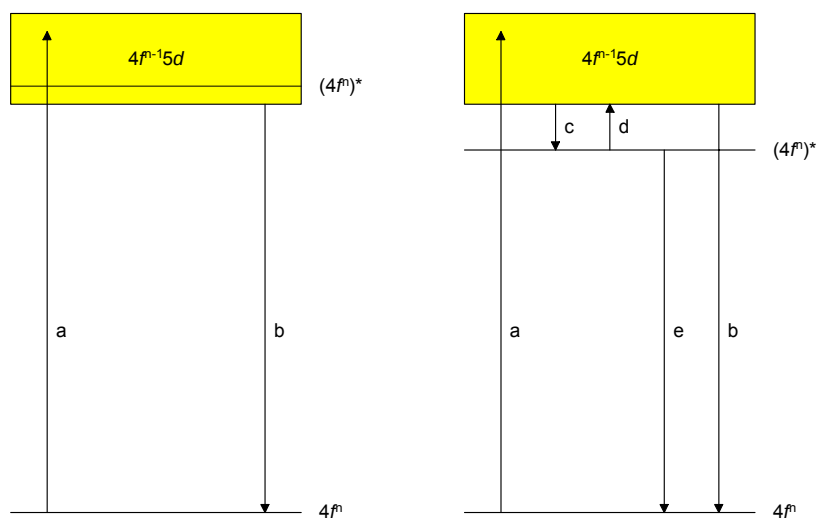
kryształ	$E(4f^{n-1}S_0)$ (cm ⁻¹)	$E_{min}(4f5d)$ (cm ⁻¹)	τ (ns)
MeF ₂	54200	45600-47300	20
LaF ₃	46900-47000	~ 50000	720

Spowolnienie emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ spowodowane łamaniem reguły wyboru /2.22/ lub bliskością poziomu $(4f^n)^*$ jest na tyle wyraźne, że stała czasowa zaniku ulega zwiększeniu o kilka rzędów wielkości (np. z nano- do mikrosekund). Znane są jednak przypadki, w których wydłużenie czasu zaniku nie przekracza kilkudziesięciu nanosekund i pojawia się przy wzbudzeniu jonizacyjnym (oraz odwzorowującym je krótkofalowym wzbudzeniu optycznym). Ponieważ bezpośrednie wzbudzenie optyczne w stany konfiguracji $4f^{n-1}5d$ prowadzi do szybkiej luminescencji zanikającej z promienistym czasem życia jonu, przyczyną nie jest tu żaden z omówionych do tej pory efektów. Za spowolnienie emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ wzbudzonej promieniowaniem jonizującym mogą być natomiast odpowiedzialne pułapki ładunkowe znajdujące się w kryształach. Należy w tym miejscu podkreślić, że pionierskie w skali światowej publikacje [71,81] łączące kinetykę radioluminescencji z obecnością pułapek poprzez tzw. model pułapkowy¹⁹ pochodzą z 1998 r. i są oparte na wynikach badań prowadzonych w kierowanym przez prof. Andrzeja J. Wojtowicza Zespole Optoelektroniki Ciała Stałego, którego autor niniejszej rozprawy jest członkiem. Pierwszymi materiałami, dla których zaproponowano model pułapkowy, są dwa izostrukturnalne kryształy: $LuAlO_3:Ce$ (LuAP:Ce) i $YAlO_3:Ce$ (YAP:Ce). Ich spektroskopia optyczna jest niemalże identyczna, a promienisty czas życia jonów Ce^{3+} wynosi 17 ns. Różnice są widoczne dopiero przy wzbudzeniu jonizacyjnym. Chociaż w obydwu materiałach profil czasowy emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} jest dobrze opisany przez zanik jednowykładniczy z narastaniem:

¹⁹ Patrz: rozdział 3.5.

$$I(t) \propto A \left(\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_g}\right) \right) \quad /2.25/$$

(I - natężenie luminescencji w funkcji czasu t , A - amplituda, τ - stała czasowa zaniku, τ_g - stała czasowa narastania), odpowiednie wartości stałych τ i τ_g nie są takie same. W temperaturze pokojowej $\tau > 25$ ns i $\tau_g = 0.35$ ns dla YAP:Ce, natomiast dla LuAP:Ce $\tau = 17$ ns i $\tau_g = 0.6$ ns [71,82]. Pomiary termoluminescencji, zaników izotermicznych oraz wydajności scyntylacji w funkcji temperatury wskazują na istnienie szeregu pułapek elektronowych, przy czym pułapki w YAP:Ce są inne niż w LuAP:Ce. Spośród wszystkich pułapek zwracają na siebie uwagę dwie: YAP-2 i LuAP-1. Ich czasy życia w temperaturze pokojowej, wynoszące odpowiednio 39 i 0.8 ns [71,82], tłumaczą różnice w wartościach stałych τ i τ_g pomiędzy badanymi materiałami. Przyjmijmy, że w kryształach idealnym (wolnym od jakichkolwiek pułapek) $\tau = 17$ ns i $\tau_g = 0.35$ ns. W YAP:Ce czas życia pułapki (39 ns) w połączeniu z promienistym czasem życia jonów Ce^{3+} (17 ns) prowadzi do zaniku o wydłużonej stałej czasowej $\tau > 25$ ns. Pułapka w LuAP:Ce ma zbyt krótki czas życia (0.8 ns), żeby wywrzeć wpływ na zanik emisji $5d \rightarrow 4f$, obserwujemy ją zatem w narastaniu ($\tau_g = 0.6$ ns zamiast 0.35 ns). Kolejnym materiałem badanym w Zespole Optoelektroniki Ciała Stałego w ramach modelu pułapkowego jest BaF_2 aktywowany wybranymi jonami RE^{3+} . Część wyników została już opublikowana i dotyczy kryształów $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ [72,83,84,85,86,87,88,89,90], $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ [76,85,87] i $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ [85,87]. Dokładna analiza rozkładu pułapek w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ stanowi istotny składnik § 5 i 6 niniejszej pracy.



Rys. 2.12.

Możliwe wzajemne położenia poziomów konfiguracji $4f^n$ i $4f^{n-1}5d$ (a - wzbudzenie, b - emisja $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$, c - bezpromienista relaksacja do poziomu konfiguracji $4f^n$, d - obsadzanie termiczne najniższego poziomu konfiguracji $4f^{n-1}5d$, e - emisja $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$).

3. Oddziaływanie kryształów fluorków ziem alkalicznych z promieniowaniem jonizującym

3.1. Zjawisko radioluminescencji

Podstawowym znaczeniem terminu „radioluminescencja” jest emisja światła (najczęściej widzialnego lub nadfioletu) z danej próbki, zachodząca przy jej wzbudzeniu promieniowaniem jonizującym. Materiały wykazujące radioluminescencję nazywamy scyntylatorami, a pojedynczy błysk świetlny powstający w wyniku zaabsorbowania przez scyntylator kwantu lub cząstki jonizującej nosi nazwę scyntylacji. Choć bardzo krótki czas upływający od absorpcji kwantu promieniowania jonizującego do emisji błysku scyntylacyjnego mógłby sugerować stosunkowo prosty przebieg radioluminescencji, w rzeczywistości jest zupełnie inaczej. Radioluminescencja jest procesem złożonym z trzech następujących po sobie kroków: konwersji, transferu i luminescencji [91]. Każdy z nich, a zwłaszcza dwa pierwsze, charakteryzuje się dość skomplikowanym mechanizmem.

3.1.1. Konwersja

Ciało stałe można traktować jako ośrodek posiadający w każdym cm^3 liczbę rzędu 10^{22} elektronów. Padający na taki ośrodek kwant wysokoenergetycznego promieniowania lub cząstka jonizująca jest w stanie wyrwać z macierzystych atomów nawet do 10^9 elektronów, co następuje poprzez efekt fotoelektryczny, efekt Comptona lub generację par elektron-dziura (e-h). Uwolnione elektrony, zwane pierwotnymi, posiadają duże wartości energii kinetycznej, wystarczające do inicjacji procesów jonizacji lub wzbudzenia. Wynikiem tych procesów jest strumień wtórnych elektronów (i dziur), fotonów, plazmonów¹ i innych form wzbudzeń elektronowych, który może wywoływać dalsze wzbudzenia. W ten sposób pojawiają się lawinowo kolejne, coraz niższe energetycznie generacje. Gdy energia elektronów (w którejś generacji) spada poniżej progu jonizacji atomów, rozpoczyna się termalizacja. W fazie tej elektrony zbliżają się do dna pasma przewodnictwa, a dziury do górnego krańca pasma walencyjnego. Energia par elektron-dziura po termalizacji jest bliska wartości przerwy energetycznej kryształu.

Wydajność procesu konwersji β definiuje się jako stosunek liczby n_{e-h} par e-h pojawiających się w kryształach na skutek absorpcji pojedynczego kwantu lub cząstki jonizującej do liczby n_0 par e-h, jaką można by uzyskać, gdyby nie było strat energii.

$$\beta = \frac{n_{e-h}}{n_0} \quad /3.1/$$

Mimo że Rothwarf [92] zasugerował, iż 75-90 % energii traconej w procesie konwersji wiąże się ze stadium plazmonowym, w scyntylatorach bardziej rozsądne wydaje się przypisanie większości strat wytwarzaniu defektów radiacyjnych, ucieczce nośników z kryształu, generacji fononów oraz wzbudzaniu długożyciowej luminescencji [26]. Według Robbinsa [93] minimalna energia E_{rad} kwantu lub cząstki jonizującej potrzebna do wytworzenia pojedynczej pary e-h jest 2.3 raza większa od przerwy energetycznej E_g kryształu, zatem:

¹ Plazmonami nazywamy elektrony walencyjne oscylujące kolektywnie w polu elektrycznym szybkiego elektronu pierwotnego.

$$n_0 = \frac{E_{rad}}{2.3E_g} \quad /3.2/$$

i wydajność konwersji można zapisać w postaci:

$$\beta = \frac{2.3E_g n_{e-h}}{E_{rad}} \quad /3.3/$$

Przykładem materiału o bardzo wydajnej konwersji jest CsI ($\beta = 0.97$ [91]). Wartości współczynnika β innych komercyjnych scyntylatorów mieszczą się w przedziale od 0.3 do 0.9 (*tabela 3.1*).

3.1.2. Transfer

W fazie transferu następuje przekaz energii od stermalizowanych par e-h do centrów luminescencji. Możliwe są dwa mechanizmy transferu, jeden za pośrednictwem określonych centrów i ekscytonów (np. cCV i STE w BaF₂), a drugi oparty na sekwencyjnym wychwycie nośników ładunku (elektronów i dziur). Znaczenie transferu energii dla rekombinacji promienistej na jonach aktywatora jest bardzo istotne, gdyż efektywny transfer jest w stanie skompensować niską wydajność konwersji czy luminescencji [94]. Z tego powodu obydwa mechanizmy (w kryształach BaF₂) zostaną omówione szczegółowo w osobnym rozdziale (3.3). W tym miejscu należy jedynie wprowadzić wielkość charakteryzującą wydajność transferu. Jest nią bezwymiarowy parametr S , przyjmujący wartości z przedziału $0 \leq S \leq 1$. Pewnym utrudnieniem jest fakt, iż nie istnieje ogólne wyrażenie na S (typu /3.3/ na wydajność konwersji β), które można by stosować dla wszystkich materiałów. Zebrane w *tabeli 3.1* wartości parametru S zostały wyznaczone na podstawie znajomości wartości kilku innych wielkości fizycznych². Chociaż takie postępowanie nie wpływa korzystnie na dokładność końcowego wyniku, jest ono usprawiedliwione jako jedyna metoda pozwalająca w prosty i przejrzysty sposób porównywać różne scyntylatory pod kątem efektywności transferu energii [91].

3.1.3. Luminescencja

Ostatnim i zarazem najlepiej zbadanym krokiem radioluminescencji jest emisja błysku scyntylacyjnego. W niektórych scyntylatorach wykorzystuje się emisje własne, w pozostałych emisje jonów aktywatora³. Podstawowymi wielkościami fizycznymi charakteryzującymi etap luminescencji są wydajność kwantowa Q i czas zaniku τ . *Tabela 3.1* wskazuje na istnienie wielu materiałów o wydajności kwantowej emisji równej jedności (co jest faktem bardzo zadowalającym) oraz na dużą różnorodność czasów zaniku. W przypadku scyntylatorów opartych na emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jonów ziem rzadkich z reguły $Q \approx 1$ (o ile przerwa energetyczna nie jest zbyt wąska, co zwiększa udział przejść bezpromienistych i w konsekwencji Q maleje), natomiast problem wartości τ został omówiony w rozdziale 2.4.2.

3.2. Zastosowania scyntylatorów i stawiane im wymagania

3.2.1. Ogólna charakterystyka materiałów scyntylacyjnych

Chociaż liczba znanych obecnie scyntylatorów jest rzędu kilkuset, nadal trwają poszukiwania nowych, lepszych materiałów, spełniających w coraz większym stopniu szereg stawianych im wymagań, zależnych od konkretnego zastosowania [95]. Do najważniejszych wielkości fizycznych i cech określających przydatność scyntylatora należą:

- wydajność scyntylacji;

² Patrz: równania /3.4/ i /3.7/.

³ Porównaj: rozdziały 1.4 i 2.4.

- charakterystyka czasowa impulsu scyntylacyjnego;
- widmo emitowanego promieniowania;
- właściwości optyczne;
- właściwości mechaniczne;
- gęstość;
- odporność radiacyjna;
- stabilność termiczna właściwości mechanicznych i scyntylacyjnych;
- cena.

Do całkowitej wydajności kwantowej procesu radioluminescencji wnoszą swój przyczynę wydajności poszczególnych etapów omówionych w rozdziale 3.1. Można zatem zdefiniować współczynnik η :

$$\eta = \beta SQ \quad /3.4/$$

Jego wartość jest liczbą z przedziału $0 \leq \eta \leq 1$, która jest już pewnym wyznacznikiem jakości scyntylatora. Częściej jednak definiuje się wydajność scyntylacji L jako liczbę fotonów n_{ph} wyemitowanych przez materiał w wyniku absorpcji jednostki energii E_{rad} promieniowania jonizującego:

$$L = \frac{n_{ph}}{E_{rad}} \quad /3.5/$$

Korzystając z równań /3.3-3.5/ oraz przedstawiając n_{ph} jako:

$$n_{ph} = n_{e-h} SQ \quad /3.6/$$

otrzymuje się zależność:

$$L = \frac{\eta}{2.3E_g} \quad /3.7/$$

Odwrotna proporcjonalność pomiędzy L i E_g sugeruje, iż szeroka przerwa energetyczna nie sprzyja wydajnej radioluminescencji. Jest to jednak stwierdzenie bardzo pochopne, gdyż jak zauważono wcześniej⁴ duża wartość E_g jest pożądana w przypadku materiałów, w których centrami luminescencji są jony aktywatora.

Podstawowa informacja, jakiej dostarcza kształt impulsu scyntylacyjnego, dotyczy szybkości scyntylatora. W najprostszym przypadku mamy do czynienia z zanikiem jednowykładniczym, natomiast w bardziej złożonych profilach składowych jest więcej, a oprócz czasów zaniku pojawiają się czasy narastania. Należy przy tym pamiętać, że na szybkość scyntylatora wpływa nie tylko promienisty czas życia centrów luminescencji, lecz również przebieg transferu energii. W związku z tym wartościowe jest porównanie stałych zaniku wyznaczonych na podstawie pomiarów radioluminescencji i fotoluminescencji (przy selektywnym wzbudzeniu centrów). Ich ewentualna równość świadczy o natychmiastowym transferze energii i szybkość scyntylatora jest wówczas zdeterminowana przez czas życia centrów luminescencji. Często zaniki scyntylacyjne są jednak wolniejsze od promienistych, co wskazuje na złożony charakter transferu. Osobliwości w profilach czasowych radioluminescencji w wielu materiałach, w tym w kryształach BaF_2 aktywowanych trójwartościowymi jonami ziem rzadkich, dobrze tłumaczy model pułapkowy scyntylatora, uwzględniający udział pułapek ładunkowych w fazie transferu energii. Dokładne omówienie tego modelu zawiera rozdział 3.5.

⁴ Porównaj: rozdziały 2.4 i 3.1.3.

W tym miejscu warto też wspomnieć, że istnieje wielkość fizyczna łącząca wydajność scyntylacji L z czasem zaniku τ . Jest nią współczynnik jakości ⁵ M [96], zdefiniowany jako iloraz:

$$M = \frac{L}{\tau} \quad /3.8/$$

Współczynnik jakości określa zatem średnią liczbę fotonów wyemitowanych w jednostce czasu przez scyntylator na skutek absorpcji jednostki energii promieniowania jonizującego. Dla materiałów o bardzo szybkim transferze, opartych na emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jonów lantanowców, można wykorzystać równanie /2.24/ i warunek $Q = 1$, co w połączeniu z równaniami /3.4/, /3.7/ i /3.8/ prowadzi do zależności:

$$M = 3.22 \cdot 10^{-6} \frac{fN(N^2 + 2)^2 \beta S}{\lambda^2 E_g} \quad /3.9/$$

(f - siła oscylatora, N - współczynnik załamania, β - wydajność konwersji, S - wydajność transferu, λ - długość fali emisji w próżni, E_g - szerokość przerwy energetycznej). Należy podkreślić, że pomimo obecności wartości E_g w mianowniku, szeroka przerwa energetyczna może być czynnikiem pozytywnym na drodze do wysokiego współczynnika jakości, gdyż umożliwia obserwację krótkofalowej luminescencji ($M \sim \lambda^2$). Wartości wprowadzonych do tej pory wielkości fizycznych, charakteryzujące radioluminescencję kilku wybranych kryształów, przedstawia tabela 3.1.

Tabela 3.1.

Parametry charakteryzujące proces radioluminescencji w temperaturze pokojowej w wybranych materiałach.

materiał	β	S	Q	η	τ (ns)	L (ph/MeV)	M (ph/MeV·ns)	referencje
BaF ₂ (CV)	0.82	0.09	1.00	0.07	0.8	1800	2250	[21,91]
BaF ₂ (STE)	0.72	0.33	1.00	0.24		9950		[91,97]
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	0.69	1.00	0.13	0.09	400	8200	20.5	[91,97,98,99]
CaF ₂ :Eu	0.63	1.00	1.00	0.63	900	24000	26.7	[91,97,100]
CeF ₃	0.61	0.13	1.00	0.08	20	3200	160	[91,101]
CeP ₅ O ₁₄	0.30	0.27	1.00	0.08	30	4000	133	[91,102]
CsI	0.97	0.29	0.15	0.04	16	2000	125	[91,103]
LuPO ₄ :Ce	0.37	0.92	1.00	0.34	25	17200	688	[91,98,104]

Od widma emitowanego przez scyntylator promieniowania zależy wybór odpowiedniego fotodetektora. W przedziale od 280 do 500 nm najlepiej sprawdzają się standardowe fotopowielacze z białkaliczną fotokatodą i szklanym okienkiem. W bliskim i próżniowym nadfiolecie można także używać fotopowielaczy z białkaliczną fotokatodą, lecz z okienkiem wykonanym z MgF₂ lub kwarcu. Dobrymi detektorami nadfioletu są też fotopowielacze z katodą Cs-Te. W zakresie niższych energii, powyżej 500 nm, wykorzystuje się krzemowe fotodiody.

Najważniejszymi wielkościami fizycznymi związanymi z właściwościami optycznymi scyntylatorów są współczynnik załamania $N(\lambda)$ i transmisja $T(\lambda)$. W hipotetycznym materiale idealnym obydwie powinny być równe jedności dla długości fali odpowiadającej maksimum radioluminescencji. Wartość $N \approx 1$ byłaby szczególnie pożądana w warunkach, gdy emitowane przez

⁵ ang. „figure of merit”

scyntylator promieniowanie przechodzi przez powietrze (lub próżnię) przed dotarciem do okienka fotopowielacza. Pozwoliłoby to uniknąć strat związanych z całkowitym odbiciem wewnętrznym w kryształach. Ponieważ w stosowanych w praktyce materiałach $n \geq 1.5$, w celu zmniejszenia tego typu strat scyntylator umieszcza się (w miarę możliwości) bezpośrednio przed okienkiem fotopowielacza.

Transmisją T danego ośrodka nazywamy stosunek natężenia I światła wychodzącego z tego ośrodka do natężenia I_0 światła padającego na ośrodek:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad /3.10/$$

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad /3.11/$$

(α - współczynnik absorpcji ośrodka, x - droga przebyta przez światło w ośrodku), zatem:

$$T = \exp(-\alpha x) \quad /3.12/$$

Zależność $T = T(\lambda)$ wynika z faktu, iż $\alpha = \alpha(\lambda)$. Zauważmy, że $T \rightarrow 1$ wtedy, gdy $\alpha \rightarrow 0$. Wymóg transmisji bliskiej jedności dla promieniowania emitowanego przez scyntylator służy minimalizacji strat spowodowanych absorpcją podstawową materiału oraz reabsorpcją przez centra luminescencji. O ile reabsorpcja nie jest silnym efektem w kryształach jonowych (ze względu na duże przesunięcia Stokesa), a takimi jest większość używanych scyntylatorów, o tyle absorpcja podstawowa może być istotnym problemem. W przypadku kryształów aktywowanych mówimy wówczas o złym dopasowaniu sieć-aktywator.

W niektórych zastosowaniach warunki, w jakich mogą znaleźć się scyntylatory, są bardzo surowe. Z tego powodu niezbędna jest znajomość właściwości mechanicznych materiałów planowanych do wykorzystania, a głównie ich twardości⁶, odporności na uszkodzenia mechaniczne⁷ i łupliwości⁸. Stopień twardości H wyraża się w kg/mm^2 , przy czym za miękkie uważa się kryształy o $H < 50 \text{ kg/mm}^2$. Niski stopień twardości idzie w parze ze słabą odpornością na uszkodzenia, a dodatkową cechą jest zwykle znaczna aktywność chemiczna. Powierzchnie miękkich kryształów muszą być więc chronione przed kontaktem z innymi ciałami. Duża łupliwość materiałów utrudnia natomiast obróbkę mechaniczną.

Zdolność scyntylatora do absorpcji promieniowania jonizującego jest tym lepsza, im większa jest gęstość ρ . O gęstości kryształu decyduje jego struktura oraz efektywna liczba atomowa Z_{eff} . Przykładowo BaF_2 ($\rho = 4.88 \text{ g/cm}^3$) posiada większą gęstość niż CaF_2 ($\rho = 3.18 \text{ g/cm}^3$), ale mniejszą niż BaLiF_3 ($\rho = 5.2 \text{ g/cm}^3$) [6,26]. Za pierwszą relację odpowiada (przy tej samej strukturze) niższa liczba Z_{eff} CaF_2 w porównaniu z BaF_2 , natomiast za drugą (pomimo wyższej liczby Z_{eff} BaF_2) inna struktura krystaliczna BaLiF_3 . Spośród kandydatów na scyntylatory największą gęstość posiadają kryształy Lu_3TaO_7 , $\text{LuPb}_2\text{TaO}_6$ i ThO_2 ($\rho \approx 10 \text{ g/cm}^3$ [26]). Duże gęstości są wymagane do detekcji promieniowania gamma i wysokoenergetycznych elektronów (beta), nie są natomiast konieczne w przypadku niskoenergetycznych elektronów (beta) i cząstek alfa.

Naturalną konsekwencją użycia jakiegokolwiek materiału jako scyntylatora jest jego narażenie na duże dawki promieniowania jonizującego. Wynikiem są różnego rodzaju uszkodzenia radiacyjne⁹, przejawiające się w zmianach właściwości optycznych i luminescencyjnych. Zasadniczą zmianą właściwości optycznych jest spadek transmisji kryształu spowodowany powstawaniem tzw. centrów barwnych. Wielkością fizyczną związaną z tym zjawiskiem jest odporność radiacyjna D_{rad} ¹⁰, zdefiniowana przez Soboleva [105] jako dawka promieniowania jonizującego, po pochłonięciu której transmisja kryształu dla długości fali odpowiadającej maksimum radioluminescencji spada o 20-40 %.

⁶ ang. „hardness”

⁷ ang. „ruggedness”

⁸ ang. „cleavage”

⁹ ang. „radiation damage”

¹⁰ ang. „radiation hardness”

Zmiany właściwości luminescencyjnych są bardziej złożone. Mogą one dotyczyć kształtu widma radioluminescencji i jej wydajności, jak również charakterystyki czasowej impulsu ¹¹. Przyczyną jest wzrost koncentracji defektów radiacyjnych, pojawiających się w kryształach w trakcie napromieniowania. Przegląd defektów radiacyjnych występujących we fluorkach ziem alkalicznych zamieszczony jest w rozdziale 3.4.

Właściwości luminescencyjne scyntylatorów zmieniają się także pod wpływem temperatury. Stosunkowo prostym efektem jest tu spadek wydajności scyntylacji wraz ze wzrostem temperatury, następujący w związku ze zwiększonym udziałem przejść bezpromienistych. Dużo bardziej skomplikowane są omawiane w rozdziale 3.5.2 zmiany wydajności spowodowane udziałem pułapek ładunkowych (zarówno tych powstających podczas hodowli kryształu, jak i tych związanych z defektami radiacyjnymi). Warto tu przypomnieć, że stałą wydajnością w bardzo szerokim zakresie termicznym charakteryzuje się przy wzbudzeniu optycznym i jonizacyjnym emisja CV: w CsF do 600 K [106], a w BaF₂ nawet do 850 K [22,23]. Dodatkowym zjawiskiem zależnym od temperatury jest pojawiająca się w napromieniowanych kryształach długożyciowa luminescencja o stosunkowo niewielkim natężeniu, zwana poświatą ¹². Przyczyną poświaty jest uwalnianie nośników z pułapek, których czasy życia w danej temperaturze są dłuższe niż czas zaniku radioluminescencji ¹³. Uwalnianie to zachodzi ze ściśle określonym, niezerowym prawdopodobieństwem ¹⁴, stąd poświata jest obecna we wszystkich kryształach, w których występują głębokie pułapki. Często jednak jest ona na tyle słaba, że jej wpływ na charakterystykę czasową impulsu scyntylacyjnego jest zanedbywalnie mały.

Omawiając cechy uwzględniane przy wyborze materiałów na komercyjne scyntylatory należy poruszyć jeszcze jeden aspekt, a mianowicie koszt ich wytwarzania. Na końcową cenę scyntylatora wpływa nie tylko dostępność niezbędnych surowców, lecz również sposób hodowli. Najtańsze są zatem związki chemiczne o prostej strukturze, w skład których wchodzi pierwiastki szeroko rozpowszechnione w przyrodzie (jak wiadomo, nie należą do nich ziemie rzadkie). Spośród metod hodowli kryształów względnie niedroga jest metoda Bridgmana, stosowana m.in. do hodowli fluorków ziem alkalicznych. Oczywiście cena scyntylatora jest tylko jednym z kryteriów przydatności, tak więc na wykorzystanie komercyjne mogą liczyć nie tyle materiały tanie, co te charakteryzujące się rozsądnym stosunkiem ceny do jakości.

3.2.2. Wymagania stawiane scyntylatorom w poszczególnych zastosowaniach

O ile szerokie zastosowanie scyntylatorów w różnorodnych badaniach naukowych (fizyka wysokich energii, fizyka jądrowa, astronomia, chemia) nie budzi żadnych wątpliwości, o tyle nie każdy zdaje sobie sprawę z obecności scyntylatorów w wielu urządzeniach wykorzystywanych w życiu codziennym. W fizyce i astronomii podstawowym zadaniem scyntylatorów jest detekcja cząstek powstających podczas zderzeń w akceleratorach i zderzaczach (np. w LHC ¹⁵, CERN, Genewa), kwantów i cząstek jonizujących, promieniowania kosmicznego i strumienia neutronów słonecznych. Z innych zastosowań należy wymienić przede wszystkim urządzenia medyczne takie jak rentgenowski tomograf komputerowy (CT ¹⁶) i tomograf pozytonowy (PET ¹⁷). Warto też wspomnieć o systemach kontroli jakości produktów przemysłowych, systemach bezpieczeństwa i kontroli ładunku w transporcie lotniczym oraz o wspomaganiu poszukiwań pokładów ropy naftowej.

Najistotniejsze wymagania, jakie stawia się scyntylatorom przeznaczonym do konkretnych celów, zostały uporządkowane w tabeli 3.2. Wymagania te dotyczą wartości wydajności scyntylacji L i jej czasu zaniku τ , gęstości ρ i odporności radiacyjnej D_{rad} . Niestety, trudno jest znaleźć w

¹¹ Patrz: rozdział 3.5.

¹² ang. „afterglow”

¹³ Takie pułapki zostaną określone w rozdziale 3.5 mianem głębokich.

¹⁴ Patrz: wzór /3.13/.

¹⁵ ang. „Large Hadron Collider”

¹⁶ ang. „computer tomograph”

¹⁷ ang. „positron emission tomograph”

literaturze jednoznacznie ustalone zakresy liczbowe, częściej spotyka się jedynie ogólniki typu duża/mała. Na podstawie tabeli 3.2 można stwierdzić, że chociaż nie da się pogodzić wszystkich wymagań w jednym materiale, w miarę uniwersalny scyntylator powinien charakteryzować się szybką i wydajną emisją. Okazuje się jednak, że taki materiał nie jest znany [107]. Z jednej strony istnieje bowiem grupa bardzo wydajnych scyntylatorów ($L > 10000$ ph/MeV) o długich czasach zaniku ($\tau > 200$ ns), jak $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, CsI:Tl czy NaI:Tl , z drugiej zaś szybkich ($\tau < 30$ ns) o niskiej wydajności scyntylacji ($L < 2000$ ph/MeV), jak BaF_2 , CeF_3 czy CsF . W związku z tym poszukiwania nowych materiałów, co wspomniano na początku rozdziału 3.2, trwają nadal, przy czym badania są skierowane w dwóch kierunkach. Pierwszy z nich związany jest z emisją CV, dającą najkrótsze czasy zaniku. Uzyskanie dużej wydajności tej emisji jest jednak mało prawdopodobne [24]. Drugi, bardziej obiecujący, nastawiony jest na wykorzystanie szybkiej, wydajnej emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jonów RE^{3+} . Szczególnie interesująco zapowiada się połączenie obydwu kierunków, polegające na wprowadzaniu lantanowców do kryształów wykazujących emisję CV. Idea ta stała się podstawą amerykańskiego projektu IUSNP („Improved Ultrafast Scintillators for Nuclear Physics”) [108], finansowanego przez Departament Energii Stanów Zjednoczonych. Celem projektu było sprawdzenie właściwości scyntylacyjnych kryształów BaF_2 i $\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ aktywowanych jonami ziem rzadkich. Badania zapoczątkowane w ramach IUSNP na Uniwersytecie Bostońskim są kontynuowane w Zespole Optoelektroniki Ciała Stałego, dzięki czemu mogła powstać niniejsza rozprawa doktorska.

Tabela 3.2.

Kryteria przydatności scyntylatorów do poszczególnych zastosowań [26,107].

zastosowanie	wymagane wartości				używane scyntylatory
	L (ph/MeV)	τ (ns)	ρ (g/cm ³)	D_{rad} (Gy)	
fizyka wysokich energii (> 1000 MeV)	> 200	< 25	> 8.0	$> 10^4$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, PbWO_4
fizyka średnich energii (10 - 1000 MeV)	> 2000	50 - 100	3.5 - 6.5	10^2 - 10^3	
fizyka jądrowa	wysoka	różne	duża	mniej istotna	
detekcja neutronów	wysoka	10 - 100	mała	mniej istotna	LiI:Eu , ciecze i plastyki
astrofizyka	wysoka	mniej istotny	duża	mniej istotna	
kamery gamma	wysoka	mniej istotny	duża	mniej istotna	NaI:Tl
tomografia pozytronowa (PET)	> 2000	< 3	> 8.0	mniej istotna	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, BaF_2
obrazowanie rentgenowskie i tomografia komputerowa (CT)	wysoka	brak poświaty	> 4.0	duża	CdWO_4 , CsI:Tl

3.2.3. BaF_2 jako scyntylator

W 1971 r. w *IEEE Transactions on Nuclear Science* ukazała się praca autorstwa Farukhi’ego i Swineharta [6], informująca o nowym scyntylatorze - kryształ BaF_2 . W pierwszym rozdziale napisano: „Pure Barium Fluoride has been found to scintillate to gamma rays and alpha and beta particles. Pulse height of 10 % relative to NaI:Tl , emission decay of $0.63 \mu\text{s}$, fluorescence emission maximum at $3250 \text{ \AA}$ have been measured for currently available crystals of BaF_2 . (...) The mechanism

responsible for scintillation in BaF_2 is not well understood at present.” Porównując przytoczony fragment z treścią rozdziału 1.4.1 łatwo jest wywnioskować, że Farukhi i Swinehart obserwowali emisję STE. Niewielkie przesunięcie jej maksimum względem powszechnie znanej obecnie wartości $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm mogło być spowodowane spadkiem czułości fotopowielacza dla krótszych fal (autorzy nie podali rodzaju używanego fotopowielacza). Czas zaniku $\tau = 0.63$ μs doczekał się za to wielokrotnych cytowań pomimo faktu, iż dopasowanie przy pomocy krzywej jednowykładniczej nie oddaje prawidłowo profilu czasowego emisji STE [17].

Drugim istotnym „krokiem w karierze” BaF_2 było dziesięć lat później odkrycie emisji CV [18,19]. Od tego momentu BaF_2 stał się najszybszym znanym scyntylatorem nieorganicznym, co oczywiście zmieniło obszar jego potencjalnych zastosowań. Wkrótce jednak okazało się, że emisja ekscytonowa (która przecież wprowadziła BaF_2 do kręgu scyntylatorów) stanowi poważną przeszkodę w pełnym wykorzystaniu szybkości materiału, ponieważ powoduje efekt nawarstwiania się ¹⁸ wolnych składowych. Sytuację tę pogarsza kilkakrotnie większa wydajność emisji STE niż CV w radioluminescencji (tabela 3.3). Podjęto zatem próby stłumienia emisji STE, m.in. poprzez zastąpienie części jonów Ba^{2+} jonami La^{3+} . Kryształy mieszane typu $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_{3-x}$ ($0 < x < 1$) rzeczywiście charakteryzują się mniejszą wydajnością emisji ekscytonowej [109], a dodatkowo są twardsze niż BaF_2 [26]. W przypadku aktywacji ziemiami rzadkimi lepszą siecią pozostaje jednak BaF_2 , gdyż duża liczba międzywęzłowych jonów F^- kompensujących nadmiarowy ładunek wprowadzony przez lantan w $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_{3-x}$ konkuruje z jonami RE^{3+} o dziury, zmniejszając efektywność transferu energii opartego na sekwencyjnym wychwycie nośników ładunku przez jony RE^{3+} [108].

Tabela 3.3.

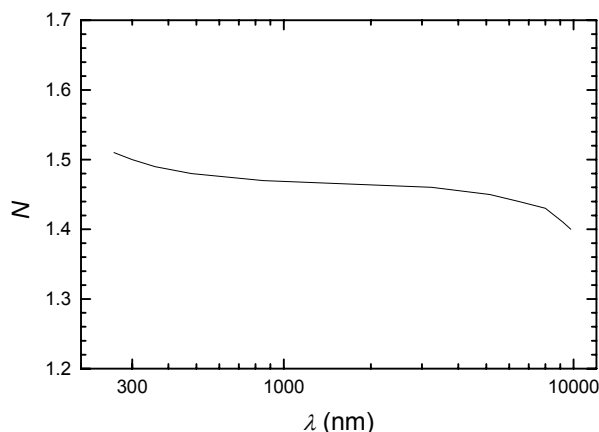
Podstawowe właściwości kryształów BaF_2 [12,21,24,26,91,97,110,111].

parametr	emisja	
	CV	STE
λ_{max} (nm)	195, 220	310
L (ph/MeV)	1800	9950
τ (ns)	0.8	
E_g (eV)	10.48	
N	patrz: rys. 3.1	
T	0.80	0.88
H (kg/mm ²)	82	
ρ (g/cm ³)	4.88	
D_{rad} (Gy)	> 10	

Przeanalizujemy jeszcze pozostałe właściwości kryształu BaF_2 (tabela 3.3). Szeroka przerwa energetyczna $E_g \approx 10.5$ eV, przyczyniająca się do obecności emisji CV, umożliwia obserwację wysokoenergetycznych przejść w jonach ewentualnego aktywatora. Współczynnik załamania $N \approx 1.5$ (rys. 3.1) jest nieco mniejszy niż szkła, co gwarantuje brak strat związanych z całkowitym odbiciem wewnętrznym na granicy między próbką a okienkiem fotopowielacza. Z drugiej strony, zgodnie z równaniem /2.24/, wyższa wartość N zapewniłaby krótszy czas zaniku emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jonów RE^{3+} dodanych do kryształu. Transmisja dla emisji CV ($T = 0.80$) i STE ($T = 0.88$) jest zadowalająca. Współczynnik twardości $H = 82$ kg/mm² oznacza dobrą odporność na uszkodzenia mechaniczne. Niewielka gęstość $\rho = 4.88$ g/cm³, mieszcząca się jedynie w zakresach wymaganych w fizyce średnich energii, obrazowaniu rentgenowskim i tomografii komputerowej, nie jest mocną stroną

¹⁸ ang. „pile-up”

materiału. Co ciekawe, dzięki rzadko spotykanej szybkości rozważane jest użycie BaF_2 w tomografii pozytronowej, gdzie od scyntylatorów oczekuje się prawie dwukrotnie większych gęstości. Odporność radiacyjna $D_{rad} > 10$ Gy jest o tyle satysfakcjonująca, że przewyższa o rząd wielkości odporność $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, głównego konkurenta BaF_2 w PET. Znane są jednak materiały o $D_{rad} > 10^3$ Gy (m.in. CeF_3 i CsI), a nawet $D_{rad} > 10^4$ Gy (np. CdWO_4). Na koniec warto zauważyć, że hodowane metodą Bridgmana kryształy BaF_2 są stosunkowo niedrogie, tak więc stosunek ceny do jakości można uznać za korzystny.



Rys. 3.1.

Współczynnik załamania kryształu BaF_2 w funkcji długości fali [110].

3.3. Transfer energii od sieci BaF_2 do jonów aktywatora

W dyskusjach na temat mechanizmu transferu energii sieć-jon we fluorkach ziem alkalicznych ścierają się dwa poglądy. Jeden z nich, reprezentowany przez Vissera i współpracowników [112], przyznaje dominujące znaczenie w radioluminescencji kryształu $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ transferowi energii od ekscytonów STE i centrów CV¹⁹ do jonów Ce^{3+} . Przeciwwstawia się temu koncepcja Wojtowicza i współpracowników [72,76,85,113], zgodnie z którą rekombinacja promienista na jonach RE^{3+} jest w przeważającej mierze poprzedzona sekwencyjnym wychwytem nośników ładunku. Przyjrzyjmy się zatem dokładniej obydwu mechanizmom.

3.3.1. Transfer z udziałem centrów CV i ekscytonów STE

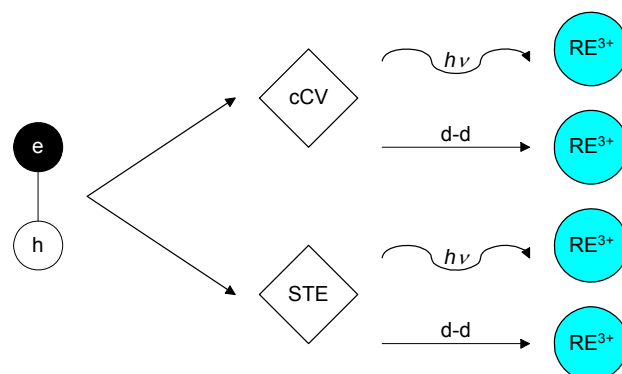
Zgodnie z przedstawionym na rys. 3.2 schematem procesów rozważanych przez Vissera i współpracowników [112], energia może zostać przekazana od par e-h do jonów RE^{3+} na cztery sposoby:

- po wyrwaniu elektronu z pasma rdzeniowego ($\text{Ba}^{2+} 5p^6$) powstaje centrum CV²⁰, czyli dziura w paśmie rdzeniowym, która następnie rekombinuje promieniście z elektronem z pasma walencyjnego ($\text{F}^- 2p^6$), a wyemitowany foton emisji CV wzbudza jon RE^{3+} ;
- po wyrwaniu elektronu z pasma rdzeniowego powstaje centrum CV, które przekazuje swoją energię bezpromieniście (poprzez oddziaływanie dipol-dipol) jonowi RE^{3+} ;
- po wyrwaniu elektronu z pasma walencyjnego ($\text{F}^- 2p^6$) pozostaje w nim dziura, która się samopułapkuje, przyciąga elektron i tworzy wraz z nim ekscyton STE²¹; wyemitowany na skutek zaniku ekscytonu foton emisji STE wzbudza jon RE^{3+} ;

¹⁹ Visser używał oznaczenia CL. Uwagi na temat nazewnictwa zawarte są w rozdziale 1.4.2.

²⁰ Porównaj: rozdział 1.4.2.

- po wyrwaniu elektronu z pasma walencyjnego pozostaje w nim dziura, która się samopuławkuje, przyciąga elektron i tworzy wraz z nim ekscyton STE; jon RE^{3+} zostaje wzbudzony poprzez bezpromienisty transfer energii (oddziaływanie dipol-dipol) od STE.



Rys. 3.2.

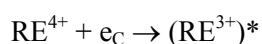
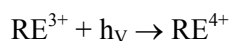
Sposoby przekazu energii od par $e-h$ do jonów RE^{3+} w kryształach BaF_2 [112].

Określenie udziału poszczególnych scenariuszy w radioluminescencji kryształu $BaF_2:RE$ jest w ogólności zadaniem trudnym. W przypadku niektórych jonów można dość łatwo odrzucić któryś proces, gdy nie jest spełniony odpowiedni warunek konieczny. Dla transferu $CV \rightarrow RE^{3+}$ warunkiem takim jest nakładanie się pasm absorpcji jonu i emisji CV. Analogicznie, dla transferu $STE \rightarrow RE^{3+}$ konieczne jest nakładanie się pasm absorpcji jonu i emisji STE. Znacznie wyższe natężenie emisji STE niż CV sugeruje, że (przy spełnieniu warunku koniecznego) wiodącą rolę odgrywa transfer $STE \rightarrow RE^{3+}$. Argumentem wspierającym ten właśnie proces jest duża szybkość samopuławkowania dziur i tworzenia STE we fluorkach ziem alkalicznych.

3.3.2. Sekwencyjny wychwyt nośników ładunku

W przypadku niektórych jonów RE^{3+} pasmo absorpcji do poziomów $4f^{n-1}5d$ leży po krótkofalowej stronie pasma emisji STE, emisja $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jest natomiast o wiele silniejsza niż pozwalałaby na to transfer $CV \rightarrow RE^{3+}$. Wówczas jedynym możliwym mechanizmem transferu jest sekwencyjny wychwyt nośników ładunku przez jony lantanowców. Należy przy tym rozróżnić dwie kolejności wychwyty, które będą oznaczane jako sekwencja I i II.

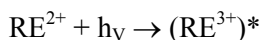
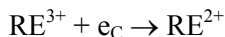
W sekwencji I najpierw dziura h_v z pasma walencyjnego zostaje schwytana przez jon RE^{3+} . Aby to mogło nastąpić, jon musi posiadać zapełniony poziom elektronowy w przerwie energetycznej lub, innymi słowy, stan ładunkowy $4+$ musi być kwazistabilny [114]. Po schwytaniu dziury (i obniżeniu energii całkowitej układu) powstaje jon RE^{4+} , którego potencjał kulombowski wprowadza nieobsadzone stany związane. Umożliwia to przyciągnięcie elektronu e_c z pasma przewodnictwa i wytworzenie tzw. ekscytonu związanego na jonie²². Ostatnim krokiem jest bezpromienisty zanik ekscytonu, połączony z przekazaniem energii wzbudzenia strukturze elektronowej jonu. W ten sposób otrzymuje się wzbudzony jon $(RE^{3+})^*$. Sekwencję I można zatem zapisać następująco:



²¹ Porównaj: rozdział 1.4.1.

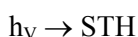
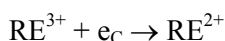
²² ang. „ion-bound exciton”

W sekwencji II kolejność wychwytu nośników jest odwrotna, tzn. najpierw zachodzi schwytywanie elektronu e_c przez jon RE^{3+} (powstaje jon RE^{2+}), a potem dziury na jednym z poziomów wprowadzonych przez potencjał kulombowski jonu RE^{2+} :



Warunkiem jest tu kwazistabilność stanu ładunkowego $2+$. Po sieci fluorkowej, a więc z dwuwartościowymi jonami (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), można oczekiwać zapewnienia takiej stabilności.

Transfer energii oparty na sekwencyjnym wychwycie nośników ładunku ma szansę być bardzo szybkim, niemal natychmiastowym. We fluorkach ziem alkalicznych dotyczy to głównie sekwencji I. W sekwencji II wysoce prawdopodobne jest bowiem samospuławkowanie dziury, co opóźnia transfer. Dla odróżnienia, przypadek ten oznaczmy jako sekwencja II/STH ²³:



Wkład sekwencji II/STH do transferu jest silnie zależny od temperatury, co można obserwować eksperymentalnie ²⁴. Oprócz spowolnienia emisji, dla sekwencji II charakterystyczne są także straty energii związane z relaksacją STH.

3.4. Defekty radiacyjne we fluorkach ziem alkalicznych

Chociaż w kilku miejscach niniejszej pracy pojawiło się już pojęcie samospuławkowanej dziury, struktura mikroskopowa takiego obiektu była całkowicie pomijana. Bieżący rozdział zawiera przegląd tzw. defektów radiacyjnych ²⁵, czyli różnego rodzaju centrów powstających w kryształach fluorków ziem alkalicznych na skutek absorpcji promieniowania jonizującego. Centra te są formami (samo)spuławkowanych dziur lub elektronów, występujących pojedynczo lub w kompleksach.

3.4.1. Centrum V_K

Zasadniczym (obok omawianych nieco dalej centrów F) defektem powstającym w wyniku napromieniowania fluorków w temperaturze $T \leq 77$ K jest dziura spuławkowana na dwóch sąsiednich, węzłowych jonach fluoru, mająca postać cząsteczki F_2^- o orientacji $\langle 100 \rangle$ (rys. 3.3). Taką strukturę samospuławkowanej dziury rozpoznali jako pierwsi Hayes i Twidell [115], natomiast oznaczenie „centrum V_K ” zostało przejęte od halogenków ziem alkalicznych ²⁶. Odległość fluorów tworzących cząsteczkę F_2^- wynosi (w modelu sztywnych kul) 0.19 nm [116]. Co ciekawe, odległość ta jest taka sama zarówno w przypadku cząsteczki swobodnej, jak i centrów V_K w CaF_2 , SrF_2 i BaF_2 .

Przejawem samej obecności centrów V_K w kryształach są linie w sygnale EPR ²⁷ oraz silne pasmo absorpcyjne w nadfiolecie. Natężenie linii EPR utrzymuje się na stałym poziomie do około 90 K, po czym zaczyna dość gwałtownie spadać, zbliżając się do zera w okolicy 130-140 K [16]. Świadczy to o termicznej aktywacji ruchu centrów V_K , a następnie rekombinacji z elektronami, wynikiem której jest emisja światła identyczna z emisją ekscytonową STE ($^1\Sigma_u \rightarrow ^1\Sigma_g$ ²⁸). Ruch centrów V_K odbywa się skokowo ²⁹ pomiędzy równoważnymi położeniami w sieci krystalicznej, przy czym wyróżnia się

²³ Nie należy mylić opóźnionej sekwencji II z transferem poprzez STE.

²⁴ Patrz: rozdział 3.5.1.

²⁵ ang. „radiation induced defects”

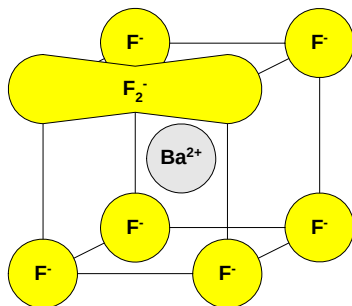
²⁶ W halogenkach ziem alkalicznych obserwuje się podobne defekty radiacyjne jak we fluorkach.

²⁷ ang. „electron paramagnetic resonance”

²⁸ Porównaj: rozdział 1.4.1.

²⁹ ang. „hopping motion”

dwa rodzaje skoków: skok 180° (oznaczany też 0°) bez zmiany orientacji przestrzennej $\langle 100 \rangle$ oraz skok 90° ze zmianą orientacji na prostopadłą do poprzedniej. Beaumont wraz ze współpracownikami [16] wyznaczył energie aktywacji ruchu centrów V_K , uwzględniając przy tym dwa rzędy kinetyki (tabela 3.4). Zaobserwował też spadek udziału skoków 180° w kolejności od CaF_2 do BaF_2 .



Rys. 3.3.

Centrum V_K w kryształach BaF_2 .

Tabela 3.4.

Aktywacja ruchu centrów V_K (T - temperatura, E - energia aktywacji) [16].

kryształ	T (K)	E (eV)	ruch	rząd kinetyki
CaF_2	90	0.19	180°	I
	120	0.31	180°	II
SrF_2	110	0.21	180°	I
	120	0.30	$90^\circ, 180^\circ$ (?)	II
BaF_2	95	0.30	$90^\circ, 180^\circ$ (?)	I
	115	0.38	$90^\circ, 180^\circ$ (?)	II

3.4.2. Centrum H

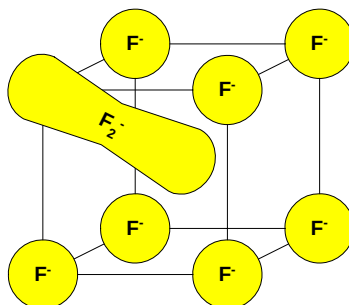
Defektem o strukturze podobnej do centrum V_K jest centrum H³⁰, powstające na skutek spulapkowania dziury na parze fluorów, z których jeden jest węzłowy, a drugi międzywęzłowy (rys. 3.4). Autorami pierwszej opublikowanej obserwacji centrów H we fluorkach są Tzalmona i Pershan [117]. Oś molekularna centrum H jest zgodna z kierunkiem $\langle 111 \rangle$ z dokładnością do 0.4° [16], a odległość fluorów jest identyczna jak w centrum V_K (0.19 nm). Biorąc pod uwagę rozkład ładunku cząsteczka F_2^- tworząca centrum H jest asymetryczna. Według Parkera i współpracowników [118] dziura znajduje się bliżej fluoru międzywęzłowego, co można odzwierciedlić poprzez zapis $\text{F}^{Z-}\text{-F}^{Z-1}$, gdzie $0.6 < Z < 0.7$.

Koncentracja centrów H generowanych w czystych fluorkach w temperaturze $T \leq 77$ K jest o dwa rzędy niższa niż centrów V_K [119]. Większą liczbę centrów H obserwuje się w kryształach aktywowanych trójwartościowymi jonami (RE^{3+} , Y^{3+} , itp.) ze względu na obecność międzywęzłowych kompensatorów F^{31} . Powyżej 130 K koncentracja centrów H wzrasta około

³⁰ Początkowo używano nazwy „centrum V_H ”, po czym przez analogię do halogenków ziem alkalicznych zmieniono ją na obecną.

³¹ Porównaj: rozdział 2.2.

trzykrotnie [120], co jest spowodowane przechwytywaniem mobilnych centrów V_K przez fluory międzywęzłowe. Zanik centrów H następuje w okolicy 170-180 K ³².



Rys. 3.4.

Centrum H w sieci fluorkowej.

3.4.3. Centrum V_{KA}

Centra V_K i H są jedynymi formami samospułakowanych dziur spotykanymi w kryształach CaF_2 . W kryształach SrF_2 i BaF_2 pojawiają się dodatkowo samospułakowane dziury o orientacji $\langle 100 \rangle$, wykazujące lepszą stabilność termiczną ³³ niż centra V_K i H. Tzalmona i Pershan [121] nazwali je centrami V_K' i zinterpretowali jako centra V_K uwięzione w pobliżu jonów jednowartościowych (np. Na^+) podstawiających dwuwartościowe (Sr^{2+} , Ba^{2+}). Beaumont i współpracownicy [16] wprowadzili oznaczenie „centrum V_{KA} ”, podtrzymując, a w zasadzie uogólniając, poprzednią interpretację. Według nich jest ono bowiem samospułakowaną dziurą ustawioną w kierunku $\langle 100 \rangle$, ustabilizowaną poprzez dowolny defekt stanowiący efektywny ładunek ujemny w sieci krystalicznej. Wyniki badań reorientacji centrów V_{KA} (uporządkowanych wcześniej przy pomocy światła spolaryzowanego liniowo) oraz ich zaniku zawiera tabela 3.5. Warto zwrócić uwagę na fakt, że pomimo różnic w parametrach charakteryzujących reorientację i zanik centrów V_{KA} w SrF_2 i BaF_2 , energia stabilizacji E_{stab} jest w obydwu sieciach taka sama. Obok centrów V_{KA} w kryształach BaF_2 występują jeszcze centra V_{KA}' [16]. Ich natura nie jest jednak znana.

Tabela 3.5.

Reorientacja i zanik centrów V_{KA} [16].

kryształ	reorientacja		zanik (II rząd kinetyki)		$E_{stab} = E_2 - E_1$ (eV)
	T_1 (K)	E_1 (eV)	T_2 (K)	E_2 (eV)	
SrF_2	123	0.32	184	0.93	0.61
BaF_2	91	0.24	209	0.85	0.61

3.4.4. Centrum F

Mianem centrum F określa się pojedynczy elektron spułakowany w wakansie po fluorze węzłowym. Wydajność generacji centrów F jest bardzo wysoka w temperaturze ciekłego helu ($T \leq 10$ K), tymczasem w ciekłym azocie ($T = 77$ K) jest już o rząd wielkości niższa. Właściwość ta ma najbardziej spektakularny charakter w kryształach SrF_2 , dla którego można wyróżnić trzy zakresy temperatur (tabela 3.6), pomiędzy którymi wydajność generacji zmienia się schodkowo [122]. Według Catlowa [48] w I zakresie termicznym powstają centra V_K i F, zaburzone przez pobliskie

³² Nie dotyczy to centrum H tworzącego wraz z centrum F ekscyton STE (porównaj: rozdział 1.4.1).

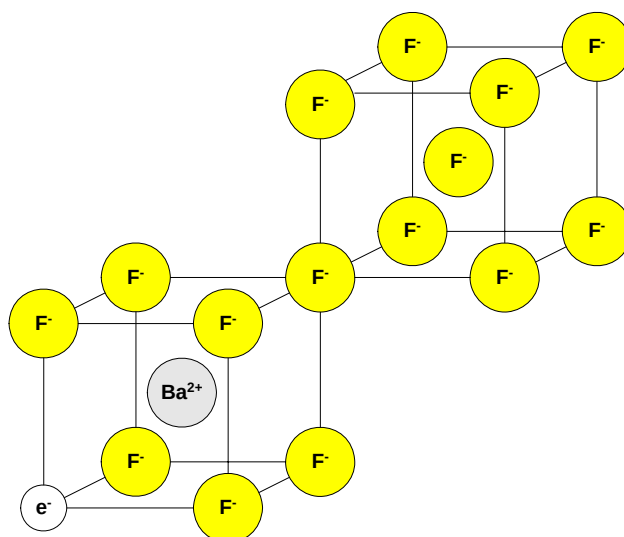
³³ Porównaj: tabele 3.4 i 3.5.

fluory międzywęzłowe (przykładowy układ przedstawia rys. 3.5), natomiast w zakresach II i III fluory międzywęzłowe są bardziej odległe. Dotyczy to jednak niewielkich dawek promieniowania jonizującego (tzw. szybkiego stadium radiolizy), gdyż przy wyższych dawkach (w tzw. wolnym stadium radiolizy) przeważa produkcja centrów H i izolowanych centrów F [120,122]. Inny jest także mechanizm generacji defektów w obydwu stadiach [48]. W stadium szybkim elektrony z pasma przewodnictwa i dziury z pasma walencyjnego pułapkowane są niezależnie od siebie, tworząc odpowiednio centra F i V_K . W stadium wolnym centra F i H powstają, podobnie jak w halogenkach ziem alkalicznych [123], na skutek bezpromienistego rozpadu ekscytonów ³⁴.

Tabela 3.6.

Wydajność generacji centrów F w kryształach SrF_2 w zależności od temperatury (w szybkim stadium radiolizy) [122].

zakres	T (K)	wydajność generacji (jednostki względne)
I	4-34	1.0
II	34-67	~ 0.3
III	67-110	~ 0.1



Rys. 3.5.

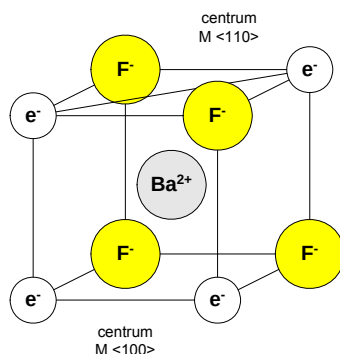
Układ centrum F - fluor międzywęzłowy o orientacji $\langle 111 \rangle$ w kryształach BaF_2 .

Centra F występują w dużej liczbie jedynie w kryształach nieaktywowanych. O ich obecności świadczą linie w sygnale EPR oraz pasma absorpcyjne o maksimach w okolicy 375 nm (CaF_2), 435 nm (SrF_2) i 610 nm (BaF_2) [124]. W pewnych warunkach w BaF_2 obserwuje się także luminescencję pochodzącą od centrów F [125]. Wizualnym przejawem jest natomiast zabarwienie kryształu. Napromieniowanie nie jest jedynym sposobem generacji centrów F. Wzrost koncentracji tych centrów uzyskuje się również poprzez wstrzykiwanie elektronów, a częściej poprzez tzw. dodatkowe barwienie ³⁵. Metoda ta polega na wprowadzeniu nadmiarowej ilości metalu alkalicznego do kryształu, co prowadzi do braku pewnej liczby fluorów węzłowych. Wakanse po tych fluorach, po zapełnieniu przez elektrony, stają się bardzo stabilnymi centrami F. Proces dodatkowego barwienia

³⁴ ang. „exciton collapse”

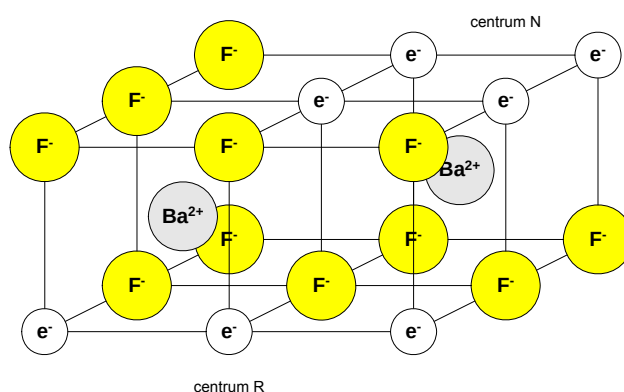
³⁵ ang. „additive colouration”

przeprowadza się w specjalnym piecu zapewniającym odpowiednio wysoką temperaturę i niskie ciśnienie [126].



Rys. 3.6.

Centrum M w kryształach BaF_2 (dwie możliwe orientacje).



Rys. 3.7.

Centra N i R w kryształach BaF_2 .

3.4.5. Kompleksy centrów F

Bezpośrednia bliskość dwóch lub więcej centrów F modyfikuje kształt wspomnianych wyżej pasm absorpcji. Dla ułatwienia najbardziej charakterystycznym kompleksom centrów F nadano odrębne nazwy. I tak układ dwóch sąsiednich centrów F o orientacji $\langle 100 \rangle$ lub $\langle 110 \rangle$ znany jest jako centrum M (rys. 3.6), układ trzech kolejnych centrów F ustawionych w kierunku $\langle 100 \rangle$ jako centrum R (rys. 3.7), a układ czterech centrów F tworzących kwadrat jako centrum N (rys. 3.7). Mówiąc o nazewnictwie warto też wspomnieć, że możliwe jest spulchowanie dwóch elektronów w tym samym wakansie po fluorze węzłowym. Taki obiekt określa się mianem centrum F' .

3.4.6. Centrum PC

Kryształy fluorków ziem alkalicznych aktywowanych trójwartościowymi jonami (np. RE^{3+} , Y^{3+}) reagują na promieniowanie jonizujące inaczej niż kryształy czyste ³⁶. Zasadnicza różnica widoczna jest w ilości generowanych centrów F. W kryształach czystych powstaje duża liczba tych centrów, natomiast w aktywowanych w ogóle trudno je zaobserwować. W związku z tym dość zaskakująca może się wydawać łatwość zabarwiania kryształów aktywowanych, zarówno poprzez napromieniowanie, jak i dodatkowe barwienie. Wyjaśnieniem jest fakt, że przyczyną zabarwienia jest

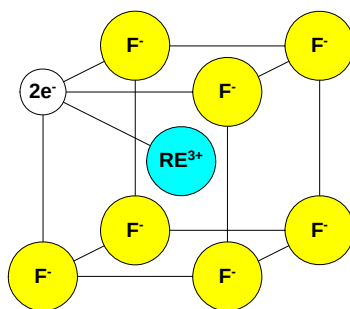
³⁶ Porównaj: rozdział 3.4.4.

tu obecność nie centrów F, a jonów aktywatora w stanie ładunkowym $2+$. W zależności od rodzaju aktywatora i sposobu zabarwiania (tabela 3.7) konwersja $3+ \rightarrow 2+$ przebiega bezpośrednio (elektron zostaje schwytyany przez jon trójwartościowy) lub z pośrednictwem tzw. centrów PC o dość skomplikowanej strukturze. Centrum PC jest kompleksem składającym się z dwóch elektronów spulchowanych w wakansie po fluorze węzłowym zlokalizowanym w bezpośrednim sąsiedztwie jonu w stanie $3+$ (rys. 3.8)³⁷. Sama obecność centrów PC nie powoduje zabarwienia kryształu, dopiero pod wpływem promieniowania nadfioletowego następuje jonizacja tych centrów, wynikiem czego jest konwersja $3+ \rightarrow 2+$ jonów nie wchodzących w skład centrów PC oraz powstawanie tzw. centrów PC^+ (złożonych z pojedynczych elektronów spulchowanych w wakansach po fluorach węzłowych zlokalizowanych w bezpośrednich sąsiedztwach jonów w stanie $3+$). Stabilność termiczna centrów PC i PC^+ jest zdecydowanie lepsza niż centrów F. Dowodem jest m.in. obecność centrów PC i PC^+ w $CaF_2:Ce$ w temperaturze pokojowej [48,127].

Tabela 3.7.

Produkty napromieniowania i dodatkowego barwienia kryształów fluorków ziem alkalicznych aktywowanych trójwartościowymi jonami (* - jedynie w temperaturze pokojowej, ** - jedynie w niskiej temperaturze) [48].

aktywator	napromieniowanie	dodatkowe barwienie
Y	PC	PC
La	La^{2+} , PC *	PC *
Ce	Ce^{2+} **, PC *	Ce^{2+}
Pr	Pr^{2+}	Pr^{2+}
Nd	Nd^{2+}	Nd^{2+}
Sm	Sm^{2+}	Sm^{2+}
Eu	Eu^{2+}	Eu^{2+}
Gd	PC *	PC
Tb	PC *	PC
Dy	Dy^{2+}	Dy^{2+}
Ho	Ho^{2+}	Ho^{2+}
Er	Er^{2+}	Er^{2+}
Tm	Tm^{2+}	Tm^{2+}
Yb	Yb^{2+}	Yb^{2+}
Lu	-	PC



³⁷ Korzystając z terminologii z rozdziału 3.4.5 można zdefiniować centrum PC jako kompleks złożony z trójwartościowego kationu i centrum F'. Nazwa wiąże się natomiast z opisanym dalej zachowaniem centrów PC pod wpływem naświetlania nadfioletem (ang. „photochromic center”).

Rys. 3.8.

Centrum PC w sieci fluorkowej.

3.5. Model pułapkowy scyntylatora

W omówionej w rozdziale 3.3.2 sekwencji II transferu energii opartego na wychwycie nośników ładunku uwzględniono możliwość samospułapkowania dziury. Ponieważ udział STH (w szczególności centrów V_K) w radioluminescencji kryształów $BaF_2:Ce$ i $BaF_2:Pr$ został potwierdzony eksperymentalnie [72,76,83,83,85,86,87,88], należało odpowiednio zaadoptować zaproponowany wcześniej dla scyntylatorów tlenkowych (i pułapek elektronowych) model pułapkowy [71,81,82]. Warto podkreślić, że wszystkie cytowane w poprzednim zdaniu publikacje powstały w Zespole Optoelektroniki Ciała Stałego³⁸, a autor niniejszej rozprawy jest pierwszym autorem lub współautorem większości z nich.

W najprostszej wersji modelu pułapkowego przyjmujemy, że w kryształcie istnieje tylko jeden rodzaj pułapek ładunkowych³⁹. We fluorkach dla ułatwienia będziemy używać terminu „pułapka” także w odniesieniu do samospułapkowanej dziury, pamiętając, że w rzeczywistości mamy do czynienia z formami różnego rodzaju centrów o złożonej strukturze⁴⁰. Pewna liczba nośników wygenerowanych w fazie konwersji uczestniczy w szybkim transferze energii bez udziału pułapek (sekwencja I lub II). Pozostałe nośniki rekombinują według sekwencji II/STH, będącej podstawą fluorkowej odmiany modelu pułapkowego. Poszczególne kroki wyglądają tu następująco:

- dziury z pasma walencyjnego samopuławkują się ($h\nu \rightarrow STH$);
- elektrony z pasma przewodnictwa docierają do jonów RE^{3+} bez przeszkód, w wyniku czego pojawia się pewna koncentracja jonów RE^{2+} ($RE^{3+} + e_c \rightarrow RE^{2+}$);
- aktywacja ruchu STH zachodzi z prawdopodobieństwem określonym przez równanie /3.13/;
- uwolnione dziury zostają przyciągnięte przez jony RE^{2+} , co przywraca (poprzez stadium ekscytonów związanych) jonom stan $3+$, dostarczając im jednocześnie energii wzbudzenia ($RE^{2+} + STH \rightarrow (RE^{3+})^*$);
- wzbudzone jony $(RE^{3+})^*$ powracają do stanu podstawowego, emitując światło ($(RE^{3+})^* \rightarrow RE^{3+} + h\nu$).

Ze względu na priorytetowe znaczenie dla dalszych rozważań i interpretacji, przyjrzyjmy się dokładniej wyrażeniu określającemu prawdopodobieństwo p uwolnienia spuławpkowanego nośnika ładunku, a jednocześnie czas życia τ pułapki. Jest to klasyczne równanie Arrheniusa:

$$p = \frac{1}{\tau} = s \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad /3.13/$$

składające się z dwóch czynników. Pierwszym z nich jest samodzielny parametr s o wymiarze częstości (1/s), który będziemy nazywać częstością ucieczki⁴¹. Kryje on w sobie informację o częstości lokalnych drgań sieci krystalicznej, a także o prawdopodobieństwie przejścia pomiędzy poziomem pułapkowym a pasmem przewodnictwa lub walencyjnym (odpowiednio dla pułapek elektronowych lub dziurowych) [128]. Drugi czynnik, boltzmannowski (k_B - stała Boltzmanna), wskazuje na zależność czasu życia pułapki od jej głębokości E (odległości poziomu pułapkowego od krawędzi pasma, wyrażanej zwykle w eV) oraz temperatury T . W zależności od tego, czy czas życia pułapek w danej temperaturze (zwykle w temperaturze pokojowej) jest krótszy lub dłuższy od

³⁸ Porównaj: rozdział 2.4.2.

³⁹ Z punktu widzenia równań kinetycznych nie jest ważne, czy są to pułapki elektronowe czy dziurowe. Postać równań jest w obydwu przypadkach taka sama, a zmieniają się jedynie odpowiednie oznaczenia.

⁴⁰ Porównaj: rozdziały 3.4.1-3.4.3.

⁴¹ ang. „attempt-to-escape frequency” lub „frequency factor”

promienistego czasu życia centrów luminescencji (np. jonów RE^{3+}), mówimy o pułapkach płytkich lub głębokich. Głębokość E i częstość ucieczki s są najważniejszymi parametrami charakteryzującymi pułapki, przy czym w przypadku samopuławkowanych dziur lepszym od głębokości określeniem jest energii aktywacji termicznej.

Przed podaniem równań kinetycznych pomocne jest ustalenie rodzaju kinetyki. Jeżeli prawdopodobieństwo ponownego puławkowania nośnika wyzwolonego z pułapki jest zaniedbywalne w porównaniu z prawdopodobieństwem rekombinacji, ewolucja układu podlega kinetyce I rzędu. W przeciwnym razie, gdy powtórne puławkowanie przeważa nad rekombinacją, mamy do czynienia z kinetyką II rzędu [128]. Zastanówmy się, która z powyższych możliwości lepiej odpowiada fluorkom ziem alkalicznych. W wyniku konwersji energii promieniowania jonizującego w kryształach pojawiają się pary elektron-dziura. Zgodnie z przyjętym modelem, w sekwencji II/STH elektrony docierają do jonów RE^{3+} , a dziury samopuławkują się. Po aktywacji termicznej dziury mogą się ponownie samopuławkować lub też rekombinować z elektronami na jonach. Niezerowa energia kinetyczna wyzwolonych dziur oraz ujemny potencjał kulombowski jonów RE^{2+} (względem stanu $3+$) wyraźnie sprzyjają drugiej opcji. Możemy zatem założyć, iż powtórne puławkowanie jest procesem o wiele mniej prawdopodobnym od rekombinacji, czyli że kinetyka jest I-rzędowa ⁴².

Oznaczając koncentracje jonów RE^{2+} , jonów $(RE^{3+})^*$ i STH odpowiednio przez n_{2+} , $n_{(3+)^*}$ i n , przystępujemy do zapisu równań. W najłatwiejszym, a przy tym całkowicie wystarczającym ujęciu udaje się ograniczyć liczbę równań do dwóch. Co więcej, dzięki możliwości zaniedbania ponownego puławkowania postać tych równań jest stosunkowo prosta. Pierwsze z nich wyraża matematycznie spadek koncentracji STH (równy, w związku z brakiem samopuławkowania wyzwolonych dziur i ich rekombinacją z elektronami na jonach RE^{2+} , spadkowi koncentracji tych jonów) poprzez prawdopodobieństwo ich termicznej aktywacji:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{2+}}{dt} = -np \quad /3.14/$$

Drugie równanie opisuje zmiany koncentracji wzbudzonych jonów $(RE^{3+})^*$. Jej wzrost jest spowodowany napływem wyzwolanych dziur, a spadek emisją światła z promienistym czasem zaniku τ_r :

$$\frac{dn_{(3+)^*}}{dt} = np - \frac{n_{(3+)^*}}{\tau_r} \quad /3.15/$$

Znając założenia modelu puławkowego i postać równań kinetycznych, można opisać ilościowo efekty spowodowane obecnością pułapek w kryształach, a w szczególności wpływ na profile czasowe i wydajność scyntylacji. Dodatkowo, zapisane równania pozwalają wyprowadzić klasyczny wzór Randalla-Wilkinsa [129] na natężenie termoluminescencji.

3.5.1. Profile czasowe radioluminescencji

Aby otrzymać wyrażenie na profil czasowy radioluminescencji w modelu puławkowym, zapiszemy najpierw równania kinetyczne w równoważnej postaci, zastępując jedynie prawdopodobieństwo p aktywacji termicznej pułapek ich czasem życia τ .

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{2+}}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad /3.16/$$

$$\frac{dn_{(3+)^*}}{dt} = \frac{n}{\tau} - \frac{n_{(3+)^*}}{\tau_r} \quad /3.17/$$

Natężenie radioluminescencji w funkcji czasu jest równe:

⁴² Potwierdzeniem jest kształt krzywych jarzenia (patrz: rozdziały 3.5.3, 5.1.4, 6.1.4).

$$I(t) = \frac{n_{(3+)*}(t)}{\tau_r} \quad /3.18/$$

Konieczne jest zatem rozwiązanie obydwu równań kinetycznych: z pierwszego wyznaczamy $n(t)$, a z drugiego $n_{(3+)*}(t)$. Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu równania /3.16/:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt \quad /3.19/$$

otrzymujemy wynik:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad /3.20/$$

gdzie $n_0 = n(0)$. Podstawiamy go do równania /3.17/, które zapisujemy następnie w postaci:

$$\frac{dn_{(3+)*}}{dt} + \frac{n_{(3+)*}}{\tau_r} = \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad /3.21/$$

Jest to równanie różniczkowe liniowe I rzędu o całce ogólnej [130]:

$$n_{(3+)*}(t) = \left(n_{(3+)*,0} + \int_0^t \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(\int_0^t \frac{dt}{\tau_r}\right) dt \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad /3.22/$$

gdzie $n_{(3+)*,0} = n_{(3+)*}(0)$. Po wykonaniu całkowania i podstawieniu wyniku do równania /3.18/ otrzymujemy wyrażenie na natężenie radioluminescencji w funkcji czasu:

$$I(t) = \frac{n_0}{\tau - \tau_r} \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) + \frac{n_{(3+)*,0}}{\tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad /3.23/$$

Oznaczając:

$$a = \frac{n_{(3+)*,0}}{n_{(3+)*,0} + n_0} \quad /3.24/$$

$$b = \frac{n_0}{n_{(3+)*,0} + n_0} = 1 - a \quad /3.25/$$

$$I_0 = \frac{n_{(3+)*,0} + n_0}{\tau_r} \quad /3.26/$$

możemy zapisać:

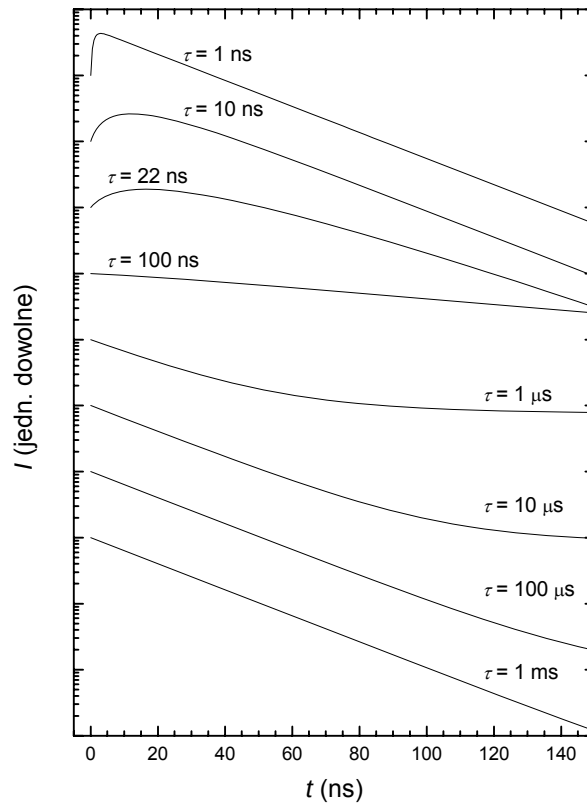
$$I(t) = I_0 \left(a \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) + \frac{b\tau_r}{\tau - \tau_r} \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \right) \quad /3.27/$$

Na szczególną uwagę zasługuje czynnik zawierający w mianowniku różnicę $(\tau - \tau_r)$. Jeżeli czas życia τ pułapek jest dłuższy od promienistego czasu życia τ_r centrów luminescencji, czynnik ten ma wartość dodatnią, zatem wkład od pułapek obserwujemy jako wydłużenie czasu zaniku radioluminescencji. W przeciwnym razie ($\tau < \tau_r$) omawiany czynnik jest ujemny i udział pułapek powoduje pojawienie się narastającej części profilu czasowego. W szczególnym przypadku, gdy $\tau = \tau_r$, w wyrażeniu /3.27/ występuje osobliwość. Aby uzyskać wzór na $I(t)$, należy równość czasów życia uwzględnić już na etapie równania /3.21/:

$$\frac{dn_{(3+)*}}{dt} + \frac{n_{(3+)*}}{\tau_r} = \frac{n_0}{\tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad /3.28/$$

Postępowanie analogiczne do przedstawionego dla równania /3.21/ prowadzi do wyniku:

$$I(t) = I_0 \left(a + b \frac{t}{\tau_r} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad /3.29/$$



Rys. 3.9.

Symulowane profile czasowe radioluminescencji kryształu BaF_2 aktywowanego jonami Pr^{3+} w obecności jednego rodzaju pułapek, w zależności od czasu ich życia (założenia: $\tau_r = 22 \text{ ns}$, $a = 0.2$, $b = 0.8$).

Jako przykład rozważmy kryształ $\text{BaF}_2\text{:Pr}$. Promienisty czas życia jonów Pr^{3+} wynosi, niezależnie od temperatury (w zakresie 5-350 K), około 22 ns⁴³. Załóżmy, że w kryształcie obecny jest tylko jeden rodzaj pułapek⁴⁴, a ich początkowa koncentracja n_0 przewyższa czterokrotnie koncentrację $n_{(3+)*,0}$ jonów $(\text{Pr}^{3+})^*$ ($a = 0.2$, $b = 0.8$). Profile czasowe radioluminescencji wygenerowane na podstawie równań /3.27/ i /3.29/ dla kilku wybranych czasów życia pułapek przedstawia rys. 3.9. Dla danej energii aktywacji i częstości ucieczki możemy go interpretować jako serię profili odpowiadających różnym wartościom temperatury. Różnice pomiędzy poszczególnymi krzywymi są wyraźne i zgodne z oczekiwaniami, tzn. pułapki ujawniają się w zanikającej lub narastającej części profilu w zależności od tego, czy ich czas życia jest dłuższy czy krótszy od 22 ns.

⁴³ Patrz: rozdział 6.2.2.

⁴⁴ Założenie to ma sens. Mimo iż we fluorkach występuje relatywnie dużo różnego rodzaju pułapek (defektów radiacyjnych), jedynie centra V_K (dzięki niskiej energii aktywacji) ujawniają się w profilach czasowych poniżej 350 K (patrz: rozdziały 5.2.2 i 6.2.2).

3.5.2. Wydajność scyntylacji

Zmiany w profilach czasowych radioluminescencji nie są jedyną konsekwencją obecności pułapek w kryształach. Drugim istotnym efektem jest spadek wydajności radioluminescencji. Czynnikiem decydującym o jego wielkości jest, podobnie jak w przypadku wpływu na kinetykę, czas życia pułapek. Ponieważ, zgodnie ze wzorem /3.13/, czas ten zależy od temperatury, wydajność scyntylacji staje się także funkcją temperatury. Aby otrzymać odpowiednie wyrażenie, całkujemy równanie /3.27/ w przedziale od 0 do τ_{in} , gdzie τ_{in} jest stałą całkowania układu pomiarowego ⁴⁵. Wynik można przedstawić następująco:

$$L = L_0 \left(a - b \frac{\tau_r}{\tau - \tau_r} \left(1 + \frac{\tau}{\tau_r} \left(\exp \left(-\frac{\tau_{in}}{\tau} \right) - 1 \right) \right) \right) \quad /3.30/$$

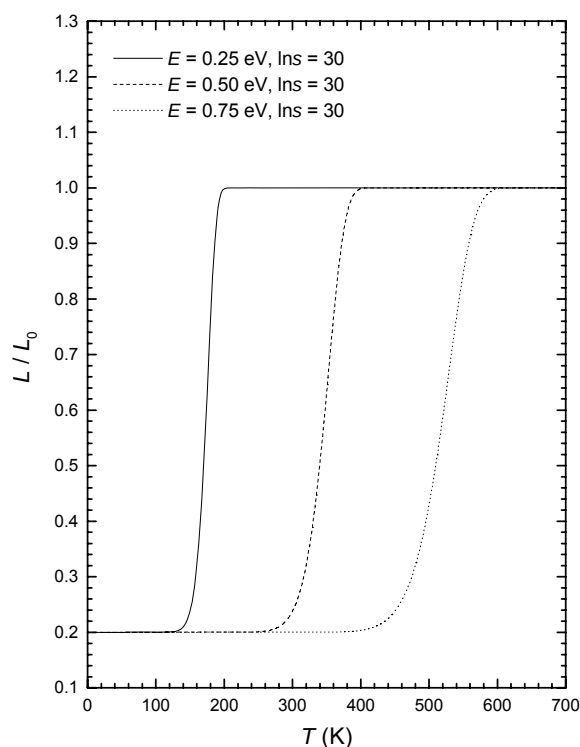
przy czym zależność od temperatury jest tu ukryta w czasie życia pułapek. Zauważmy, że przy braku pułapek ($b = 0 \Rightarrow a = 1$) otrzymujemy $L = L_0$, zatem L_0 określa wydajność scyntylacji materiału wolnego od pułapek (w obecności pułapek zawsze $L < L_0$).

Popatrzmy teraz, na ile duże mogą być straty wydajności scyntylacji w zależności od parametrów i koncentracji pułapek oraz temperatury. Rys. 3.10 i 3.11 przedstawiają krzywe $L = L(T)$ wygenerowane przy takich samych założeniach jak dla rys. 3.9 (kryształ $\text{BaF}_2:\text{Pr}$, $\tau_r = 22$ ns, $a = 0.2$, $b = 0.8$). We wszystkich krzywych można wyróżnić trzy obszary:

- zakres stałej obniżonej wydajności scyntylacji $L = a L_0$ (niskie temperatury);
- zakres wzrostu wydajności scyntylacji;
- zakres stałej maksymalnej wydajności scyntylacji $L = L_0$ (wyższe temperatury).

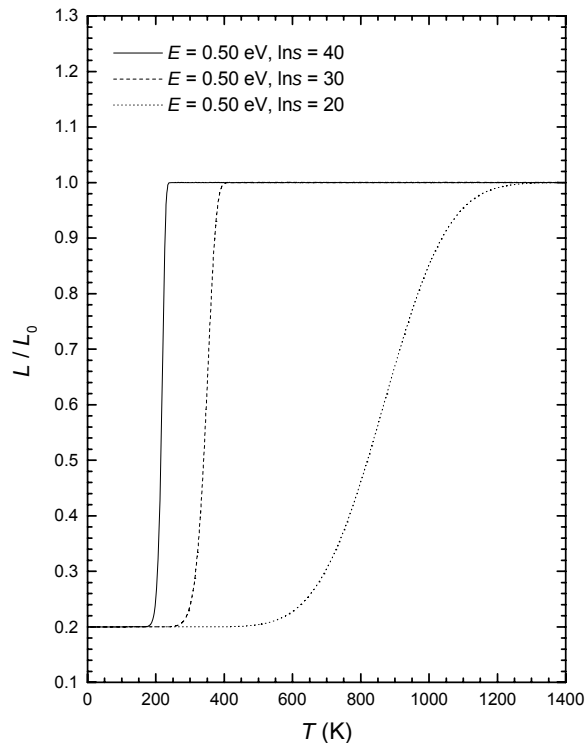
Zwiększenie głębokości pułapek E poszerza zakres wzrostu wydajności i przesuwają go w kierunku wyższych temperatur. Obniżenie częstości ucieczki s daje analogiczny skutek. Wynika z tego, że odpowiednio płytkie pułapki o w miarę wysokiej częstości ucieczki nie wpływają na wydajność scyntylacji w temperaturze pokojowej, gdyż został już w niej osiągnięty zakres stałej maksymalnej wydajności. Pułapki o większej głębokości (lub mniejszej częstości ucieczki) mogą natomiast znacznie obniżać wydajność, szczególnie gdy trafia do nich duża liczba nośników generowanych w fazie konwersji ($b > a$). Przykładem jest kryształ $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$, który w temperaturze pokojowej znajduje się jeszcze w zakresie stałej obniżonej wydajności scyntylacji ze względu na pułapkę o parametrach $E = 0.485$ eV i $\ln s = 28.9$ [71].

⁴⁵ W pomiarach wydajności scyntylacji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ stała całkowania τ_{in} była określona jako $2.35 \tau_{sh}$, a tzw. stała kształtowania τ_{sh} wynosiła $0.5 \mu\text{s}$ [72].



Rys. 3.10.

Symulowane krzywe zależności wydajności scyntylacji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ od temperatury dla trzech wybranych głębokości pułapek (założenia: $\tau_r = 22 \text{ ns}$, $a = 0.2$, $b = 0.8$, $l_{ns} = 30$, $\tau_{in} = 1.2 \mu\text{s}$).



Rys. 3.11.

Symulowane krzywe zależności wydajności scyntylacji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ od temperatury dla trzech wybranych wartości częstości ucieczki (założenia: $\tau_r = 22 \text{ ns}$, $a = 0.2$, $b = 0.8$, $E = 0.5 \text{ eV}$, $\tau_{in} = 1.2 \mu\text{s}$).

3.5.3. Termoluminescencja

Termoluminescencja (TL) jest techniką eksperymentalną polegającą na obserwacji emisji światła z uprzednio napromieniowanego materiału podczas jego nagrzewania. Rezultatem jest tzw. krzywa jarzenia, czyli wykres zależności natężenia emitowanego promieniowania od temperatury próbki. Rozkład pasm w krzywej jarzenia (zwanymi pikami termoluminescencyjnymi) nie tylko informuje o minimalnej liczbie rodzajów pułapek obecnych w materiale, ale również umożliwia wyznaczenie ich parametrów. Do tego celu służy szereg mniej lub bardziej dokładnych metod [128,131,132], których powodzenie zależy w dużej mierze od trafnego wyboru modelu TL.

Ze względu na różnorodność defektów radiacyjnych powstających we fluorkach ziem alkalicznych na skutek oddziaływania z promieniowaniem jonizującym, termoluminescencja tych materiałów wzbudziła zainteresowanie wielu badaczy. Już w latach sześćdziesiątych Merz i Pershan [33,133] zarejestrowali w zakresie 80-460 K krzywe jarzenia kryształów CaF_2 aktywowanych większością jonów ziem rzadkich, a jako mechanizm TL zaproponowali rekombinację promienistą uprzednio rozseparowanych elektronów i dziur. Atobe [134] zaobserwował korelację pomiędzy zmianami natężenia pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla centrów F przy wzroście temperatury a pikami w krzywych jarzenia (77-300 K) czystych fluorków wapnia, strontu i baru. Ratnam i Banerjee [135] zapoczątkowali badania TL kryształów $\text{CaF}_2\text{:Ce,Mn}$ powyżej temperatury pokojowej, a kontynuowała je grupa McKeevera [136,137,138]. Publikacje zawierające analizę krzywych jarzenia $\text{BaF}_2\text{:RE}$ pojawiły się dopiero w kilku ostatnich latach, z czego tylko jedna powstała poza Zespołem Optoelektroniki Ciała Stałego i dotyczy TL kryształów $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, $\text{BaF}_2\text{:Dy}$ i $\text{BaF}_2\text{:Eu}$ w zakresie 180-500 K [139].

Wyprowadzimy wzór na natężenie termoluminescencji materiału aktywowanego jonami RE^{3+} , zawierającego jeden rodzaj pułapek, dla przypadku kinetyki I rzędu. Zauważmy najpierw, że między momentem napromieniowania próbki a odczytem TL upływa skończona ilość czasu, która wielokrotnie przewyższa promienisty czas życia τ_r jonów RE^{3+} . W ciągu wspomnianego czasu koncentracja $n_{(3+)^*}$ wzbudzonych jonów $(\text{RE}^{3+})^*$ spada praktycznie do zera, w związku z czym można zapisać:

$$\frac{dn_{(3+)^*}}{dt} \approx 0 \quad /3.31/$$

co w zestawieniu z równaniami /3.17/ i /3.18/ prowadzi do wyrażenia:

$$I(t) = \frac{n_{(3+)^*}(t)}{\tau_r} = \frac{n}{\tau} \quad /3.32/$$

Aby wyznaczyć koncentrację pułapek n , należy rozwiązać równanie różniczkowe /3.16/ z uwzględnieniem zależności /3.13/ czasu życia pułapek τ od temperatury T :

$$\frac{dn}{dt} = -ns \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad /3.33/$$

Zamieniamy zmienną $t \rightarrow T$, przyjmując najczęściej stosowany w praktyce tzw. liniowy profil grzania:

$$T = T_0 + \beta t \quad /3.34/$$

(T_0 - temperatura, w której napromieniowano kryształ, β - szybkość grzania), po czym całkujemy:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT \quad /3.35/$$

gdzie $n_0 = n(T_0)$. Wynikiem jest wyrażenie:

$$n(T) = n_0 \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT\right) \quad /3.36/$$

Łącząc je z zależnościami /3.13/ i /3.32/ otrzymujemy równość:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT\right) \quad /3.37/$$

Jest to słynny wzór Randalla-Wilkinsa [129] na natężenie termoluminescencji dla kinetyki I rzędu. Przykłady krzywych jarzenia wygenerowanych na jego podstawie dla kilku wartości energii aktywacji i częstości ucieczki przedstawiają rys. 3.12 i 3.13. Łatwo zauważyć, że pik TL pojawia się w tym wyższej temperaturze, im głębsza jest pułapka lub niższa częstość ucieczki. Co więcej, zwiększenie wartości E lub zmniejszenie wartości s powoduje poszerzenie piku.

Przyglądając się rys. 3.12 i 3.13 zwróćmy jeszcze uwagę na fakt, że w przypadku kinetyki I rzędu piki TL są zawsze asymetryczne. Pozwala to odróżniać je od prawie symetrycznych pików II-rzędowych, opisanych wzorem Garlicka-Gibsona [140]:

$$I(T) = n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \left(1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT\right)^{-2} \quad /3.38/$$

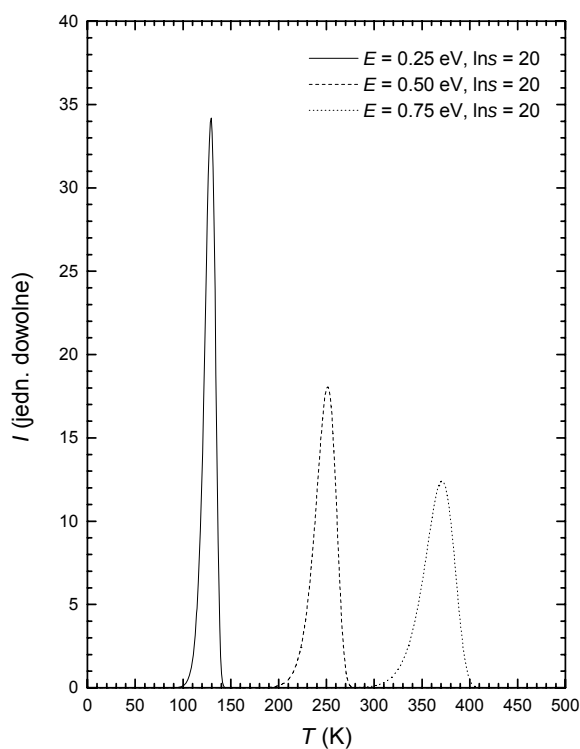
(s' - zmodyfikowana częstość ucieczki ⁴⁶) dzięki czemu możliwe jest, chociażby wstępne, określenie rzędu kinetyki na podstawie kształtu piku.

Zakładaliśmy dotychczas, że w kryształach obecny jest tylko jeden rodzaj pułapek. W rzeczywistości rodzajów tych może być więcej, co naturalnie czyni krzywe jarzenia bardziej skomplikowanymi. Sytuacja jest w miarę przejrzysta, gdy powtórne pułapkowanie uprzednio wyzwolonych nośników jest zanedbywalne dla każdej pułapki. Wówczas wszystkie pułapki są od siebie niezależne, a krzywa jarzenia jest algebraiczną sumą pików I-rzędowych:

$$I(T) = \sum_{i=1}^N n_{0,i} s_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{s_i}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) dT\right) \quad /3.39/$$

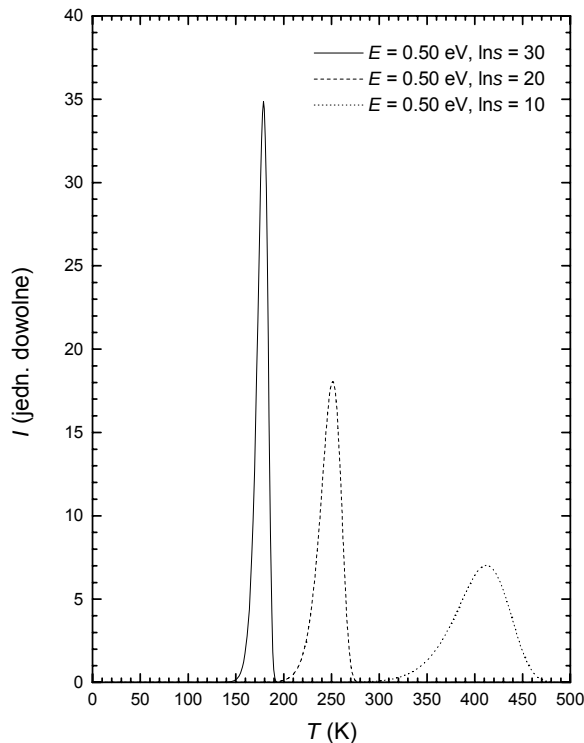
(N - liczba rodzajów pułapek). Jeżeli jednak procesy zapelniania i opróżniania kilku rodzajów pułapek są ze sobą powiązane, poprawna analiza krzywej jarzenia jest bardzo trudna.

⁴⁶ Zmodyfikowana częstość ucieczki s' zależy bezpośrednio od częstości ucieczki s , koncentracji dostępnych (pustych) pułapek oraz prawdopodobieństw pułapkowania i rekombinacji promienistej.



Rys. 3.12.

Symulowane I-rzędowe, jednopułkowe krzywe jarzenia dla kilku wybranych wartości głębokości pułapek (założenia: $n_0 = 1000$, $\beta = 1$ K/s).



Rys. 3.13.

Symulowane I-rzędowe, jednopułkowe krzywe jarzenia dla kilku wybranych wartości częstości ucieczki (założenia: $n_0 = 1000$, $\beta = 1$ K/s).

4. Warunki i techniki eksperymentalne

4.1. Badane kryształy

Użyte w pomiarach próbki zostały wycięte z kryształów BaF_2 i $\text{BaF}_2\text{:RE}$ (tabela 4.1), wyhodowanych w dwóch seriach przez firmę Optovac z North Brookfield (MA, Stany Zjednoczone) metodą Bridgmana. Hodowla odbywała się w atmosferze obojętnej, nie stosowano też żadnej chemicznej procedury redukcyjnej. Otrzymane kryształy były bezbarwne i charakteryzowały się wysoką jakością optyczną. Zanieczyszczenia tlenem nie stwierdzono.

Tabela 4.1.

Lista kryształów, na których wykonano pomiary w ramach niniejszej pracy.

symbol	kryształ	aktywator ¹	pochodzenie
BAF	BaF_2	-	Optovac (seria I, 1996 r.)
BCE	BaF_2	0.2 % Ce	
BER	BaF_2	0.2 % Er	
BPR	BaF_2	0.2 % Pr	
BTB	BaF_2	0.2 % Tb	
F04	BaF_2	0.01 % Ce	Optovac (seria II, 1999 r.)
F06	BaF_2	0.01 % Pr	
F08	BaF_2	0.01 % Tb	
F09	BaF_2	0.01 % Er	
F19	BaF_2	0.05 % Ce	
F22	BaF_2	0.05 % Pr	
F31	BaF_2	0.05 % Tb	
F33	BaF_2	0.05 % Er	
F_I	BaF_2	0.05 % Ce, 0.1 % Na	
F_K	BaF_2	0.05 % Pr, 0.1 % Na	
F_R	BaF_2	0.05 % Ce, 0.2 % Na	
F_W	BaF_2	0.05 % Pr, 0.2 % Na	

Do czterech kryształów hodowanych w II serii dodano niewielką ilość sodu. Pomysł ten zaczerpnięto z pracy Hollingswortha i McClure'a [141] na temat kryształów $\text{CaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{CaF}_2\text{:Ce,Na}$. Wprowadzenie do sieci jonów Na^+ kompensuje nadwyżkę ładunku dodatniego pochodzącą od jonów RE^{3+} , w związku z czym nie są potrzebne kompensatory międzywęzłowe F^- . Fakt ten może mieć wpływ na powstawanie i stabilność niektórych defektów radiacyjnych. W obrębie wykonanych badań (radioluminescencja, fotoluminescencja) nie zaobserwowano jednak wpływu obecności sodu - próbki $\text{BaF}_2\text{:0.05\%RE,x\%Na}$ dostarczyły takich samych wyników jak próbki $\text{BaF}_2\text{:0.05\%RE}$. Różnice

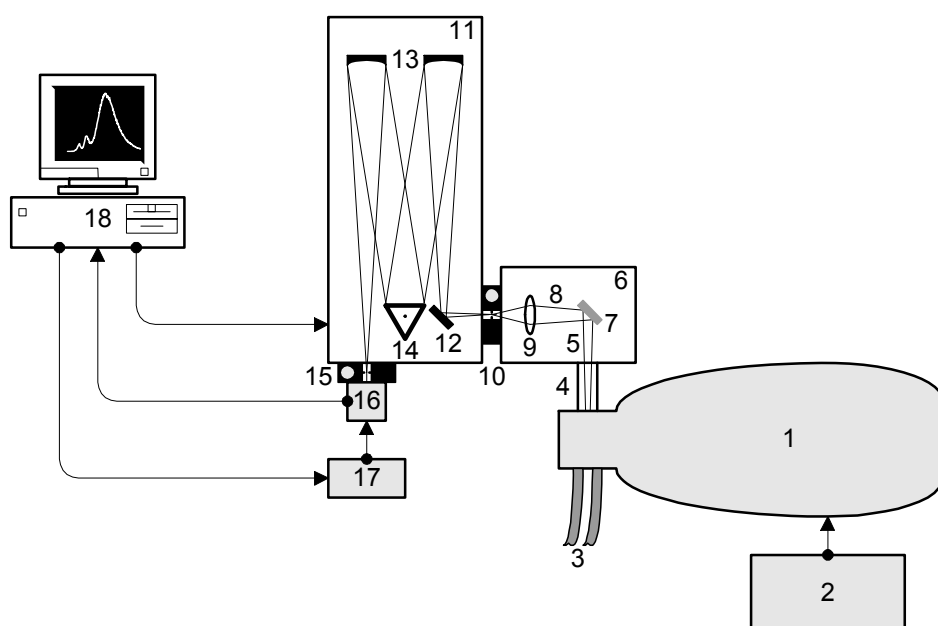
¹ Podane koncentracje jonów aktywatora (w procentach molowych) informują o względnej ilości tych jonów wśród składników użytych do hodowli. Rzeczywiste koncentracje jonów ziem rzadkich w gotowych kryształach mogą być mniejsze.

wystąpiłyby zapewne w pomiarach termoluminescencji, którym z przyczyn technicznych kryształy z II serii nie zostały jeszcze poddane.

4.2. Układy pomiarowe

4.2.1. Radioluminescencja

Pomiary radioluminescencji zostały wykonane przez autora rozprawy w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu przy użyciu samodzielnie zestawionego układu, którego schemat przedstawiony jest na rys. 4.1. Konstrukcja i zasada działania układu jest standardowa i nie odbiega od typowych stanowisk eksperymentalnych wykorzystywanych w różnych laboratoriach na świecie. W wersji uruchomionej w 1998 r. możliwe były jedynie pomiary w powietrzu, w temperaturze pokojowej. Obecnie trwa adaptacja układu próżniowego i chłodziarki helowej, co zdecydowanie poszerzy zakres możliwości toruńskiej aparatury.



Rys. 4.1.

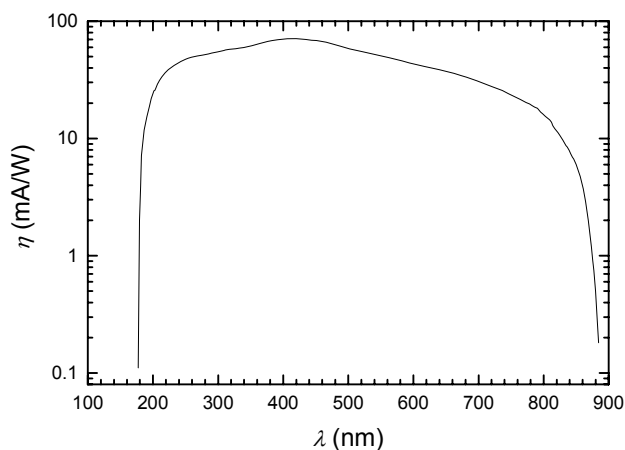
Schemat układu do pomiaru widm radioluminescencji (1 - lampa rentgenowska, 2 - układ zasilania i sterowania, 3 - końce węży od układu chłodzenia, 4 - kolimator, 5 - wiązka promieni X, 6 - komora próbek, 7 - próbka, 8 - wiązka światła luminescencji próbki, 9 - soczewka, 10 - szczelina ze śrubą regulującą, 11 - monochromator, 12 - zwierciadło płaskie, 13 - zwierciadła wklęsłe, 14 - głowica obrotowa z siatkami dyfrakcyjnymi, 15 - fotopowielacz w domku, 16 - zasilacz fotopowielacza, 17 - komputer).

Zasadniczym elementem omawianego zestawu jest lampa rentgenowska (1) z miedzianą anodą, stanowiąca źródło promieni X do wzbudzenia badanego materiału. Pochodzi ona z dyfraktometru rentgenowskiego DRON-1 produkcji radzieckiej, z którego pozostawiono również układ zasilania (2), sterowania (2) i chłodzenia (3). Chłodzenie zapewniają dwa niezależne obiegi wody: osobny dla lampy i dla transformatora. Napięcie zasilające ($U_{sk} = 220 \text{ V}$, $\nu = 50 \text{ Hz}$) pobierane jest z sieci poprzez przewody o zwiększonym zabezpieczeniu prądowym (do 25 A), po czym transformator wysokiego napięcia przekształca je w kilkadziesiąt kilowoltów. Panel sterowania umożliwia regulację napięcia i natężenia prądu lampy, a także informuje lampkami sygnalizacyjnymi o ewentualnych awariach, powodujących zresztą natychmiastowe odłączenie zasilania (np. brak wody czy otwarcie

osłony lampy). W trakcie wszystkich pomiarów przez lampę płynął prąd o natężeniu 25 mA, a przyłożone do niej napięcie wynosiło 35 kV.

Po przejściu przez kolimator (4) wiązka promieni X (5) wchodzi do komory próbek (6) i pada pod kątem α . na próbkę (7)². Światło (8) emitowane przez próbkę zostaje skupione przez soczewkę (9) na szczeliny wejściowej (10) monochromatora (11), a następnie ulega odbiciom kolejno od zwierciadła płaskiego (12), zwierciadła wklęsłego (13), siatki dyfrakcyjnej (14) i drugiego ze zwierciadeł wklęsłych (13). Obrót siatki dyfrakcyjnej powoduje selekcję spektralną światła na szczeliny wyjściowej (15), tak że do fotopowielacza (16) docierają krok po kroku kolejne długości fali.

Zastosowanym monochromatorem jest model SP500i firmy Acton Research Corporation (ARC) ze Stanów Zjednoczonych, o długości optycznej równej 0.5 m. Umożliwia on umieszczenie na specjalnej głowicy trzech siatek dyfrakcyjnych, dzięki czemu zmiana siatki nie wymaga otwarcia obudowy. Ze względu na zakres widmowy emisji kryształów BaF₂:RE w pomiarach używano siatki holograficznej rozjaśnionej przy 300 nm, posiadającej 1200 rys/mm i pracującej w I rzędzie odbicia. Przy szerokość obydwu szczelin wynoszącej 0.5 mm osiągnęto zdolność rozdzielczą $\Delta\lambda = 0.85$ nm. Od firmy ARC pochodzi także komora próbek (6) oraz domek (16) i zasilacz (17) fotopowielacza. Sam fotopowielacz jest znanym modelem japońskiej firmy Hamamatsu, oznaczonym R928. Jego zakres czułości przypada na przedział od 185 do 930 nm (rys. 4.2), a napięcie zasilania nie powinno przekraczać 1300 V (pomiar wykonano przy napięciu równym 1000 V). W celu doprowadzenia możliwie największej ilości światła do fotopowielacza (czyli uzyskania najlepszego stosunku sygnału do szumu) bez strat na rozdzielczości³, dla każdej próbki ustalano indywidualnie optymalną wartość kąta α . W tym celu najpierw rejestrowano widmo radioluminescencji w sytuacji, gdy promienie X padały na próbkę pod kątem 45°, znajdowano maksimum emisji, po czym porównywano natężenia światła w tym maksimum dla różnych wartości α . W zależności od próbki najwyższe natężenia uzyskiwano przy $35^\circ \leq \alpha \leq 45^\circ$.



Rys. 4.2.

Czułość fotokatody fotopowielacza R928 (Hamamatsu) w funkcji długości fali.

Część detekcyjna układu (monochromator i fotopowielacz) jest sprzężona z komputerem (18). Wykorzystanym z dobrym skutkiem modelem jest tu PC 486 DX z systemem operacyjnym Windows'95. Komputer steruje silnikiem krokowym monochromatora (i głowicą z siatkami dyfrakcyjnymi) oraz zasilaczem fotopowielacza za pośrednictwem 16-bitowej karty ARC Spectra Card SC-1 (zamontowanej na szynie ISA) i programu o tej samej nazwie. Przed rozpoczęciem

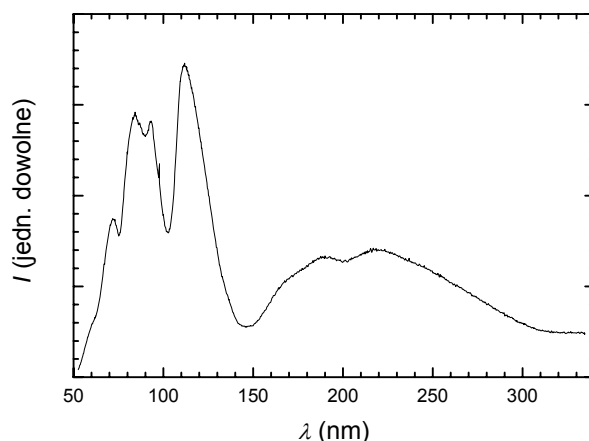
² Jest to tzw. geometria odbiciowa.

³ Jeżeli wysoka rozdzielczość nie jest konieczna (np. w przypadku szerokich pasm), poprawę sygnału przynosi zwiększenie szerokości szczelin.

pomiaru należy określić zakres widmowy, krok monochromatora $\delta\lambda$ i tzw. czas całkowania τ_{in} , w ciągu którego przetwornik analogowo-cyfrowy (umieszczony na karcie) odczytuje w danym punkcie pomiarowym prąd fotopowielacza. Mierzone widmo można na bieżąco obserwować na ekranie monitora, a później zapisać jako dwukolumnowy plik ASCII składający się z par (λ, I) . Prezentowane w niniejszej pracy widma zostały zarejestrowane w zakresie 180-600 nm przy $\delta\lambda = 1$ nm i $\tau_{in} = 0.25$ s. Nie zostały one poddane żadnej korekcji.

4.2.2. Fotoluminescencja

Widma fotoluminescencji wzbudzone w zakresie próżniowego i bliskiego nadfioletu zostały zarejestrowane na stacji pomiarowej Superlumi w laboratorium HASYLAB [142,143], wchodzącym w skład ośrodka badawczego DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) w Hamburgu (Niemcy). Wykorzystuje się tam typowy układ spektroskopowy składający się z kriostatu próżniowego chłodzonego ciekłym heliem, monochromatora wzbudzającego, dwóch monochromatorów detekcyjnych (do wyboru), dwóch fotopowielaczy (każdego przypisanego do odpowiedniego monochromatora detekcyjnego) oraz osprzętu elektronicznego służącego do zasilania, sterowania i odczytu wyników. Próbkę mocuje się pastą srebrną na tzw. zimnym palcu⁴, przy czym możliwe jest umieszczenie obok siebie kilkunastu próbek po obydwu stronach palca, dzięki czemu zmiana próbki jest szybka i nie wymaga każdorazowego zapowietrzania i ponownego odpompowywania kriostatu. Dzięki zastosowaniu ciekłego helu i grzałki elektrycznej stosunkowo szybko osiąga się wybraną temperaturę z przedziału od 5 do 355 K. Promieniowanie synchrotronowe, generowane w pierścieniu akumulującym⁵ DORIS, wzbudza próbkę po przejściu przez dwumetrowy monochromator PRIMARY (tabela 4.2), gwarantujący wysoką zdolność rozdzielczą (w widmach prezentowanych w niniejszej rozprawie $\Delta\lambda_{exc} = 0.3$ nm). Do detekcji emitowanego przez badany materiał promieniowania służą, zależnie od zakresu spektralnego, monochromator UV/VIS z fotopowielaczem R2059 (Hamamatsu) i monochromator VUV z fotopowielaczem R1460 (również Hamamatsu). Pierwsza para przeznaczona jest do pomiaru widm emisji w bliskim nadfiolecie i świetle widzialnym, natomiast druga, o lepszej zdolności rozdzielczej, w nadfiolecie próżniowym (tabela 4.2). Sterowanie monochromatorami odbywa się za pośrednictwem komputera pracującego w systemie operacyjnym Unix poprzez program Mess95 (napisany przez jednego z członków tamtejszego zespołu). Nakładka XSpec pozwala na bieżącą obserwację widma i jego zapis w formacie ASCII.



Rys. 4.3.

Widmo wzbudzenia salicylanu sodowego ($\lambda_{emi} = 416$ nm, $T = 307$ K).

⁴ ang. „cold finger”

⁵ ang. „storage ring”

Ponieważ natężenie promieniowania synchrotronowego zależy od długości fali, każde zarejestrowane widmo wzbudzenia wymaga korekcji. Polega ona na podzieleniu go przez znormalizowane widmo wzbudzenia emisji salicylanu sodowego $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ (rys. 4.3). Związek ten charakteryzuje się bowiem emisją światła o maksimum w około 420 nm, której natężenie jest w przybliżeniu stałe przy dowolnym wzbudzeniu poniżej 350 nm.

Tabela 4.2.

Parametry monochromatorów na wyposażeniu stacji Superlumi w HASYLAB.

monochromator	PRIMARY	UV/VIS	VUV
typ	McPherson	Czerny-Turner	Pouey
długość optyczna	2.0 m	0.5 m	0.5 m
siatka dyfrakcyjna	Al + MgF_2 1200 rys/mm	Al 300 rys/mm	Al + MgF_2 1650 rys/mm
zakres widmowy	30-336 nm	190-1200 nm	50-300 nm
dyspersja liniowa	0.4 nm/mm	6.4 nm/mm	1.0 nm/mm
minimalna zdolność rozdzielcza	0.07 nm	0.10 nm	0.50 nm
fotopowielacz	-	Hamamatsu R2059	Hamamatsu R1460
napięcie zasilania	-	2200 V	1500 V
zakres czułości	-	160-650 nm	115-320 nm
czas narastania impulsu	1.3 ns	1.3 ns	12 ns

4.2.3. Profile czasowe fotoluminescencji

W HASYLAB [143] zarejestrowano także profile czasowe wybranych emisji. W wielu przypadkach były to systematyczne badania czasów narastania i zaniku w funkcji temperatury (np. co około 20 K). Pomiar pojedynczego profilu na stanowisku Superlumi oparty jest na metodzie koincydencyjnego zliczania fotonów [144]. W technice tej wykorzystuje się fakt, że pierwsze fotony luminescencji zostają wyemitowane przez próbkę niemal natychmiastowo po wzbudzeniu. Umieszczony w pobliżu próbki fotopowielacz, po detekcji pierwszego fotonu, podaje tzw. sygnał „start”. Od zegara synchrotronowego pochodzi natomiast tzw. sygnał „stop”. Pojawia się on najpóźniej po 192 ns od sygnału „start”, taka jest bowiem powtarzalność impulsu wzbudzającego synchrotronu ⁶ w standardowym, pięciowiązkowym modzie pracy. Najważniejszym elementem układu jest analizator wielokanałowy typu 35 Plus firmy Canberra, rejestrujący każdą parę następujących po sobie sygnałów „start” i „stop” jako zliczenie w określonym kanale zależnym od odstępu czasowego pomiędzy tymi sygnałami. W rezultacie numery kanałów reprezentują oś czasową, a liczby zliczeń w poszczególnych kanałach tworzą mierzony profil. Jest on na bieżąco wyświetlany na ekranie analizatora, a później przesyłany do komputera jako plik ASCII, który po konwersji do postaci dwukolumnowej (t, I) nadaje się do dalszej analizy ⁷.

Omówiony układ sprawdza się znakomicie przy czasach zaniku od kilku (UV/VIS + R2059) lub kilkunastu (VUV + R1460) do kilkudziesięciu nanosekund. Gdy zanik jest bardzo szybki (np. emisja CV w BaF_2), czasowa zdolność rozdzielcza staje się zbyt mała, a dodatkowo na kształt profilu emisji nakłada się kształt impulsu synchrotronu. Ten sam efekt powoduje występowanie jednonanosekundowych czasów narastania nawet wówczas, gdy nie stoi za nimi żaden proces fizyczny (np. w profilach emisji wzbudzanej bezpośrednio w jon). Z drugiej strony, gdy czas zaniku

⁶ ang. „synchrotron repetition rate”

⁷ Patrz: Uzupełnienie.

jest bliski lub przewyższa 192 ns, następuje nawarstwianie się⁸ sygnału emisji wzbudzonej w poprzednich cyklach. Chociaż analiza takich profili jest możliwa, nie należy ona do zadań łatwych [145].

4.2.4. Termoluminescencja poniżej temperatury pokojowej

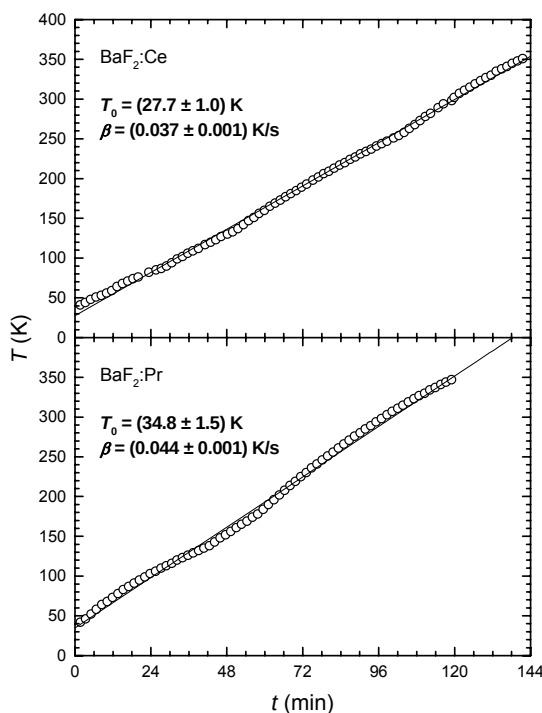
Oprócz standardowej spektroskopii i profili czasowych, stacja Superlumi w HASYLAB [143] umożliwia pomiar termoluminescencji w zakresie 5-355 K (tzw. niskotemperaturowej TL). Wykorzystuje się do tego układ opisany w rozdziale 4.2.2, z tym że monochromator detekcyjny z fotopowielaczem zastępuje się fotodiodowym analizatorem wielokanałowym IPDM18 firmy Photek Ltd. (Anglia). Zapis krzywej jarzenia jest trudniejszy niż w komercyjnych czytnikach TL i wymaga ciągłej uwagi osoby mierzącej. Należy jednak pamiętać, że aparatura Superlumi nie była projektowana z myślą o TL i możliwość wykonania takiego pomiaru po prostej adaptacji jest niezwykle cenna.

Po obniżeniu temperatury do wybranej wartości T_0 (np. 10 K) próbkę poddaje się naświetlaniu promieniowaniem synchrotronowym odbitym w zerowym rzędzie od siatki monochromatora PRIMARY. Czas naświetlania dobiera się indywidualnie dla każdej próbki, zależnie od wydajności emisji (dla kryształów $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ i $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ było to 30 min). Pomiar rozpoczyna się odcięciem dopływu helu. Temperatura najpierw samoistnie zwiększa swoją wartość, po czym przy 60-80 K należy włączyć grzejnik. Nie zapewnia to dokładnie liniowego profilu grzania, jednakże przy starannym sterowaniu grzejnikiem można uzyskać krzywą $T = T(t)$ zbliżoną do linii prostej (rys. 4.4; zwróćmy uwagę na bardzo niskie wartości szybkości grzania β). Zbiór punktów (T, I) , stanowiący krzywą jarzenia, uzyskuje się następująco:

- w temperaturze T_0 , w chwili t_0 , rozpoczyna się rejestracja widma emisji próbki $i = i(\lambda)$, która trwa do chwili $t_0 + \tau_{in}$, gdzie τ_{in} jest czasem uśredniania widma przez analizator IPDM18 (rozsadną wartością jest $\tau_{in} \sim 1$ min; zbyt duża wartość τ_{in} dałaby mało punktów w krzywej jarzenia, a zbyt mała - wysoki poziom szumu);
- w chwili $t_0 + \tau_{in}$ temperatura wynosi już T_1 i wartość ta zostaje zanotowana;
- z licznika całkującego zostaje odczytana i zanotowana wartość I_1 , będąca całką
$$\int_{\lambda_0-50}^{\lambda_0+50} i(\lambda) d\lambda;$$
- para (T_1, I_1) jest pierwszym punktem krzywej jarzenia;
- kolejne punkty (T_i, I_i) są wynikiem całkowania widma mierzonego w czasie od $t_0 + (i-1)\tau_{in}$ do $t_0 + i\tau_{in}$, w trakcie wzrostu temperatury od T_{i-1} do T_i .

Chociaż w epoce komputerów może to dziwić, badana krzywa jarzenia zostaje zapisana jedynie na papierze. Komputer sprzężony z analizatorem wielokanałowym zachowuje natomiast poszczególne widma emisji. Cechą analizatora IPDM18 jest ograniczenie rejestrowanego widma do obszaru $(\lambda_0 - 50, \lambda_0 + 50)$ nm (przy zdolności rozdzielczej $\Delta\lambda = 0.8$ nm), przy czym wartość λ_0 ustala użytkownik. Trudno określić jednoznacznie, czy własność ta jest wadą czy zaletą. Z jednej strony bowiem powoduje ona zawężenie zakresu spektralnego obserwowanej termoluminescencji, z drugiej jednak dostarcza możliwości otrzymania TL rozdzielonej widmowo poprzez serię pomiarów wykonanych dla różnych wartości λ_0 . Ze względu na dużą czasochłonność badania na wybranych kryształach fluorków musiały zostać ograniczone do zapisu pojedynczych krzywych jarzenia.

⁸ ang. „pile-up”



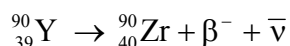
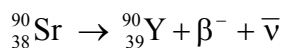
Rys. 4.4.

Zmiany temperatury w funkcji czasu w trakcie pomiaru TL kryształów $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ (punkty - dane pomiarowe, linie proste - dopasowania funkcji $T = T_0 + \beta t$).

4.2.5. Termoluminescencja powyżej temperatury pokojowej

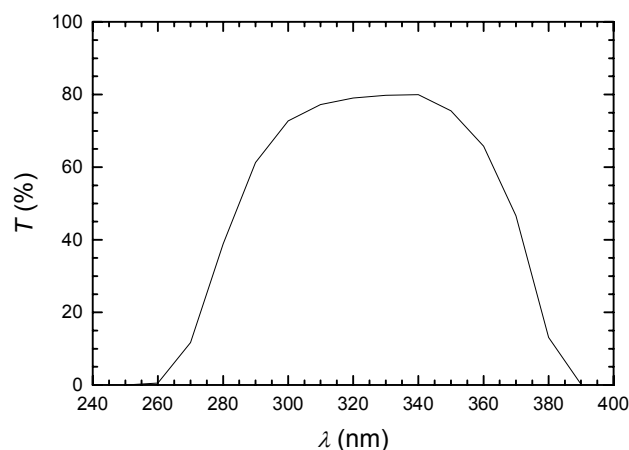
Pomiary termoluminescencji w zakresie 293-773 K (tzw. wysokotemperaturowej TL) zostały przeprowadzone w Pracowni Termoluminescencji i Datowania (Instytut Fizyki, Toruń) przy użyciu czytnika typu TL/OSL-DA-12 [146] firmy Risø (Dania). Obsługa czytnika jest niezwykle wygodna i ogranicza się w zasadzie do rozłożenia próbek na niklowych talerzykach (maksymalnie 24 próbki o grubościach do 1 mm) oraz zadania (za pośrednictwem komputera) wartości kilku parametrów, jak czas naświetlania, liczba punktów pomiarowych, zakres termiczny, itp. Czytnik jest połączony z komputerem poprzez kartę PCI 9411, a sterowanie pomiarem i zapis wyników wspomaga program Risø TL_OSL działający w systemie DOS.

Po zamknięciu komory czytnika następuje odpompowanie powietrza do ciśnienia rzędu 10 Pa oraz wprowadzenie argonu. Obecność gazu obojętnego ma na celu likwidację ewentualnych zakłóceń „czystego” sygnału TL (spowodowanych np. chemiluminescencją) oraz zabezpieczenie samych próbek przed utlenianiem w wysokiej temperaturze. Integralną częścią czytnika jest napromiennik zawierający źródło promieniowania beta Sr/Y-90 . Dostarcza ono elektronów (cząstek beta) o średnich energiach równych odpowiednio 196 i 935 keV w wyniku reakcji rozpadu:



W celu naświetlenia wybranej próbki napromiennik zostaje przesunięty bezpośrednio nad talerzyk. Naświetlanie może trwać od 1 s do prawie 3 h, jednakże przy dużej powierzchni próbki i wydajnej luminescencji wystarcza niecała minuta do otrzymania wyraźnej (niezaszumionej) krzywej jarzenia (kryształ BaF_2 napromieniowywano 45 s, a $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ - 30 s). Po odsunięciu napromiennika talerzyk trafia do pieca wykonanego ze specjalnie wyprofilowanej kanthalowej taśmy grzejnej. Przyrost temperatury w czasie jest liniowy, a kontrolę temperatury taśmy zapewnia termopara Cr-Al. Detektorem sygnału TL jest fotopowielacz typu 9235QA firmy Thorn EMI (Wielka Brytania) o

maksimum wydajności kwantowej w około 400 nm. Przed okienkiem fotopowielacza umieszczony jest filtr interferencyjny U-340, którego zadaniem jest eliminacja promieniowania termicznego próbki i taśmy grzejnej. Bardzo korzystnym zbiegiem okoliczności jest pokrywanie się obszaru największej transmisji filtru (rys. 4.5) z zakresem spektralnym emisji STE i $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$ w BaF_2 .



Rys. 4.5.

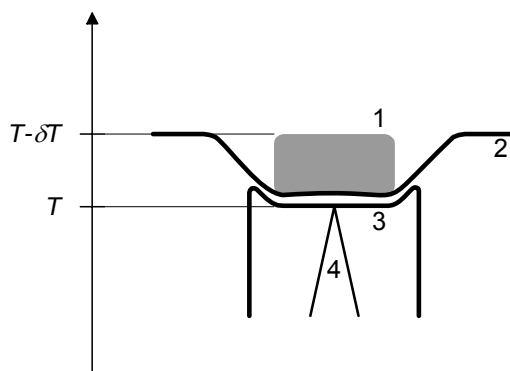
Transmisja filtru U-340 w funkcji długości fali.

Analiza wszystkich krzywych jarzenia polegała na dopasowywaniu do punktów eksperymentalnych opartej na wzorze Randalla-Wilkinsa [129] funkcji /3.39/. W przypadku krzywych z HASYLAB (40-350 K) zadanie to zostało nieco uproszczone, a mianowicie poszukiwanymi parametrami były wstępne koncentracje pułapek $n_{0,i}$ i ich głębokości E_i , natomiast częstościom ucieczki s_i nadano wspólną, wcześniej ustaloną wartość s . Krzywe toruńskie (300-770 K) poddano analizie pełnej, tzn. dla wszystkich pików wyznaczono wartości parametrów $n_{0,i}$, E_i i s_i . Istotny jest fakt, iż pomiary czynnikiem TL/OSL-DA-12 przeprowadzono przy trzech różnych szybkościach grzania ($\beta = 1, 2, 5$ K/s). Z założenia miało to umożliwić weryfikację wyników dopasowań (poprzez porównanie ich między sobą, a także przy pomocy metody Hoogenstraata [147]), ponieważ szybkość grzania nie ma żadnego wpływu na parametry pułapek. Okazało się jednak, że osobna analiza trzech krzywych dostarczyła niezgodnych wartości tych parametrów. Zawiodła też metoda Hoogenstraata, gdyż punkty na diagramie szybkości grzania⁹ nie ułożyły się wzdłuż linii prostej. Przyczyną było tzw. opóźnienie termiczne¹⁰ [148,149], spowodowane odczytem temperatury z taśmy grzejnej, a nie z zewnętrznej (czyli tej, z której obserwowana jest emisja światła) warstwy próbki. Ponieważ grubość próbki jest skończona i niezerowa, powstaje wewnątrz niej gradient temperatury, który (wraz z niedokładnym kontaktem termicznym na granicach taśma-talerzyk i talerzyk-próbka) prowadzi do różnicy temperatur δT pomiędzy zewnętrzną warstwą próbki a taśmą grzejną (rys. 4.6). Dopiero gdy wartość δT jest znana, możliwa jest poprawna analiza krzywych jarzenia. Pijters i Bos [150] opracowali model transferu ciepła, który pozwolił im znaleźć wyrażenie na δT dla kryształu LiF:Mg,Ti . Przeprowadzone przez nich rachunki są jednak dość skomplikowane. Model zaproponowany przez autora niniejszej pracy dla kryształów BaF_2 i $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ jest znacznie prostszy i opiera się na założeniu, iż czas δt transferu ciepła od taśmy grzejnej do zewnętrznej warstwy próbki jest dla danej próbki stały [84]. Różnica temperatur δT jest zatem tym większa, im szybsze jest grzanie:

$$\delta T = \beta \delta t \quad /4.1/$$

⁹ ang. „heating rate plot”

¹⁰ ang. „thermal lag” lub „temperature lag”



Rys. 4.6.

Efekt opóźnienia termicznego (1 - próbka, 2 - talerzyk, 3 - taśma grzejna, 4 - termopara).

Wyznaczenie wartości δt dla badanych próbek umożliwiła wspomniana już niezależność parametrów pułapek od szybkości grzania. Trójki krzywych jarzenia ($\beta = 1, 2, 5$ K/s) poddawano wspólnej analizie w poszukiwaniu zgodnych wartości $n_{0,i}$, E_i i s_i , a także wartości δt zapewniającej tę zgodność. Bardzo pomocnym narzędziem był tu program dopasowujący TAMTAM („Test Any Model To Any Measurement”) działający w systemie DOS, napisany przez T.M. Pitera (Sonora, Meksyk) i wykorzystany za jego zgodą. Dla BaF_2 otrzymano $\delta t = 2.2$ s, natomiast dla $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ $\delta t = 3.9$ s. Tabela 4.3 pokazuje te wartości przeliczone na opóźnienia termiczne dla używanych szybkości grzania. Zauważmy, że wartość δT jest zanedbywalnie mała jedynie przy bardzo powolnym grzaniu.

Tabela 4.3.

Różnice temperatur δT pomiędzy powierzchnią próbki a taśmą grzejną przy różnych szybkościach grzania β (* - HASYLAB, ** - IF UMK).

β (K/s)	δT (K)	
	BaF_2	$\text{BaF}_2\text{:Ce}$
0.037 *	0.08	0.16
1.000 **	2.2	4.3
2.000 **	4.4	8.6
5.000 **	11.0	21.5

5. Rekombinacja promienista w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Ce}$

Pierwszy z lantanowców, lantan $_{57}\text{La}$, w stanie ładunkowym $3+$ charakteryzuje się konfiguracją elektronową gazu szlachetnego $[\text{Xe}]$, nie wykazuje zatem aktywności optycznej i nie stanowi interesującego aktywatora dla kryształów BaF_2 . Kolejny pierwiastek w szeregu ziem rzadkich, cer $_{58}\text{Ce}$, jako trójwartościowy kation posiada w stanie podstawowym jeden elektron na podpowłoce $4f$. Rozkład poziomów energetycznych konfiguracji $4f$ jest bardzo prosty - oddziaływanie spin-orbita rozszczepia term 2F na dwa poziomy: $^2F_{5/2}$ i $^2F_{7/2}$. W przypadku swobodnego jonu Ce^{3+} drugi z tych poziomów położony jest o 2253 cm^{-1} wyżej [151], podobnie jest zresztą w kryształach, gdzie wartości te nie powinny różnić się o więcej niż kilkaset cm^{-1} zależnie od wyboru sieci [152]. Minimalna energia przejścia $4f \rightarrow 5d$ wynosi natomiast 32500 cm^{-1} [60]. Można więc oczekiwać emisyjnych przejść intrakonfiguracyjnych $4f \rightarrow 4f$ w podczerwieni, a interkonfiguracyjnych $4f \rightarrow 5d$ w nadfiolecie lub świetle widzialnym. Istotny jest też fakt, że spośród wszystkich jonów RE^{3+} teoretycznie największe prawdopodobieństwo przejść $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f$ cechuje właśnie jony Ce^{3+} [153] (np. w $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ siła oscylatora dla tych przejść jest równa $3.2 \cdot 10^{-3}$ [154]). To wszystko czyni kryształy $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ wartymi zainteresowania z punktu widzenia zastosowań scyntylacyjnych. Warto wspomnieć, że propozycja zastąpienia scyntylatora BaF_2 przez $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ została wysunięta przez Czirra i Catalano [155] już w 1977 r.

5.1. Wyniki eksperymentalne

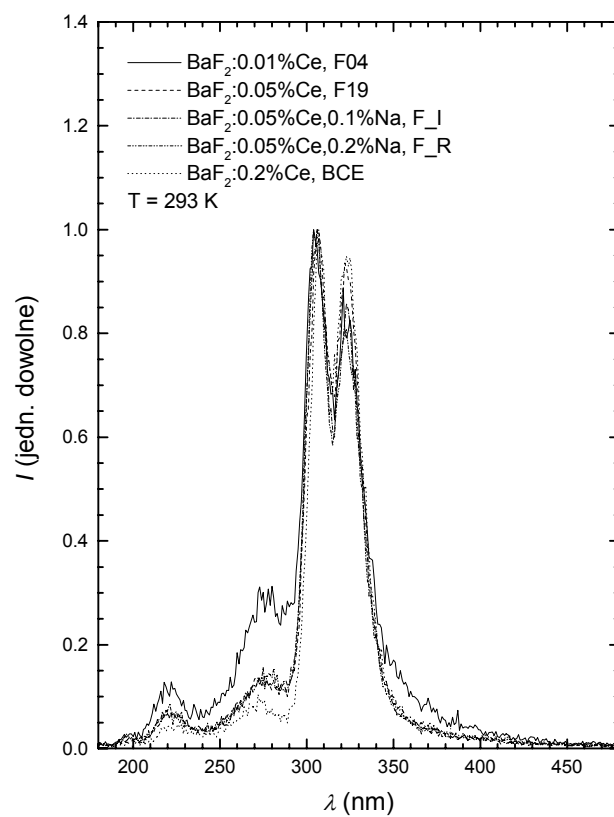
5.1.1. Radioluminescencja

Przedstawione na rys. 5.1 widma radioluminescencji (znormalizowane do jedności w maksimach) są wyraźnie zdominowane przez emisję jonów Ce^{3+} , będącą wynikiem przejść interkonfiguracyjnych $5d \rightarrow 4f$. Podwójna struktura pasma cerowego (maksima w 305 i 322 nm) odzwierciedla rozszczepienie termu 2F konfiguracji $4f$ na poziomy $^2F_{5/2}$ i $^2F_{7/2}$. Przeliczając długości fal na energie znajdujemy różnicę $E(^2F_{7/2}) - E(^2F_{5/2}) = 1730\text{ cm}^{-1}$. Wartość ta jest mniejsza od oczekiwanej, za co odpowiada omówiona w następnym rozdziale absorpcja jonów Ce^{3+} .

Po długofalowej stronie emisji cerowej nie obserwuje się (w zakresie pomiarowym do 600 nm) żadnej luminescencji¹. Po stronie krótkofalowej pojawiają się natomiast dwa słabsze pasma o maksimach w około 220 i 275 nm. Ponieważ względne natężenie tych pasm maleje wraz ze wzrostem koncentracji ceru w kryształach, przypisujemy je emisjom własnym² sieci BaF_2 (275 nm - STE, 220 nm - STE i CV), zniekształconym przez absorpcję jonów Ce^{3+} . Potwierdza to rys. 5.2 zawierający krzywą wygenerowaną poprzez odjęcie widma wzbudzenia emisji $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$ od widma radioluminescencji czystego kryształu BaF_2 . Pomimo tak prostego podejścia, krzywa ta całkiem dobrze przewidyuje kształt widma radioluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ w zakresie 220-290 nm.

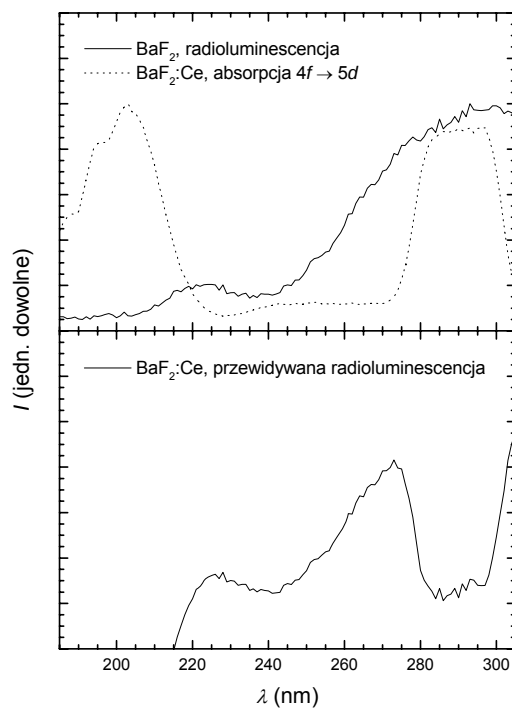
¹ Na rys. 5.1 zrezygnowano z prezentacji zakresu $\lambda > 480\text{ nm}$, uzyskując dzięki temu lepszą przejrzystość w pozostałym obszarze.

² Porównaj: rozdział 1.4.



Rys. 5.1.

Widma radioluminescencji kryształów $\text{BaF}_2:\text{Ce}$.



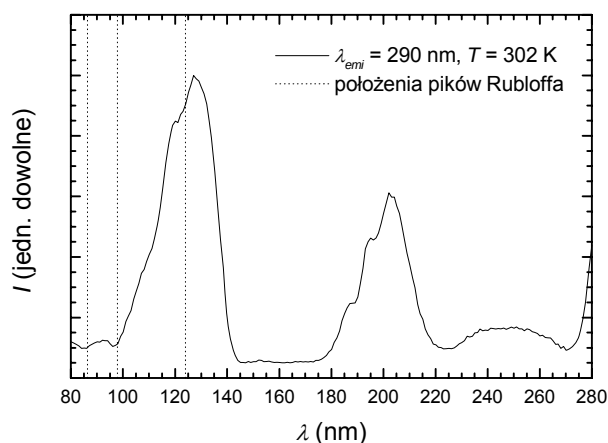
Rys. 5.2.

Widmo radioluminescencji czystego kryształu BaF_2 a widmo wzbudzenia $4f \rightarrow 5d$ jonów Ce^{3+} .

5.1.2. Fotoluminescencja

Nakładanie się widm emisji cerowej i ekscytonowej w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ skutecznie utrudnia pomiar widm wzbudzenia. W zasadzie nie jest bowiem możliwy taki wybór długości fali obserwowanego promieniowania (λ_{emi}), który dostarczyłby widma wzbudzenia tylko jednej z wymienionych emisji (bez wpływu drugiej). Zapewne nieco łatwiej byłoby zmierzyć widmo wzbudzenia emisji STE niezakłóconej przez $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$. Sygnał emisji ekscytonowej w dużej odległości od pasma cerowego jest jednak na tyle słaby, że jakość widma nie byłaby zadowalająca. Ostatecznie, po serii prób wybrano $\lambda_{\text{emi}} = 290 \text{ nm}$ dla emisji STE i $\lambda_{\text{emi}} = 320 \text{ nm}$ dla $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$.

Widmo wzbudzenia zarejestrowane przy $\lambda_{\text{emi}} = 290 \text{ nm}$ (rys. 5.3) składa się z dwóch dobrze rozseparowanych obszarów. Powyżej 180 nm rozciągają się pasma charakterystyczne dla jonów Ce^{3+} , które będą omówione w następnym akapicie. Pasma odpowiedzialne za tworzenie ekscytonów STE jest natomiast zlokalizowane poniżej 150 nm, z maksimum w 127 nm. Określa to energię optycznej generacji STE na około 78700 cm^{-1} (9.8 eV). Struktura pasma, a ściślej wcięcie przy 124 nm, nie kryje za sobą żadnego istotnego procesu fizycznego. Zgodnie z wynikami pomiarów Rubloffa [13] na tę długość fali przypada bowiem lokalne maksimum w widmie odbicia kryształu BaF_2 .



Rys. 5.3.

Widmo wzbudzenia emisji STE w kryształach $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ (próbka: $\text{BaF}_2\text{:0.2\%Ce}$, BCE).

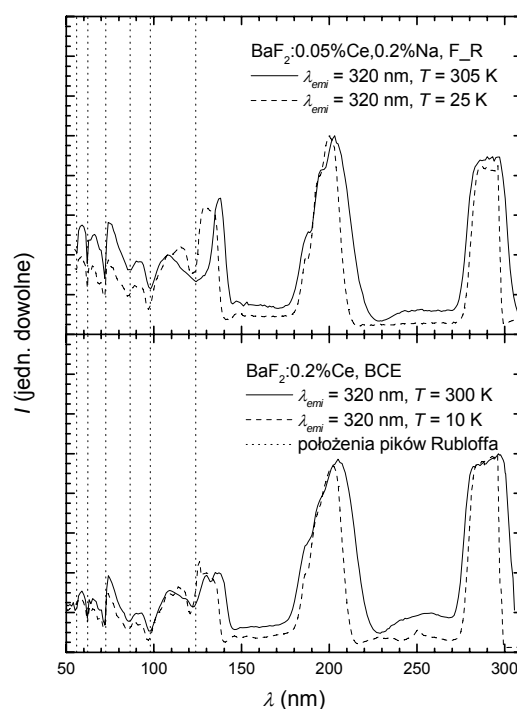
Rys. 5.4 przedstawia widma wzbudzenia zmierzone przy $\lambda_{\text{emi}} = 320 \text{ nm}$ dla dwóch koncentracji ceru w BaF_2 (0.05 % i 0.2 %), w temperaturze niskiej i pokojowej. Analiza porównawcza prowadzi do następujących spostrzeżeń:

- zgodnie z oczekiwaniami we wszystkich widmach dominują pasma w okolicach 200 i 290 nm związane z absorpcją $4f \rightarrow 5d$ jonów Ce^{3+} znajdujących się w węzłach o symetrii prawie oktaedrycznej³; widoczne jest poszerzenie termiczne obydwu pasm (szerokości połówkowe są o około 10 nm większe w temperaturze pokojowej niż w niskiej); minimalna energia przejścia $4f \rightarrow 5d$ jest rzędu 32500 cm^{-1} (308 nm), co w pełni zgadza się z wartością podaną przez Loha [60] dla $\text{CaF}_2\text{:Ce}$ ⁴;
- w temperaturze pokojowej w zakresie 230-270 nm pojawia się dodatkowe pasmo o niskim natężeniu, szczególnie wyraźne przy wyższej koncentracji ceru; podobne pasmo obserwowali Loh [47] i Visser ze współpracownikami [112]; prawdopodobnie pochodzi ono od skupisk jonów Ce^{3+} , określanych też mianem centrów Ce_3 [112];

³ Występowanie symetrii prawie oktaedrycznej zapewnia niska zawartość ceru w kryształach (porównaj: rozdział 2.2).

⁴ Porównaj: tabela 2.5.

- struktura pomiędzy 120 a 150 nm jest tylko w niewielkim stopniu odwzorowaniem widma wzbudzenia emisji STE; widma fotoluminescencji⁵ pokazują bowiem, że chociaż światło o długości fali $\lambda_{\text{exc}} = 125$ nm wzbudza zarówno emisję ekscytonową, jak i cerową, to już przy $\lambda_{\text{exc}} = 135$ nm otrzymuje się prawie wyłącznie emisję jonów Ce^{3+} ; wyraźnym efektem (zauważonym wcześniej przez Loha [47]) jest też przesunięcie krawędzi omawianego pasma w kierunku wyższych energii w niskiej temperaturze;
- emisję $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$ można również dość efektywnie wzbudzać w zakresie 50-120 nm; trudne jest jednak wskazanie konkretnych maksimów z powodu zniekształceń widm wzbudzenia na skutek silnego odbicia światła o długości fali równej 56, 62, 72, 86, 98 i 124 nm (linie pionowe na rys. 5.3 i 5.4) od powierzchni próbki [13].



Rys. 5.4.

Widma wzbudzenia emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (próbki: $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Ce}, 0.2\%\text{Na}$, F_R; $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE).

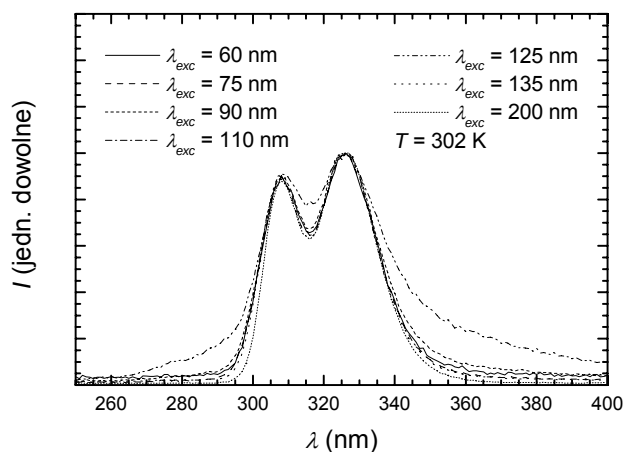
Seria zarejestrowanych w temperaturze pokojowej widm fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ zaprezentowana jest na rys. 5.5. Podobnie jak w przypadku radioluminescencji dominuje emisja $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$ o maksimach w 308 i 327 nm, co wyznacza różnicę $E(^2F_{7/2}) - E(^2F_{5/2}) = 1890 \text{ cm}^{-1}$. Udział emisji ekscytonowej jest natomiast zaniedbywalnie mały, z wyjątkiem charakterystycznego dla STE wzbudzenia $\lambda_{\text{exc}} = 125$ nm.

Rys. 5.6 umożliwia porównanie widm emisji zmierzonych w temperaturze niskiej i pokojowej przy dwóch wysokoenergetycznych wzbudzeniach (60 i 75 nm). W widmach niskotemperaturowych zauważalne są dwa istotne efekty:

- przesunięcie maksimów emisji cerowej ($308 \rightarrow 303$ nm i $327 \rightarrow 324$ nm) oraz zrównanie ich wysokości w niskiej temperaturze - rozszczepienie termu $^2F E(^2F_{7/2}) - E(^2F_{5/2}) = 2140 \text{ cm}^{-1}$ bliskie oczekiwanej wartości $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$ [151];
- zwiększony udział emisji STE, a przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 60$ nm także obecność emisji CV.

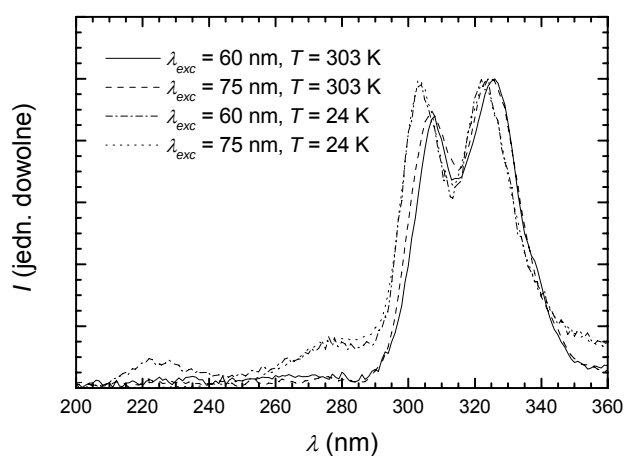
⁵ Patrz: rys. 5.5 i 5.6.

Przyczyną tych efektów jest wspomniana wcześniej i uwidoczniła na rys. 5.4 zależność szerokości pasm absorpcji $\text{Ce}^{3+} 4f \rightarrow 5d$ od temperatury. Niskotemperaturowe zwężenie pasma absorpcji w pobliżu 300 nm minimalizuje zniekształcenie widma luminescencji cerowej po stronie krótkofalowej, natomiast w okolicy 220 nm tworzy „okno” dla luminescencji CV. Zauważmy także, że emisja CV pojawia się przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 60$ nm, a przy $\lambda_{\text{exc}} = 75$ nm już nie. Wynika stąd, że próg wzbudzenia tej emisji jest zawarty w przedziale 16.5-20.7 eV ⁶.



Rys. 5.5.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Ce}, 0.2\%\text{Na}$, F_R).



Rys. 5.6.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE).

5.1.3. Profile czasowe fotoluminescencji

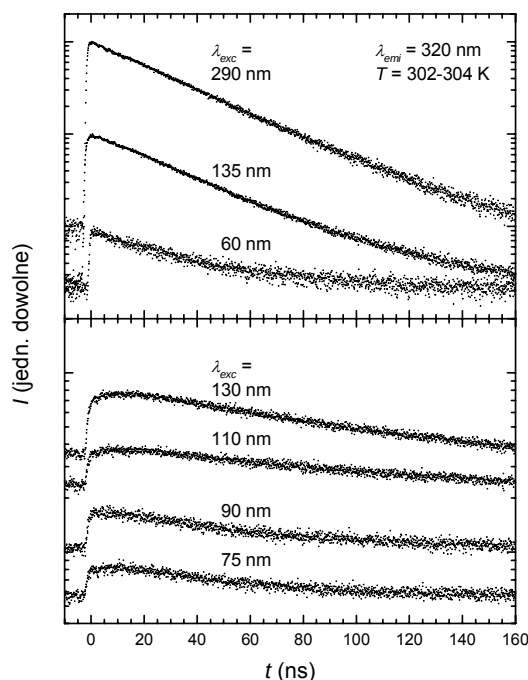
Mimo iż przy wszystkich pokazanych na rys. 5.4 wzbudzeniach obserwujemy wydajną emisję $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$, profile czasowe tej emisji ($\lambda_{\text{emi}} = 320$ nm) różnią się pomiędzy wzbudzeniami, odzwierciedlając odmienne scenariusze transferu energii od sieci BaF_2 do jonów Ce^{3+} . Wystarczy spojrzeć na profile zarejestrowane w temperaturze pokojowej (rys. 5.7). Wzbudzenia światłem o długości fali równej 60, 135 i 290 nm prowadzą do szybkiej emisji o stałej czasowej zaniku nieco powyżej 30 ns, zaś pozostałe wzbudzenia do emisji znacznie wolniejszej. Już sam ten fakt może

⁶ Porównaj: rozdział 1.4.2.

wydawać się zaskakujący⁷, lecz na tym nie koniec. Po obniżeniu temperatury o kilkadziesiąt kelwinów szybka luminescencja występuje bowiem przy wszystkich wzbudzeniach. Wymienione efekty zachęciły do przeprowadzenia systematycznych badań profili czasowych emisji Ce³⁺ 5*d* → 4*f* w funkcji temperatury. Aby nie ograniczać się do analizy jakościowej, do wszystkich zarejestrowanych profili wykonano dopasowania przy użyciu funkcji:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_g}\right) \quad /5.1/$$

(*I* - natężenie luminescencji w funkcji czasu *t*, *A*₁ - amplitudy, τ_1 - stała czasowa zaniku, τ_g - stała czasowa narastania, *I*₀ i *t*₀ - dodatkowe parametry związane z przesunięciem odpowiednio pionowym, czyli tłem, oraz poziomym krzywej eksperymentalnej). W bieżącym rozdziale przyjrzymy się bliżej otrzymanym wynikom. Dla przejrzystości wartości stałych czasowych będą tu prezentowane graficznie. Tabele z dokładnymi wynikami wszystkich dopasowań można natomiast znaleźć w uzupełnieniu (U.1.1 i U.2.1).



Rys. 5.7.

Profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ w kryształach BaF₂:Ce przy różnych wzbudzeniach (próbka: BaF₂:0.2%Ce, BCE).

Przegląd wyników zacznijmy od wzbudzenia bezpośredniego w pasma absorpcji 4*f* → 5*d* jonów Ce³⁺. Górne okienko rys. 5.8 przedstawia trzy reprezentatywne profile czasowe zarejestrowane przy $\lambda_{exc} = 200 \text{ nm}$ i $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ dla próbki BaF₂:0.05%Ce, 0.2%Na, F_R. Pozostałe kilkanaście profili (w przedziale 25-326 K) wygląda analogicznie. Wartości stałych czasowych narastania oscylują wokół 1.5 ns, nie przypisujemy im zatem znaczenia fizycznego⁸. Czasy zaniku wykazują natomiast prawie liniowy wzrost z temperaturą⁹, począwszy od 25 ns w 25 K, a skończywszy na

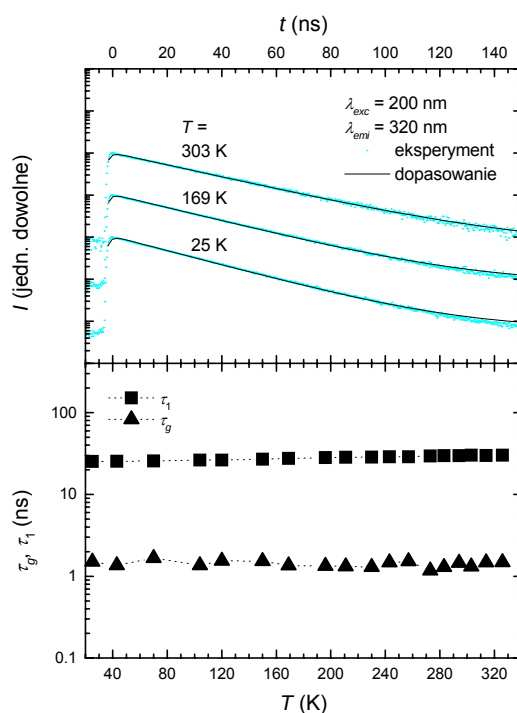
⁷ Wolnej emisji można było oczekiwać w zasadzie jedynie przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 130 \text{ nm}$, gdyż wówczas oprócz emisji cerowej obserwujemy jednocześnie emisję ekscytowaną.

⁸ Porównaj: rozdział 4.2.3.

⁹ Efekt ten zostanie wyjaśniony w rozdziale 5.2.2.

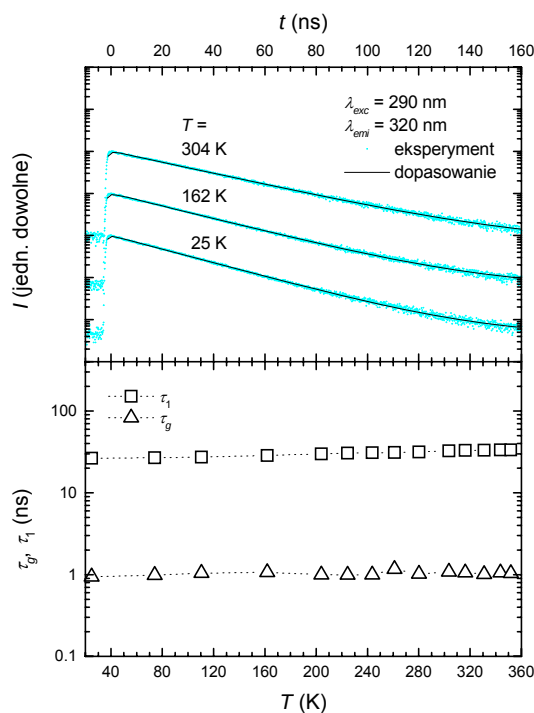
30 ns w 326 K (dolne okienko rys. 5.8). Wyniki uzyskane przy $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm i $\lambda_{\text{emi}} = 320$ nm dla próbki $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE (rys. 5.9) są bardzo podobne. Czasy narastania $\tau_g \approx 1$ ns nie mają znaczenia, a czasy zaniku wzrastają (znów prawie liniowo) od 27 ns w 25 K do 33 ns w 352 K. Nadmienmy tu, że Visser ze współpracownikami [112] określił stałą czasową zaniku emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} zajmujących w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ węzły o symetrii prawie oktaedrycznej na 27 ± 3 ns.

Profile czasowe emisji $\lambda_{\text{emi}} = 320$ nm przy wzbudzeniu najbardziej krótkofalowym, $\lambda_{\text{exc}} = 60$ nm, przypominają w pewnym stopniu te uzyskane przy wzbudzeniu w pasma absorpcji $4f \rightarrow 5d$ jonów Ce^{3+} . Podobnie bowiem czasy narastania są krótkie, a czasy zaniku ulegają wydłużeniu ze wzrostem temperatury (rys. 5.10 i 5.11). Przedziały wartości stałych czasowych zaniku są jednak inne: od 21 ns (25 K) do 32 ns (324 K) z maksimum 37 ns w 283 K dla próbki $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Ce}, 0.2\%\text{Na}$, F_R (rys. 5.10), oraz od 19 ns (25 K) do 31 ns (351 K) z maksimum 35 ns w 281 K dla próbki $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE (rys. 5.11). Należy podkreślić, że do tej pory nie obserwowano tak szybkiej emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} w sieci fluorkowej - wartość $\tau_1 \approx 19$ ns jest bliska znanej z tlenków YAlO_3 i LuAlO_3 wartości 17 ns [71], tyle że w BaF_2 wymaga niskiej temperatury i wysokoenergetycznego wzbudzenia. Zauważmy też nieznaczne spowolnienie emisji w zakresie 260-300 K, które objawi się w pełnej okazałości przy wzbudzeniach o nieco niższej energii.



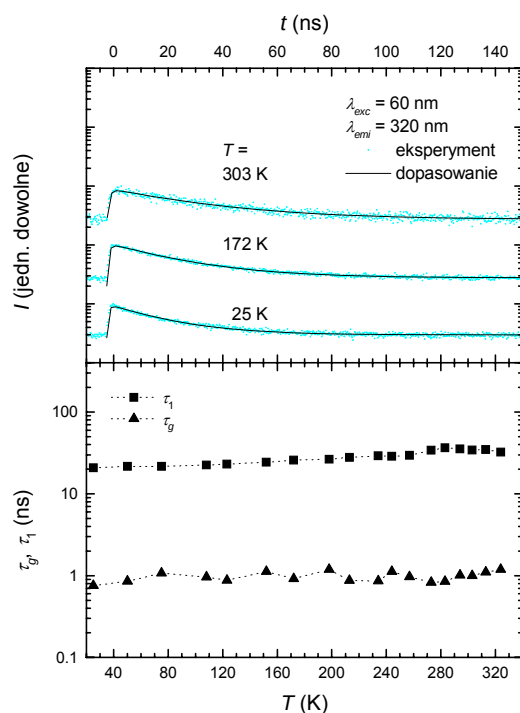
Rys. 5.8.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{\text{emi}} = 320$ nm w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 200$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Ce}, 0.2\%\text{Na}$, F_R).



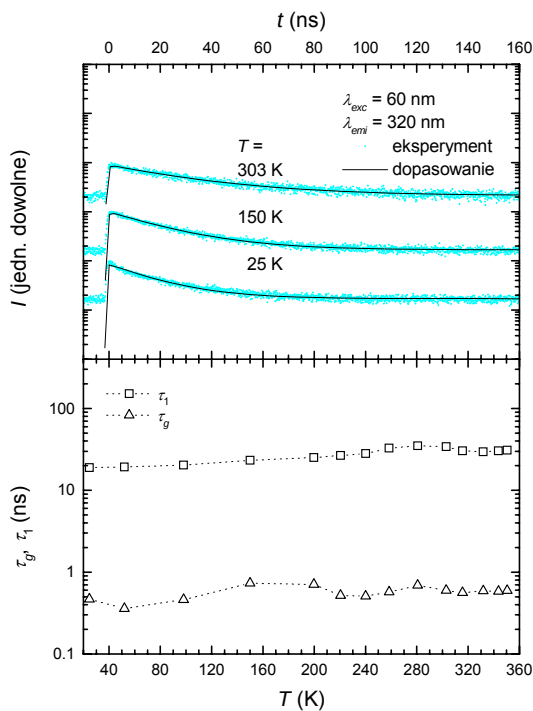
Rys. 5.9.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 320$ nm w kryształach $BaF_2:Ce$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 290$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $BaF_2:0.2\%Ce$, BCE).



Rys. 5.10.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 320$ nm w kryształach $BaF_2:Ce$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 60$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $BaF_2:0.05\%Ce, 0.2\%Na$, F_R).

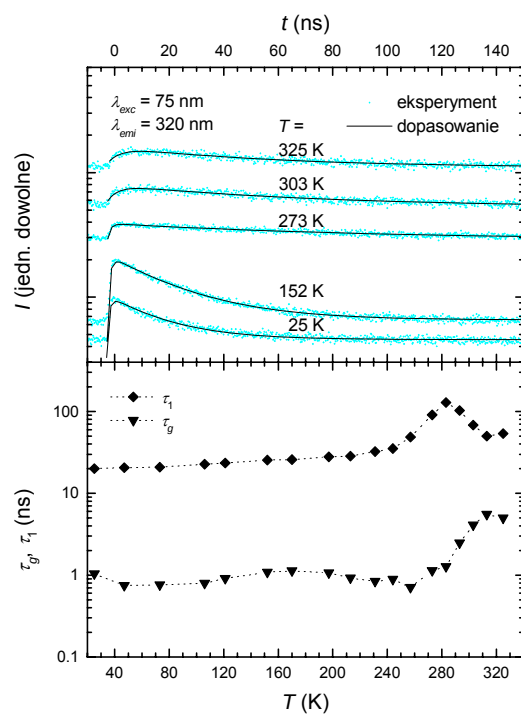


Rys. 5.11.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{\text{emi}} = 320 \text{ nm}$ w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 60 \text{ nm}$ oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE).

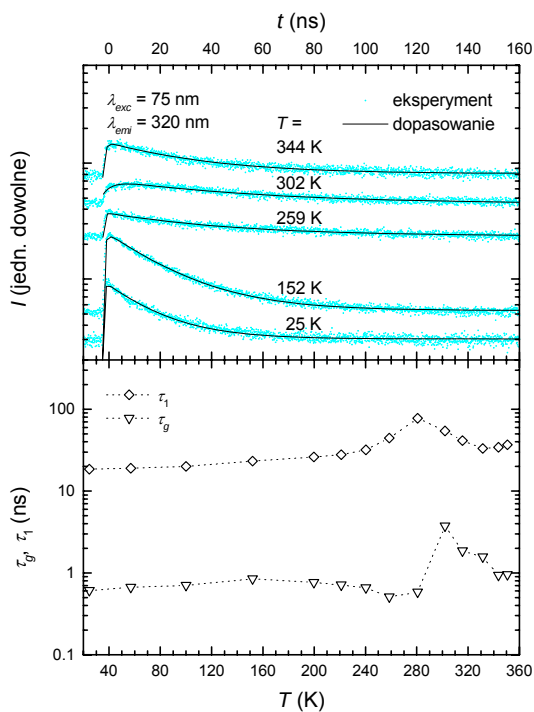
Najciekawsze serie profili czasowych zarejestrowano przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 75 \text{ nm}$ (rys. 5.12 i 5.13). W przedziale 25-220 K mamy w zasadzie odwzorowanie profili wzbudzanych bardziej krótkofalowo (60 nm), natomiast powyżej 220 K emisja ulega wyraźnemu spowolnieniu. Co więcej, od 280 K pojawiają się kilkunanosekundowe narastania o niewątpliwym znaczeniu fizycznym. Sytuacja powtarza się przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 90 \text{ nm}$ (rys. 5.14). Dodajmy, że niskotemperaturowe czasy zaniku emisji przy obydwu omawianych wzbudzeniach są nadal bardzo krótkie, a „rekordem” jest wartość $\tau_1 = (17.1 \pm 0.2) \text{ ns}$ ($T = 25 \text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = 90 \text{ nm}$).

Zmianę kształtu profili czasowych emisji $\lambda_{\text{emi}} = 320 \text{ nm}$ wzbudzonej krótkofalowo w temperaturze powyżej 220 K można wyjaśnić na bazie wprowadzonego w rozdziale 3.5 modelu pułapkowego scyntylatora. Pełniejszy obraz daje jednak zestawienie przedstawionych powyżej rezultatów z wynikiem pomiaru termoluminescencji. Z tego względu część interpretacyjna zostaje przeniesiona do rozdziału 5.2.2.



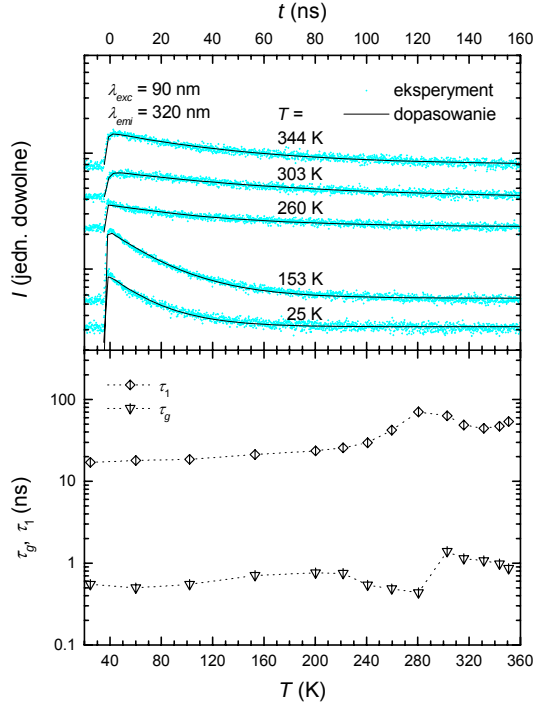
Rys. 5.12.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 320$ nm w kryształach $BaF_2:Ce$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 75$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $BaF_2:0.05\%Ce, 0.2\%Na, F_R$).



Rys. 5.13.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 320$ nm w kryształach $BaF_2:Ce$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 75$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $BaF_2:0.2\%Ce, BCE$).



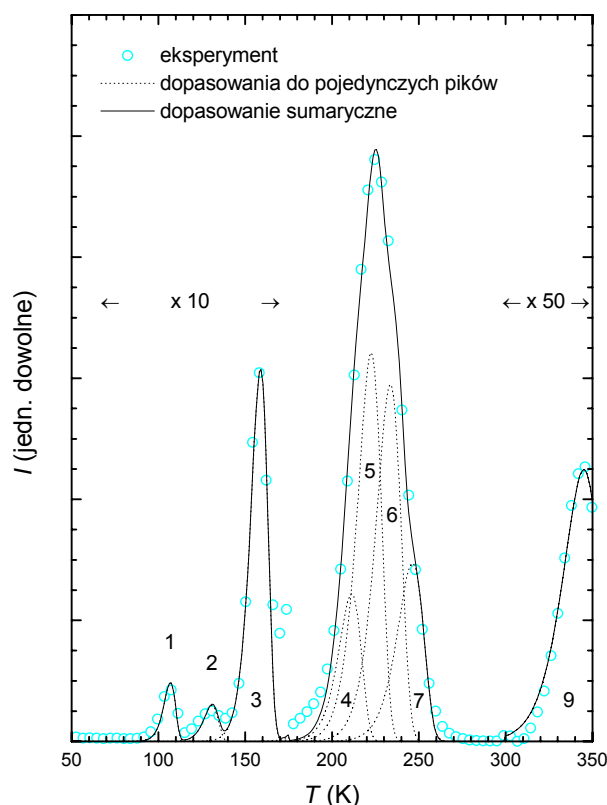
Rys. 5.14.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{\text{emi}} = 320$ nm w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 90$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE).

5.1.4. Termoluminescencja poniżej temperatury pokojowej

Krzywą jarzenia kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$, zarejestrowaną z szybkością grzania $\beta = 0.037$ K/s bezpośrednio po półgodzinnym naświetlaniu próbki promieniowaniem synchrotronowym (zerowy rząd) w temperaturze $T = 10$ K, reprezentują kółka na rys. 5.15. Chociaż w pierwszej chwili dostrzegamy jedynie pięć pików termoluminescencyjnych, nieregularny kształt dominującego pików ($T_{\text{max}} = 225$ K) wskazuje na jego złożoną naturę. W rzeczywistości zatem pików jest więcej, lecz niektóre nakładają się na siebie, utrudniając określenie ich prawdziwej liczby i poprawną analizę krzywej. Znacznym ułatwieniem jest natomiast fakt, że cztery dobrze rozseparowane piki posiadają asymetryczny kształt, charakterystyczny dla kinetyki I rzędu. Ukierunkowuje to analizę na wzór Randalla-Wilkinsa [129], a ściślej na opartą na nim funkcję /3.39/. Ponieważ pomiar termoluminescencji przeprowadzony w HASYLAB nie był zbyt dokładny¹⁰, dopasowywanie tej funkcji do punktów eksperymentalnych z pełną swobodą doboru wartości wszystkich parametrów pułapek mogłoby dostarczyć całkowicie błędnych wyników. Dlatego też wprowadzono założenie upraszczające, polegające na przypisaniu poszczególnym częstościom ucieczki s_i wspólnej wartości $s = 4.23 \cdot 10^{11}$ 1/s ($\ln s = 26.77$), wyznaczonej na podstawie pomiarów zaników izotermicznych [72]. W związku z niewielką szybkością grzania zaniedbano też efekt opóźnienia termicznego. Poszukiwanymi parametrami pozostały zatem wstępne koncentracje pułapek $n_{0,i}$ i ich głębokości E_i .

¹⁰ Porównaj: rozdział 4.2.4.



Rys. 5.15.

Niskotemperaturowa krzywa jarzenia kryształu $BaF_2:Ce$ naświetlonego promieniowaniem synchrotronowym, zarejestrowana z szybkością grzania $\beta = 0.037$ K/s (próbka: $BaF_2:0.2\%Ce$, BCE).

Tabela 5.1.

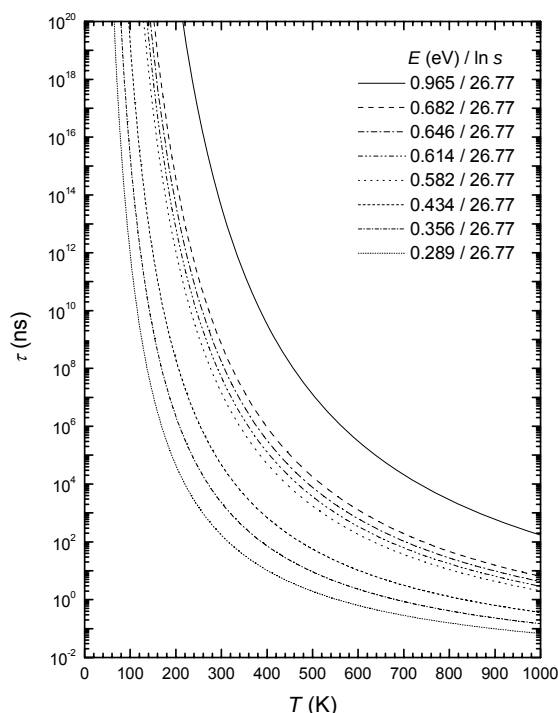
Parametry¹¹ pików TL i odpowiedzialnych za nie pułapek (defektów radiacyjnych), uzyskane na podstawie dopasowania funkcji /3.39/ do niskotemperaturowej krzywej jarzenia kryształu $BaF_2:Ce$ (próbka: $BaF_2:0.2\%Ce$, BCE).

i	$n_{0,i}/n_{0,5}$	E_i (eV)	$\ln s_i$	$T_{max,i}$ (K)	$\tau_{RT,i}$ (ns)	pułapka
1	0.007	0.289	<u>26.77</u>	107	221	V_K
2	0.006	0.356	<u>26.77</u>	131	3140	H^+
3	0.069	0.434	<u>26.77</u>	159	$6.91 \cdot 10^4$	H
4	0.361	0.582	<u>26.77</u>	211	$2.43 \cdot 10^7$	$V_{KA}, V_{KA'}$
5	1.000	0.614	<u>26.77</u>	223	$8.62 \cdot 10^7$	
6	0.962	0.646	<u>26.77</u>	233	$3.06 \cdot 10^8$	
7	0.506	0.682	<u>26.77</u>	246	$1.27 \cdot 10^9$	stab. STH
9	0.011	0.965	<u>26.77</u>	345	$9.40 \cdot 10^{13}$	

Wartości parametrów uzyskane na podstawie dopasowania funkcji /3.39/ ($n = 8$) do punktów eksperymentalnych zawiera tabela 5.1. Ponieważ natężenie TL wyrażone jest w jednostkach dowolnych, zamiast bezwzględnych koncentracji $n_{0,i}$ podane są koncentracje względne $n_{0,i}/n_{0,5}$, co

¹¹ Wartości T_{max} dotyczą szybkości grzania $\beta = 0.037$ K/s. Podkreślenie oznacza parametr ustalony przed procedurą dopasowywania i nie zmieniany w jej trakcie.

ułatwia ich porównywanie. Dopasowana krzywa jarzenia przedstawiona jest jako linia ciągła na rys. 5.15. Krzywa ta jest sumą ośmiu I-rzędowych pików wykreślonych liniami kropkowanymi. Numeracja pików od 1 do 9 z pominięciem nr 8 spowodowana jest obecnością słabego pików zaobserwowanego (dzięki znacznie wyższej dokładności pomiaru) jedynie w krzywej toruńskiej¹². Z punktu widzenia wpływu pułapek na profile czasowe luminescencji istotne są nie tyle same energie aktywacji i częstości ucieczki, co wynikające z nich czasy życia pułapek τ_i . Wartości $\tau_{RT,i}$ obliczone dla temperatury pokojowej ($T = 293$ K) umieszczone są w tabeli 5.1, a zmiany tych wartości w przedziale 0-1000 K prezentuje rys. 5.16. Zauważmy, że przyjęcie wspólnej wartości częstości ucieczki s dla wszystkich pułapek powoduje, iż zależność $E = E(T_{\max})$ jest liniowa, a krzywe $\tau_i = \tau_i(T)$ nie przecinają się.



Rys. 5.16.

Czasy życia płytszych pułapek w kryształach $BaF_2:Ce$ w funkcji temperatury.

Obecność pików TL w krzywych jarzenia kryształów fluorków ziem alkalicznych (zarówno czystych, jak i aktywowanych) napromieniowanych w niskiej temperaturze została zinterpretowana przez Merza i Pershana [133] jako wynik termicznej aktywacji ruchu defektów radiacyjnych, a głównie samospuławkowanych dziur. Chociaż można by oczekiwać zbliżonych położenia pików niezależnie od wyboru aktywatora [33], krzywe prezentowane w literaturze [16,33,72,83,121,133,139] wyraźnie różnią się między sobą. Jedynie pierwszy pik pojawia się zawsze w okolicy 100 K (ewentualne przesunięcia biorą się z wyboru różnych szybkości grzania). Ponieważ powyżej 90 K następuje aktywacja ruchu centrów V_K ¹³, im właśnie przypisuje się ten pik. W niniejszej pracy dodatkowym argumentem stojącym za taką interpretacją jest dobra zgodność wyznaczonej z dopasowania wartości energii aktywacji $E_1 = 0.289$ eV z podaną przez Beaumonta i współpracowników [16] wartością $E = 0.3$ eV. Identyfikacja dalszych pików jest już mniej jednoznaczna. Nieznana jest natura pików nr 2 (oznaczamy go jako H'). Patrząc na zakresy termiczne zaniku defektów¹⁴, silny pik o maksimum w 159 K (nr 3) kojarzymy z centrami H, natomiast pik

¹² Patrz: rozdział 5.1.5.

¹³ Porównaj: rozdział 3.4.1.

¹⁴ Porównaj: rozdziały 3.4.1-3.4.2.

złożony (nr 4-7) z centrami V_{KA} i V_{KA'}. Zarówno najwyższe natężenie w maksimum, jak i energia aktywacji $E_5 = 0.614$ eV równa energii stabilizacji $E_{stab} = 0.61$ eV [16] wskazują na powiązanie pików nr 5 z centrami V_{KA}. Z drugiej strony nie wiadomo, na ile wiarygodne są wartości E_i wyznaczone na podstawie uproszczonej (wspólna wartość s) procedury dopasowującej, tym bardziej że E_4 i E_6 też są bliskie E_{stab} . Ostatni pik (nr 9), jako występujący powyżej temperatury pokojowej, zostanie omówiony w rozdziale 5.1.5.

5.1.5. Termoluminescencja powyżej temperatury pokojowej

Kółka na rys. 5.17 przedstawiają krzywą jarzenia kryształu BaF₂:Ce, zarejestrowaną z szybkością grzania $\beta = 1$ K/s bezpośrednio po 30 s naświetlania próbki promieniowaniem beta w temperaturze $T = 293$ K. Oprócz dwóch silnych, wyraźnie asymetrycznych pików (oznaczonych nr 9 i 12), widoczne są cztery słabsze (nr 8 i 13-15), a dodatkowe dwa (nr 10 i 11) ujawniają się dopiero w wyniku dopasowań. Krzywe zmierzone z większymi szybkościami wyglądają w zasadzie tak samo ¹⁵, jedynie maksima pików są przesunięte w kierunku wyższych temperatur. Fakt ten można wyjaśnić w oparciu o wzór Randalla-Wilkinsa [129]. Zauważmy bowiem, że szukając maksimum pików poprzez przyrównanie do zera pochodnej wyrażenia /3.37/, otrzymujemy równość:

$$\beta E = s k_B T_{\max}^2 \exp\left(-\frac{E}{k_B T_{\max}}\right) \quad /5.2/$$

Wykorzystując rozwinięcie w szereg:

$$\exp(-x) = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 + \dots \quad /5.3/$$

dochodzimy do zapisu:

$$\beta E = s k_B \left(T_{\max}^2 - \frac{E}{k_B} T_{\max} + \frac{E^2}{2k_B^2} + \dots \right) \quad /5.4/$$

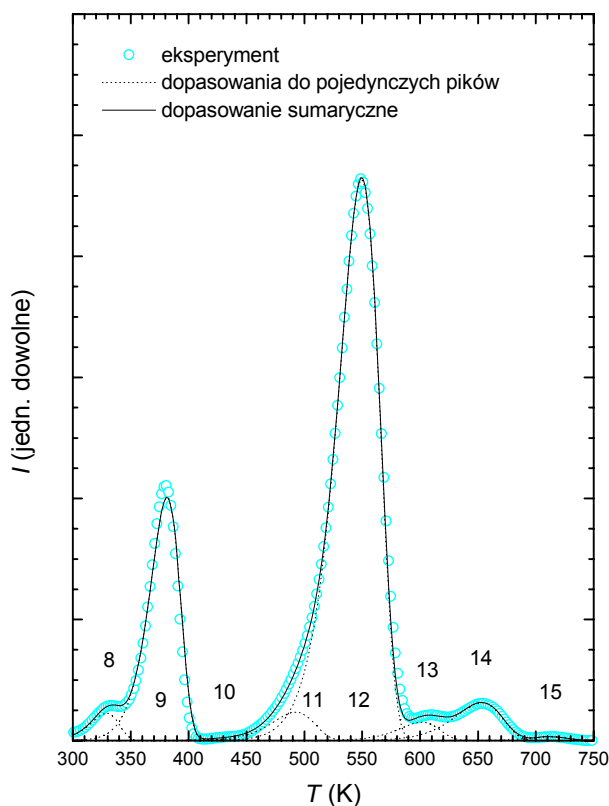
z którego widać, że zwiększenie wartości β daje w konsekwencji wyższe wartości $T_{\max}$. Chociaż istnieją metody pozwalające na wyznaczenie parametrów pułapek na podstawie przesunięć maksimów pików [128,131], zrezygnowano z ich wykorzystania w obawie przed negatywnym wpływem opóźnienia termicznego ¹⁶. Analizę krzywych przeprowadzono poprzez dopasowywanie funkcji /3.39/ do punktów eksperymentalnych z pełną swobodą doboru wartości wszystkich parametrów (łącznie z δt charakteryzującym opóźnienie termiczne). Okazało się, że określenie liczby pułapek jako $n = 6$ nie zapewniało zgodności pomiędzy krzywymi zmierzonymi a dopasowanymi. Satysfakcjonujące wyniki uzyskano dopiero dla $n = 8$. Należy podkreślić, że znalezione pary (E_i, s_i) umożliwiają dobre odwzorowanie krzywych pochodzących z trzech niezależnych pomiarów ($\beta = 1, 2, 5$ K/s).

Wyznaczone wartości parametrów pułapek zawiera tabela 5.2. Porównując z termoluminescencją niskotemperaturową zauważamy, że zależność $E = E(T_{\max})$ nie jest już liniowa, a krzywe $\tau_i = \tau_i(T)$ mogą się przecinać (rys. 5.18). Jest to naturalną konsekwencją „uwolnienia” częstości ucieczki - zamiast wspólnej wartości $s = 4.23 \cdot 10^{11}$ 1/s mamy teraz do czynienia z szerokim zakresem od $s_{\min} = s_{11} = 1.36 \cdot 10^{10}$ do $s_{\max} = s_{15} = 3.92 \cdot 10^{17}$ 1/s. Zwróćmy jednak uwagę na fakt, iż pomimo wspomnianych różnic funkcje $E = E(T_{\max})$ i $\tau_{RT} = \tau_{RT}(T_{\max})$ pozostają rosnące. Możemy więc mówić o zbiorze 15 pułapek uszeregowanych zarówno według głębokości, jak i czasów życia w temperaturze pokojowej, czego podsumowaniem jest rys. 5.20. Z powodu bezpośredniej bliskości punktów reprezentujących pułapki o głębokościach równych 0.941 i 0.965 eV, a także na podstawie

¹⁵ W pracy [84] zamieszczone są parametry i krzywe zarejestrowane z szybkością $\beta = 2$ K/s.

¹⁶ Porównaj: rozdział 4.2.5.

zbliżonych położenia pików ¹⁷ i wartości częstości ucieczki (odpowiednio $2.04 \cdot 10^{11}$ i $4.23 \cdot 10^{11}$ 1/s), przyjmujemy istnienie jednej pułapki (zamiast dwóch) ujawniającej się w obydwu krzywych (rys. 5.15 i 5.17) i oznaczamy ją numerem 9.



Rys. 5.17.

Wysokotemperaturowa krzywa jarzenia kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ naświetlonego promieniowaniem beta, zarejestrowana z szybkością grzania $\beta = 1$ K/s (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Ce}$, BCE).

Rozpoznanie natury pułapek nr 8-15 nie jest zadaniem łatwym. Co prawda próby interpretacji niektórych pików można znaleźć w literaturze, jednak brakuje tam jednomyślności. Ratnam i Banerjee [135] wyróżnili dwa rodzaje pułapek elektronowych zaangażowanych w termoluminescencję kryształu $\text{CaF}_2:\text{Ce}, \text{Mn}$ napromieniowanego w temperaturze pokojowej: jony Ce^{3+} w węzłach o symetrii oktaedrycznej O_h i tetragonalnej C_{4v} , odpowiedzialne za TL poniżej 430 K ($\beta = 0.5$ K/s), oraz głębokie pułapki zawdzięczające swoją stabilność odkształceniom sieci spowodowanym przez dodanie ceru. Jassemnejad i McKeever [136] przypisali silny pik w krzywej jarzenia kryształu $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ w okolicy 400 K ($\beta = 2$ K/s) rekombinacji elektronów uwolnionych z oktaedrycznych jonów Ce^{2+} z bliżej nieokreśloną formą samospułapkowanych dziur o wysokiej stabilności ¹⁸, natomiast złożony pik występujący w zakresie 550-600 K dość skomplikowanym procesom z udziałem centrów PC ¹⁹. Shi ze współpracownikami [139] zaobserwowała w TL kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ tylko jeden pik ($T_{\text{max}} = 416$ K, $\beta = 0.25$ K/s), który zinterpretowała jako wynik rekombinacji dziur wyzwolonych z jonów Ce^{4+} z centrami F. Zakładając I rząd kinetyki wyznaczyła też energię aktywacji $E = 0.832$ eV (nie ujawniając wykorzystanej metody).

Tabela 5.2.

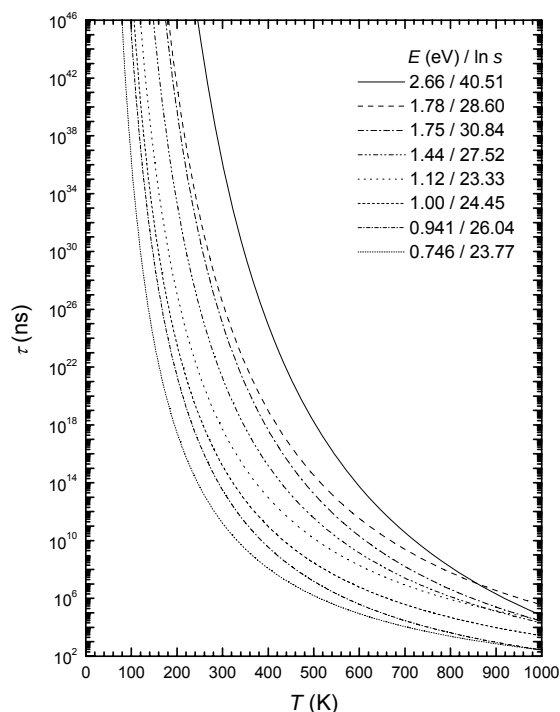
¹⁷ Porównywane położenia należy skorygować pamiętając, że przy szybszym grzaniu pik pojawia się w wyższej temperaturze.

¹⁸ Autorzy określili je mianem zaburzonych centrów V_K (ang. „perturbed V_K centers”).

¹⁹ Porównaj: rozdział 3.4.6.

Parametry ²⁰ pików TL i odpowiedzialnych za nie pułapek (defektów radiacyjnych), uzyskane na podstawie dopasowania funkcji /3.39/ do wysokotemperaturowej krzywej jarzenia kryształu BaF₂:Ce (próbka: BaF₂:0.2%Ce, BCE).

i	$n_{0,i}/n_{0,12}$	E_i (eV)	$\ln s_i$	δt (s)	$T_{\max,i}$ (K)	$\tau_{RT,i}$ (ns)
8	0.038	0.746	23.77	3.9	329	$3.23 \cdot 10^{11}$
9	0.348	0.941	26.04		381	$7.54 \cdot 10^{13}$
10	0.003	1.00	24.45		427	$3.83 \cdot 10^{15}$
11	0.055	1.12	23.33		493	$1.16 \cdot 10^{18}$
12	1.000	1.44	27.52		549	$6.58 \cdot 10^{21}$
13	0.032	1.75	30.84		601	$4.72 \cdot 10^{25}$
14	0.077	1.78	28.60		653	$1.58 \cdot 10^{27}$
15	0.007	2.66	40.51		713	$1.64 \cdot 10^{37}$



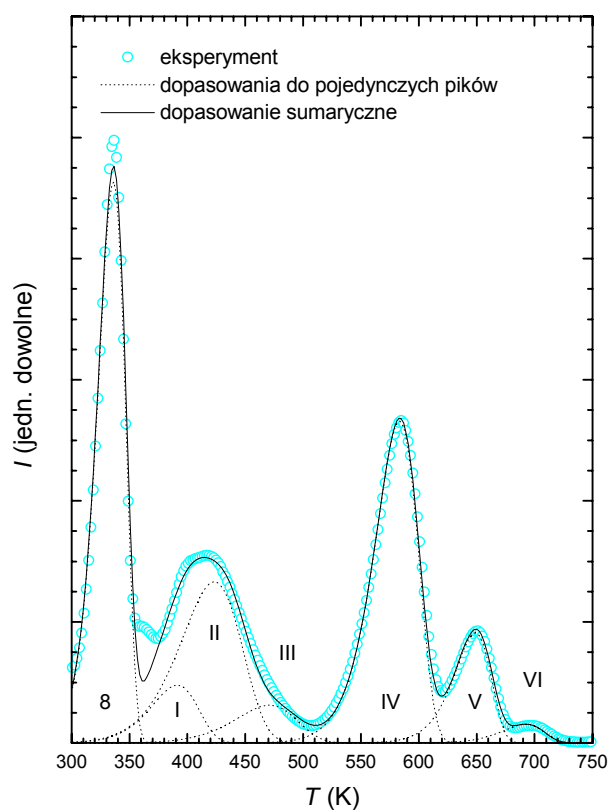
Rys. 5.18.

Czasy życia głębszych pułapek w kryształach BaF₂:Ce w funkcji temperatury.

W nadziei na uzyskanie dodatkowych informacji potrzebnych do identyfikacji pułapek odpowiedzialnych za TL kryształu BaF₂:Ce, zarejestrowano i poddano analizie trzy krzywe jarzenia ($\beta = 1, 2, 5$ K/s) czystego kryształu BaF₂. Wyniki prezentują rys. 5.19 i tabela 5.3. Jak łatwo zauważyć, krzywe jarzenia z rys. 5.17 i 5.19 nie wykazują zbyt wielu podobieństw. Odmienny charakter pułapek obecnych w BaF₂ w porównaniu z BaF₂:Ce potwierdza zestawienie parametrów (tabela 5.2 i 5.3, rys. 5.20). Jedynie pułapka I związana z najsilniejszym pikiem w krzywej jarzenia BaF₂ dość wyraźnie przypomina pułapkę nr 8 z BaF₂:Ce, zakładamy więc, iż natura obydwu jest taka sama. Względnie niskie natężenie pików nr 8 w BaF₂:Ce świadczy z kolei o tym, że jony Ce³⁺ wygrywają konkurencję o nośniki ładunku, znacznie osłabiając proces pułapkowania. Trudno jednak

²⁰ Wartości $T_{\max}$ dotyczą szybkości grzania $\beta = 1$ K/s.

stwierdzić, o jakie nośniki tu chodzi, a zatem czy pułapka nr 8 jest elektronowa czy dziurowa. Kłopotliwa jest również interpretacja głębszych pułapek (nr 9-15), w przypadku których niewątpliwym jest wpływ aktywacji kryształu BaF_2 jonami Ce^{3+} . Przyjrzyjmy się najpierw pikom najsilniejszym. Korzystając z wniosków Jassemnejada i McKeevera [136] przypisujemy pik nr 9 zachodzącej na jonach Ce^{3+} rekombinacji elektronów z samospułakowanymi dziurami o wyjątkowej stabilności termicznej ($\text{Ce}^{3+} + e_c \rightarrow \text{Ce}^{2+}$, $\text{Ce}^{2+} + \text{STH} \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^*$). Niewykluczone, że biorą tu udział tylko jony w węzłach o jednej symetrii (oktaedrycznej O_h lub tetragonalnej C_{4v}), a drugi rodzaj symetrii odpowiada za któryś z pozostałych (raczej słabszych) pików. Idąc dalej w ślad za Jassemnejadem i McKeeverem [136] można zaakceptować związek pików nr 12 z centrami PC pod warunkiem, że pik ten nie ma nic wspólnego z pikiem V w krzywej jarzenia kryształu BaF_2 . W przeciwnym razie, jeżeli obydwie piki pochodziłyby od tej samej pułapki (rys. 5.20), trzeba by poszukać innej interpretacji, gdyż centra PC powstają tylko w kryształach aktywowanych. O pozostałych pułapkach (nr 10, 11, 13-15) trudno powiedzieć coś więcej niż napisali Ratnam i Banerjee [135], czyli że są to głębokie pułapki stabilne dzięki odkształceniom sieci spowodowanym dodaniem ceru.



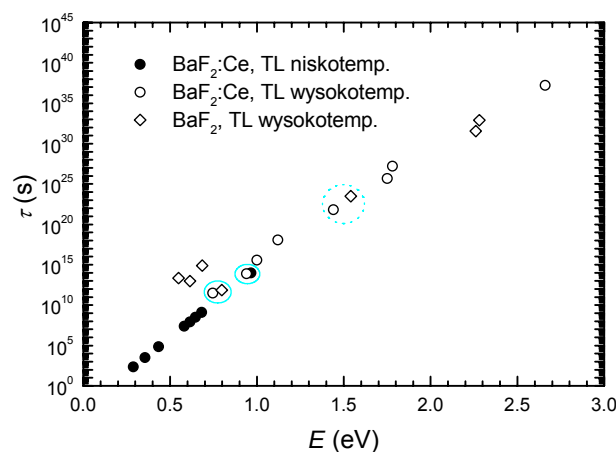
Rys. 5.19.

Wysokotemperaturowa krzywa jarzenia kryształu BaF_2 nasświetlonego promieniowaniem beta, zarejestrowana z szybkością grzania $\beta = 1 \text{ K/s}$ (próbka: BaF_2 , BAF).

Tabela 5.3.

Parametry ²⁰ pików TL i odpowiedzialnych za nie pułapek (defektów radiacyjnych), uzyskane na podstawie dopasowania funkcji /3.39/ do wysokotemperaturowej krzywej jarzenia kryształu $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ (próbka: $\text{BaF}_2\text{:0.2\%Ce}$, BCE).

i	$n_{0,i}/n_{0,8}$	E_i (eV)	$\ln s_i$	δt (s)	$T_{\max,i}$ (K)	$\tau_{RT,i}$ (ns)
I (8)	1.000	0.798	25.04	2.2	337	$7.11 \cdot 10^{11}$
II	0.213	0.614	15.16		391	$9.50 \cdot 10^{12}$
III	0.630	0.548	11.69		423	$2.24 \cdot 10^{13}$
IV	0.148	0.685	13.55		471	$7.91 \cdot 10^{14}$
V (12)	0.914	1.54	27.65		583	$3.03 \cdot 10^{23}$
VI	0.268	2.26	37.56		649	$3.65 \cdot 10^{31}$
VII	0.051	2.28	35.28		693	$7.89 \cdot 10^{32}$



Rys. 5.20.

Zależność czasów życia (w temperaturze pokojowej) pułapek obecnych w kryształach $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i BaF_2 od ich głębokości (próbki: $\text{BaF}_2\text{:0.2\%Ce}$, BCE; BaF_2 , BAF).

5.2. Dyskusja

5.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej

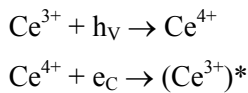
Omówione w rozdziałach 5.1.1 i 5.1.2 widma radio- i fotoluminescencji kryształów $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ są wyraźnie zdominowane przez emisję $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} . Niewielki wkład od emisji ekscytonowej uwidacznia się jedynie przy wzbudzeniu promieniami X oraz selektywnym wzbudzeniu optycznym ($\lambda_{\text{exc}} = 125$ nm), a ślady emisji CV przy wzbudzeniu rentgenowskim oraz wzbudzeniu optycznym o wysokiej energii ($\lambda_{\text{exc}} = 60$ nm). Zastanówmy się zatem, jaki jest mechanizm rekombinacji promienistej w kryształach $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, a ściślej jak przebiega transfer energii od sieci fluorkowej do jonów Ce^{3+} .

Rozważmy najpierw wymienione w rozdziale 3.3.1 procesy postulowane przez Vissera i współpracowników [112]. Pasma absorpcji Ce^{3+} $4f \rightarrow 5d$ nakładają się na pasma emisji CV i STE, czyli warunek konieczny jest spełniony. Pamięamy jednak, że natężenie emisji CV w kryształach BaF_2 jest na tyle niskie, że udział transferu $\text{cCV} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ jest niewielki, a być może nawet całkowicie zaniedbywalny. Znaczenie transferu $\text{STE} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ możemy natomiast ocenić poprzez analizę profili czasowych. Punktem kluczowym jest tu porównanie wyników uzyskanych przy wzbudzeniu

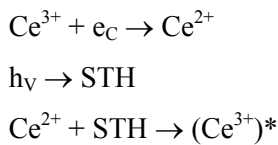
$\lambda_{exc} = 60$ nm ze wzbudzeniami bardziej długofalowymi (75 i 90 nm). Wzbudzenie $\lambda_{exc} = 60$ nm (rys. 5.10 i 5.11) prowadzi, podobnie jak wzbudzenie bezpośrednie w pasma absorpcji jonów Ce³⁺ (rys. 5.8 i 5.9), do szybkiej emisji Ce³⁺ 5d → 4f. Przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 75, 90$ nm obserwujemy tymczasem spowolnienie emisji powyżej 220 K (rys. 5.12-5.14), a profile przypominają przypadek wzbudzenia $\lambda_{exc} = 130$ nm charakterystycznego dla optycznej generacji STE (rys. 5.7), a także wzbudzenia jonizacyjnego [83]. Na drodze do wyjaśnienia powyższej różnicy zauważmy, że długości fal równe 60 i 75 nm w przeliczeniu na energie fotonów dają odpowiednio 20.7 i 16.5 eV. Z tabeli 1.6 wynika, iż minimalna energia potrzebna do wzbudzenia emisji CV jest zawarta w przedziale 14.9-18.3 eV. Zakładamy zatem, zgodnie zresztą z widmami fotoluminescencji (rys. 5.5 i 5.6), że promieniowanie o długości fali $\lambda_{exc} = 75$ nm emisji CV nie wzbudza. Z drugiej strony energia równa 16.5 eV znacznie przewyższa szerokość przerwy energetycznej ($E_g = 10.5$ eV), stąd wynikiem takiego wzbudzenia są pary e-h złożone z „gorących”²¹ elektronów w paśmie przewodnictwa i dziur w paśmie walencyjnym. Wysoka energia elektronów pozwala na separację par, po czym obydwa rodzaje nośników mogą ulegać (samo)pułapkowaniu. Powoduje to spowolnienie emisji o czas, jaki nośniki spędzają w pułapkach. Sytuacja wygląda inaczej w przypadku wzbudzenia $\lambda_{exc} = 60$ nm. Elektrony trafiają do pasma przewodnictwa nie z pasma walencyjnego, lecz z pasma rdzeniowego²². Ich energia jest więc na tyle niska, że separacja staje się mało prawdopodobna. Po przejściu elektronu z pasma walencyjnego do pasma rdzeniowego (połączonemu z emisją CV) możliwe są następujące scenariusze transferu energii do jonów Ce³⁺:

- dziury z pasma walencyjnego samopułapkują się i przyciągają elektrony z pasma przewodnictwa; następuje rekombinacja, wynikiem której jest emisja STE; fotony tej emisji wzbudzają jony Ce³⁺ (transfer promienisty STE → Ce³⁺, emisja jonów Ce³⁺ spowolniona);
- dziury z pasma walencyjnego tworzą z elektronami z pasma przewodnictwa ekscytyony, które się samopułapkują; energia zostaje przekazana do jonów Ce³⁺ promieniście i/lub bezpromieniście (transfer promienisty i/lub bezpromienisty STE → Ce³⁺, emisja jonów Ce³⁺ spowolniona);
- dziury z pasma walencyjnego samopułapkują się, a elektrony zostają schwytane przez pobliskie jony Ce³⁺; potencjały kulombowskie powstałych jonów Ce²⁺ przyciągają STH (o ile w danej temperaturze STH są już ruchliwe²³) i zachodzi rekombinacja promienista (emisja jonów Ce³⁺ spowolniona, brak emisji w niskiej temperaturze);
- dziury z pasma walencyjnego zostają schwytane przez pobliskie jony Ce³⁺; potencjały kulombowskie powstałych jonów Ce⁴⁺ przyciągają elektrony z pasma przewodnictwa i zachodzi rekombinacja promienista (szybka emisja w dowolnej temperaturze).

Spośród czterech wymienionych opcji jedynie ta ostatnia jest zgodna z eksperymentem (rys. 5.10 i 5.11). Transfer energii sieć-jon przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 60$ nm przebiega zatem według schematu:



Stanowi to silny argument za sekwencyjnym wychwytem nośników ładunku jako dominującym mechanizmem rekombinacji promienistej w kryształach BaF₂:Ce. Zauważmy teraz, że mechanizm ten pasuje nie tylko do wzbudzenia $\lambda_{exc} = 60$ nm, lecz również do pozostałych wzbudzeń, w tym jonizacyjnego. Musimy bowiem pamiętać, że oprócz przedstawionego powyżej schematu, oznaczonego w rozdziale 3.3.2 jako sekwencja I, możliwa jest również odwrotna kolejność wychwyty nośników, uwzględniająca samopułapkowanie dziur (sekwencja II/STH):



²¹ Tak mówi się o nośnikach posiadających wysoką energię.

²² Porównaj: rys. 1.6.

²³ Porównaj: tabele 3.4 i 3.5.

Spowolnienie emisji powyżej 220 K przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 75, 90$ nm i jonizacyjnym przypisujemy więc sekwencji II/STH. Część nośników „wybiera” jednak sekwencję I, dzięki czemu obserwujemy luminescencję w niskiej temperaturze.

Podsumowując, rekombinacja promienista w kryształach BaF₂:Ce jest oparta przede wszystkim na sekwencyjnym wychwycie nośników ładunku. Elektrony docierają do jonów ceru najprawdopodobniej bez przeszkód, natomiast dziury samopułapkują się lub nie w zależności od rodzaju wzbudzenia (w następnym rozdziale wykazemy, że formą STH są tu centra V_K). Chociaż nie można wykluczyć udziału transferów $cCV \rightarrow Ce^{3+}$ i $STE \rightarrow Ce^{3+}$, nie wydaje się, żeby którykolwiek z nich odgrywał znaczącą rolę.

5.2.2. Szybkość emisji $Ce^{3+} 5d \rightarrow 4f$; udział centrów V_K

Wiedząc już o niemałym znaczeniu sekwencji II/STH dla transferu energii od sieci BaF₂ do jonów Ce^{3+} , spróbujemy dowiedzieć się czegoś na temat natury uczestniczących w niej samopułapkowanych dziur. Szansą na uzyskanie istotnych informacji jest możliwość konfrontacji rezultatów dwóch niezależnych pomiarów: profili czasowych i termoluminescencji.

Zacznijmy od zestawienia omówionych wcześniej wyników analizy profili czasowych. Górne okienko *rys. 5.2I* przedstawia zbiór stałych czasowych narastania τ_g . Widzimy, że poza kilkoma wyjątkami (powyżej 290 K) punkty układają się wzdłuż linii poziomej. Pomijając te odróżniające się punkty, a następnie dopasowując prostą, znajdujemy wartość $\tau_g = (0.95 \pm 0.03)$ ns. Podajemy ją tu jedynie dla porządku, gdyż nie ma ona znaczenia fizycznego²⁴. Większość punktów ze zbioru stałych czasowych zaniku τ_1 (dolne okienko *rys. 5.2I*) również grupuje się wzdłuż pewnej prostej, lecz już nie poziomej, a lekko nachylonej. Dopasowanie do tych punktów funkcji:

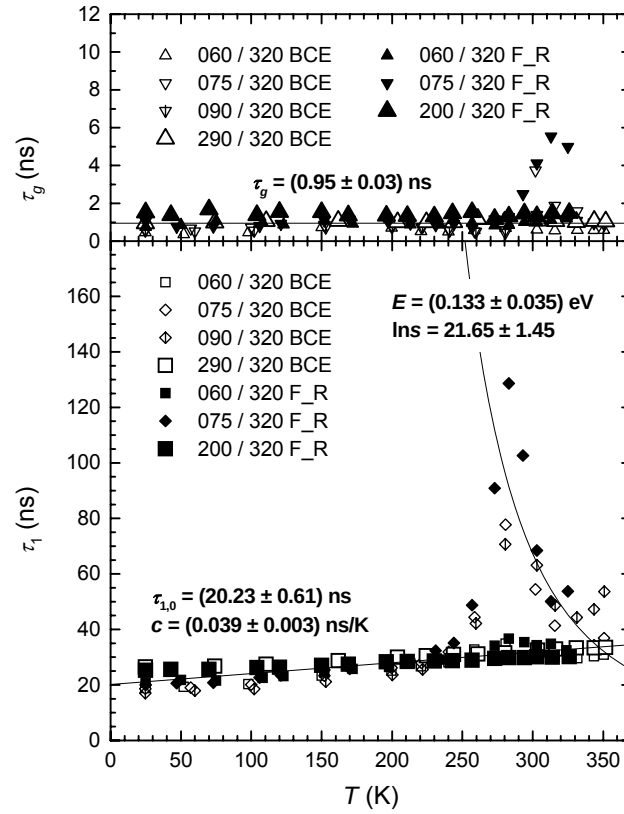
$$\tau_1 = \tau_{1,0} + cT \quad /5.5/$$

dostarcza wartości: $c = (0.039 \pm 0.003)$ ns/K, $\tau_{1,0} = (20.23 \pm 0.61)$ ns. Oznacza to, że czas zaniku emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} jest bliski 20 ns w temperaturze ciekłego helu i wzrasta z każdym kelwinem o 0.039 ns. Jak wspomniano w rozdziale 5.1.3, jest to wynik nowy, stawiający sieć BaF₂ na równi z sieciami tlenkowymi (YAlO₃, LuAlO₃) pod względem szybkości emisji cerowej. Dlaczego jednak następuje sukcesywne spowolnienie tej emisji wraz ze wzrostem temperatury i czy można temu zapobiec? Podpowiedź znajdujemy w pracach Vissera i współpracowników [112] oraz Wojtowicza i współpracowników [156], wskazujących na tzw. pułapowanie promieniowania. Pierwsi rozważali zmiany czasów zaniku emisji $5d \rightarrow 4f$ w BaF₂:Ce w funkcji koncentracji ceru i grubości próbki (ale nie w funkcji temperatury), drudzy natomiast zależną od temperatury konwersję emisji krótkofalowej w długofalową w Ce_xLa_{1-x}F₃. Wcześniej pułapowanie promieniowania opisał teoretycznie Sakai ze współpracownikami [157], podając jako przykład luminescencję dwóch barwników. W przypadku jonów Ce^{3+} efekt ten polega na reabsorpcji emisji $5d \rightarrow 4f$, co jest możliwe dzięki nakładaniu się pasm absorpcji i emisji w zakresie 290-310 nm (*rys. 5.4* i *5.5*). Załóżmy, że w pewnej chwili w kryształ znajduje się dokładnie n wzbudzonych jonów (Ce^{3+})*, charakteryzujących się średnim czasem życia $\tau_{1,0}$. Jony te emitują n kwantów promieniowania, z których n_1 wychodzi na zewnątrz kryształu, a $n_1' = n - n_1 = a n$ ulega absorpcji przez jony Ce^{3+} w stanie podstawowym. Część zaabsorbowanych fotonów, w liczbie $\eta n_1' = \eta a n$, zostaje co prawda wyemitowana ponownie (η - prawdopodobieństwo reemisji fotonu przez jon), jednakże z opóźnieniem względem tych n_1 , które opuściły kryształ jako pierwsze. Co więcej, niektóre z opóźnionych fotonów ($n_2' = a \eta n_1' = \eta a^2 n$) mogą po raz kolejny ulec absorpcji²⁵, itd. Jako wynik obserwujemy emisję o czasie zaniku [112]:

$$\tau_1 = \frac{\tau_{1,0}}{1 - \eta a} \quad /5.6/$$

²⁴ Porównaj: rozdział 4.2.3.

²⁵ Dla uproszczenia przyjmujemy, że wartość współczynnika a , określającego jaka część wyemitowanych fotonów zostaje zaabsorbowana ($a = n_1' / n_1$), jest taka sama we wszystkich seriach emisja-reabsorpcja.



Rys. 5.21.

Zestawienie wartości stałych czasowych narastania i zaniku, otrzymanych na podstawie dopasowań jednowykładniczych z narastaniem do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320$ nm (liczby w legendach przed symbolami próbek oznaczają długości fal wzbudzenia i emisji, wyrażone w nanometrach).

Chociaż od razu widać, że $\tau_1 > \tau_{1,0}$, należy wyjaśnić, skąd się bierze zależność wartości τ_1 od temperatury. Otóż jest ona ukryta we współczynniku a . W niskiej temperaturze pasma absorpcji $4f \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} są węższe²⁶, w związku z czym nakładanie się na nie pasma emisji jest dużo słabsze. Zmniejsza to liczbę reabsorbowanych fotonów, co oznacza niższą wartość a i w konsekwencji krótszy czas zaniku τ_1 . Ilustracją jest rys. 5.22, przedstawiający krzywe $\tau_1 = \tau_1(a)$ wygenerowane dla trzech różnych prawdopodobieństw reemisji η . Zauważmy, że im wyższe jest to prawdopodobieństwo, tym spowolnienie emisji jest wyraźniejsze. Zastanówmy się jeszcze, jak pogodzić liniowość funkcji $\tau_1 = \tau_1(T)$ danej równaniem /5.5/ z nieliniowością funkcji $\tau_1 = \tau_1(a(T))$ danej równaniem /5.6/. Według rys. 5.22 liniowe są jedynie początkowe fragmenty krzywych (niewielkie wartości a), szczególnie przy niższych wartościach η . Potwierdza to rozwinięcie w szereg:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots \quad /5.7/$$

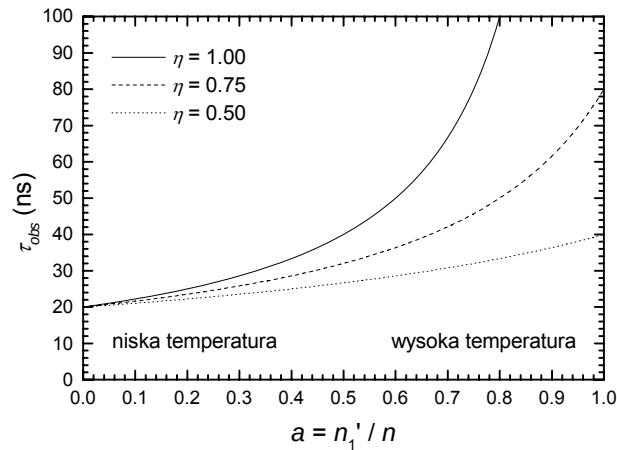
zgodnie z którym dla małych wartości iloczynu ηa :

$$\tau_1 \approx \tau_{1,0}(1 + \eta a) \quad /5.8/$$

Spójrzmy na konkretne liczby. W przedziale 0-293 K czas życia emisji $5d \rightarrow 4f$ jonów Ce^{3+} zmienia się od $\tau_{1,0} \approx 20$ ns do $\tau_1(293) \approx 31$ ns. Korzystając ze wzoru /5.6/ znajdujemy wartości

²⁶ Porównaj: rozdział 5.1.2.

$a(293) = 0.35, 0.47, 0.71$ odpowiednio przy $\eta = 1, 0.75, 0.5$. Trudno określić, która z par $(\eta, a(293))$ jest bliższa rzeczywistości (choć wysoka wydajność kwantowa emisji sugeruje, iż prawdopodobieństwo reemisji jest również znaczne), nie to jest jednak najważniejsze. Podkreślić należy bowiem fakt, że w zakresie $(0, a(293))$ funkcje $\tau_1 = \tau_1(a)$ pozostają w przybliżeniu liniowe, co wspiera pułpkowanie promieniowania jako przyczynę spowolnienia emisji cerowej w funkcji temperatury. Oczywiście dla zastosowań scyntylacyjnych wskazana byłaby minimalizacja tego efektu. Nadzieję budziło wprowadzenie mniejszej liczby jonów aktywatora do kryształu, jednakże pomiędzy próbkami zawierającymi 0.05 i 0.2 % ceru istotnych różnic nie zaobserwowano. Stosowanie niższych koncentracji nie ma raczej sensu, gdyż osłabiłoby to natężenie luminescencji. Trzeba zatem przyjąć, że pułpkowanie promieniowania jest nieusuwalną wadą kryształu BaF₂:Ce.



Rys. 5.22.

Krzywe zależności obserwowanego czasu życia emisji od względnej liczby reabsorbowanych fotonów dla trzech wybranych prawdopodobieństw reemisji (założenie: $\tau_1 = 20$ ns).

Rozważając szybkość emisji cerowej, zwróćmy uwagę na jeszcze jeden aspekt. Otóż korzystając z równania /2.24/ możemy oszacować siłę oscylatora dla przejść interkonfiguracyjnych $5d \rightarrow 4f$:

$$f = 1.5 \cdot 10^4 \frac{9\lambda^2}{\tau_1 N(N^2 + 2)^2} \quad /5.9/$$

Podstawiając dane: $N = 1.5$, $\lambda = 320$ nm, $\tau_1 = 21$ ns, otrzymujemy wartość $f = 2.4 \cdot 10^{-2}$. Jest ona tego samego rzędu (choć nieco wyższa) jak w CaF₂:Ce [60] i o rząd wielkości wyższa niż w LaF₃:Ce [154].

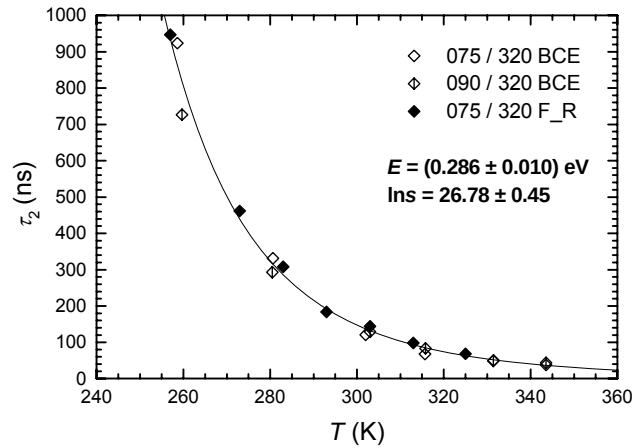
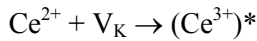
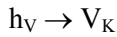
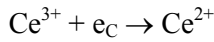
Powróćmy teraz do dolnego okienka rys. 5.21 i popatrzmy na grupę kilkunastu punktów oznaczających wyraźnie wydłużone stałe czasowe zaniku. Zgodnie z modelem pułpkowym scyntylatora ²⁷ świadczą one o udziale pułpek w fazie transferu energii sieć-jon. Spróbujmy więc zidentyfikować konkretną pułpkę. W tym celu do wspomnianych punktów dopasowujemy funkcję wykładniczą /3.13/, określającą czas życia pułpki w zależności od temperatury. Z dopasowania znajdujemy głębokość pułpki i częstość ucieczki równe odpowiednio $E = (0.133 \pm 0.035)$ eV i $s = 2.53 \cdot 10^9$ 1/s ($\ln s = 21.65 \pm 1.45$). Najpłytsza pułpka zaobserwowana w niskotemperaturowej termoluminescencji (tabela 5.1) ma jednak ponad dwukrotnie większą głębokość. Od razu wyjaśniamy, że pojawiająca się niezgodność jest wynikiem użycia funkcji /5.1/ do analizy profili czasowych. Funkcja ta sprawdza się dobrze wówczas, gdy aktywny jest tylko jeden kanał transferu energii. Tymczasem przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 75, 90$ nm i jonizacyjnym części dziur dociera do jonów

²⁷ Porównaj: rozdział 3.5.

Ce³⁺ bezpośrednio (sekwencja I), a część przechodzi przez stadium STH (sekwencja II/STH). Obydwa kanały są aktywne jednocześnie, stąd do prawidłowego opisu profilu czasowego emisji potrzebna jest funkcja uwzględniająca dwie stałe czasowe zaniku. Pierwsza z nich (τ_1) charakteryzuje szybkość emisji jonów Ce³⁺ zasilanych nośnikami w sekwencji I, natomiast druga (τ_2) - czas życia pułapki (STH) w sekwencji II/STH. Odpowiednią funkcję znaleźliśmy w rozdziale 3.5.1 (równanie /3.27/). Ponieważ liczymy się z występowaniem niefizycznych, aczkolwiek wpływających na kształty profili, czasów narastania, modyfikujemy tę funkcję do postaci:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) + A_2 \left(\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_g}\right) \right) \quad /5.10/$$

po czym wykonujemy ponowne dopasowania do tych profili, w których zaobserwowaliśmy spowolnienie emisji. Stałe czasowe τ_1 deklarujemy przy tym jako ustalone (dla poszczególnych temperatur wyznaczamy je ze wzoru /5.5/, przyjmując $c = 0.039$ ns/K i $\tau_{1,0} = 20.23$ ns), kładąc nacisk na szukanie wartości τ_2 . Tym razem osiągają one nie kilkadziesiąt, a kilkaset nanosekund (tabele U.6, U.7 i U.10). W konsekwencji inny jest wynik dopasowania funkcji /3.13/ do zbioru stałych τ_2 (rys. 5.23). Głębokość pułapki wynosi $E = (0.286 \pm 0.010)$ eV, a częstość ucieczki jest równa $s = 4.27 \cdot 10^{11}$ 1/s ($\ln s = 26.78 \pm 0.45$). Porównanie z tabelą 5.1 nie pozostawia cienia wątpliwości, że rozważaną pułapką jest centrum V_K. Od tej pory w przypadku kryształu BaF₂:Ce możemy zatem mówić o sekwencji II/V_K:



Rys. 5.23.

Zestawienie wartości stałych czasowych zaniku, otrzymanych na podstawie dopasowań dwuwykładniczych z narastaniem do wybranych profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320$ nm (liczby w legendach przed symbolami próbek oznaczają długości fal wzbudzenia i emisji, wyrażone w nanometrach).

Oprócz samej identyfikacji pułapki dziurowej na podkreślenie zasługuje bardzo dobra zgodność parametrów pochodzących z trzech niezależnych pomiarów: profili czasowych ($E = 0.286$ eV, $\ln s = 26.78$), niskotemperaturowej termoluminescencji ($E = 0.289$ eV) i zaników izotermicznych ($\ln s = 26.77$).

5.2.3. BaF₂:Ce jako scyntylator

Na zakończenie rozdziału poświęconego kryształowi BaF₂:Ce zastanówmy się, jakim jest on scyntylatorem, a przede wszystkim czy aktywacja jonami Ce³⁺ poprawia właściwości scyntylacyjne czystego kryształu BaF₂. Niewątpliwą zaletą kryształu BaF₂:Ce jest szybka i wydajna emisja Ce³⁺ 5*d* → 4*f*, zdecydowanie wygrywająca konkurencję ze znacznie wolniejszą emisją STE. Poważną wadą luminescencji cerowej są jednak zmiany szybkości w funkcji temperatury. Przyczyny są tu dwie: pułapkowanie promieniowania oraz udział defektów radiacyjnych. Pierwsza powoduje wzrost stałej czasowej zaniku średnio o 0.039 ns/K, druga natomiast wprowadza przy wybranych wzbudzeniach (w tym jonizacyjnym) dodatkową, wolniejszą składową, związaną z sekwencją II/V_K transferu energii. Co więcej, termiczne poszerzenie pasm absorpcji 4*f* → 4*f* jonów Ce³⁺, odpowiedzialne za pułapkowanie promieniowania, prowadzi także do wyabsorbowania niezwykle szybkiej emisji CV, będącej podstawowym walorem sieci BaF₂. Kryształ BaF₂:Ce prezentuje więc jakby dwa oblicza:

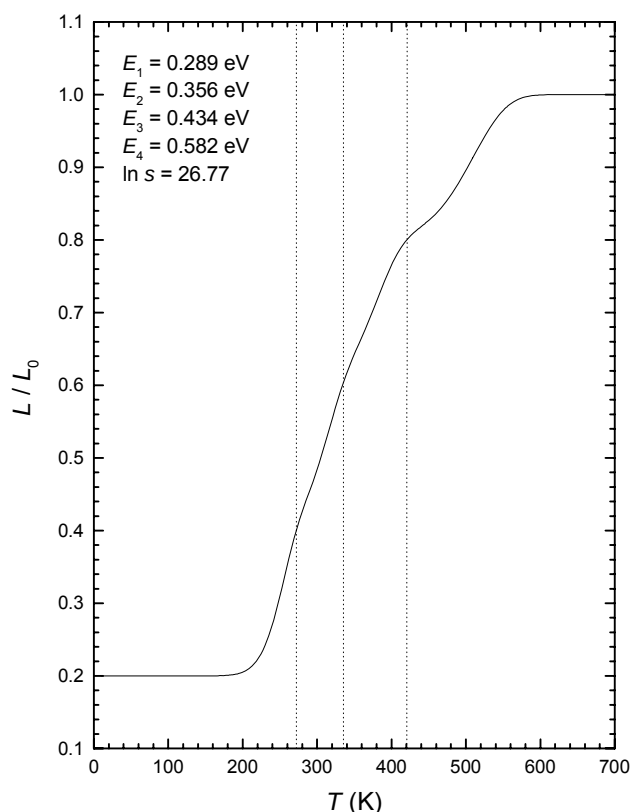
- w niskiej temperaturze emisja CV jest w dużej mierze zachowana, a emisja STE zostaje zastąpiona przez szybką ($\tau_1 \approx 20$ ns) emisję Ce³⁺ 5*d* → 4*f*;
- w temperaturze pokojowej emisja CV ulega wyabsorbowaniu przez jony Ce³⁺, a emisja STE zostaje zastąpiona przez już nie tak szybką ($\tau_1 \approx 31$ ns, $\tau_2 \sim 100$ ns) emisję Ce³⁺ 5*d* → 4*f*.

Oczywiście nie można wymagać, żeby w celu wykorzystania lepszego oblicza scyntylatora ktokolwiek konstruował układy detekcyjne chłodzone ciekłym helem czy choćby azotem. Trudno zatem oczekiwać, żeby kryształ BaF₂:Ce znalazł wiele zastosowań. Wyjątkiem mogłyby być sytuacje, w których obniżenie temperatury jest zapewnione automatycznie, np. w sondach badających przestrzeń kosmiczną. Pamiętajmy jednak, że uniwersalny scyntylator powinien być nie tylko szybki, lecz i wydajny, a dla wydajności lepsza jest (co za chwilę udowodnimy) temperatura wyższa.

Pomiary termoluminescencji poniżej i powyżej temperatury pokojowej wykazują istnienie dużej liczby różnorodnych defektów, pojawiających się w kryształach BaF₂:Ce na skutek napromieniowania. Możemy więc powiedzieć, że jest to materiał radiacyjnie miękki. Znając parametry pułapek jesteśmy w stanie (poprzez wzór /3.13/) wyznaczyć ich czasy życia τ_i w dowolnej temperaturze, a następnie oszacować zmiany wydajności scyntylacji w funkcji temperatury. Rys. 5.24 przedstawia wykres funkcji:

$$L = L_0 \left(a - \sum_{i=1}^4 b_i \frac{\tau_{i,0} + cT}{\tau_i(T) - \tau_{i,0} - cT} \left(1 + \frac{\tau_i(T)}{\tau_{i,0} + cT} \left(\exp\left(-\frac{\tau_{in}}{\tau_i(T)} \right) - 1 \right) \right) \right) \quad /5.11/$$

opartej na wyrażeniu /3.30/, lecz zmodyfikowanej ze względu na większą liczbę pułapek i pułapkowanie promieniowania (równanie /5.5/; $c = 0.039$ ns/K, $\tau_{i,0} = 20.23$ ns). Ponieważ nie interesuje nas wydajność scyntylacji w temperaturze dużo wyższej od pokojowej, bierzemy pod uwagę tylko cztery najpłytsze pułapki. Wobec braku informacji na temat wstępnych koncentracji pułapek wybieramy najprostszą możliwość, a mianowicie przyjmujemy, że są one jednakowe i równe wstępnej koncentracji wzbudzonych jonów (Ce³⁺)* ($b_i = 0.2 = a$). Takie założenie ułatwia określenie i porównanie zakresów termicznych, na które przypadają wzrosty wydajności scyntylacji związane z poszczególnymi pułapkami, gdyż każda pułapka odpowiada za taki sam przyrost wydajności (dokładnie o wartość $b_i = 0.2$). Kolejne zakresy są oddzielone liniami pionowymi na rys. 5.24 oraz wymienione w tabeli 5.4. Jak widać, wydajność scyntylacji kryształu BaF₂:Ce w temperaturze pokojowej jest co prawda wyższa niż w niskiej, lecz daleko jej do wartości maksymalnej (tym bardziej, że nie uwzględniliśmy pułapek nr 5-15). Należy nadmienić, że pierwszy z przewidywanych tu zakresów wzrostu wydajności scyntylacji został już potwierdzony eksperymentalnie [72].



Rys. 5.24.

Symulowana krzywa zależności wydajności scyntylacji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ od temperatury przy uwzględnieniu czterech najpłytszych pułapek na tle krzywych jednopułapkowych (założenia: $a = 0.2$, $b_i = 0.2$, $c = 0.039 \text{ ns/K}$, $\tau_{1,0} = 20.23 \text{ ns}$, $\tau_{in} = 1.2 \text{ } \mu\text{s}$).

Tabela 5.4.

Zakresy wzrostu radioluminescencji przypisane czterem najpłytszym pułapkom zaobserwowanym w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (przy założeniu takich samych koncentracji początkowych tych pułapek).

i	$E_i \text{ (eV)}$	$\ln s_i$	zakres wzrostu radioluminescencji (K)
1	0.289	26.77	< 272
2	0.356	26.77	272-334
3	0.434	26.77	335-420
4	0.582	26.77	> 420

Reasumując, kryształ $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ pozostawia jako scyntylator wiele do życzenia. W celu poprawy szybkości i wydajności należałoby usunąć najpłytsze pułapki, co jednak nie wydaje się możliwe, gdyż są one ściśle związane z siecią BaF_2 (centra V_K , H, itd.). Ograniczenie samopułapkowania dziur można by uzyskać zwiększając koncentrację jonów Ce^{3+} , z drugiej jednak strony nasiliłoby to efekt pułapkowania promieniowania i absorpcji luminescencji CV. Tak więc, chociaż preferowalibyśmy inne zakończenie rozdziału, nie przewidujemy kariery komercyjnej scyntylatora $\text{BaF}_2:\text{Ce}$.

6. Rekombinacja promienista w kryształach BaF₂:Pr

Bogatszym o jeden elektron sąsiadem ceru jest w układzie okresowym prazeodym ⁵⁹Pr. W stanie podstawowym jon Pr³⁺ posiada dwa optycznie aktywne elektrony na podpowłoce 4f. Konfiguracja 4f² charakteryzuje się zarówno większą liczbą poziomów energetycznych niż konfiguracja 4f, jak i znacznym zróżnicowaniem energii tych poziomów. Emisyjne przejścia intrakonfiguracyjne 4f² → 4f² nie są zatem ograniczone do podczerwieni. Również emisja będąca wynikiem przejść interkonfiguracyjnych 4f5d → 4f² może być bardziej krótkofalowa niż emisja 5d → 4f (minimalna energia przejścia 4f² → 4f5d wynosi 45600 cm⁻¹ [60]), co zgodnie z równaniem /2.24/ oznacza krótszy promienisty czas życia jonów Pr³⁺ w porównaniu z jonami Ce³⁺. I rzeczywiście, w jednej z nielicznych prac poświęconych kryształom fluorków ziem alkalicznych aktywowanych prazeodymem podana jest wyznaczona eksperymentalnie (kryształ BaF₂:Pr, temperatura pokojowa) wartość $\tau_1 \approx 20$ ns [75]. Powyższe fakty wyraźnie przemawiają na korzyść jonów Pr³⁺. Przyjrzyjmy się więc bliżej kryształom BaF₂:Pr.

6.1. Wyniki eksperymentalne

6.1.1. Radioluminescencja

W widmach luminescencji wzbudzonej promieniami X (*rys. 6.1*) ujawniają się wszystkie oczekiwane rodzaje emisji. Szerokie pasmo o maksimum w okolicy 300 nm identyfikujemy bez trudu jako emisję STE¹. Druga z emisji własnych sieci BaF₂, emisja CV, jest widoczna nieco poniżej 200 nm, a także przy 220 nm (przesłonięta przez silniejszy pik emisji prazeodymowej). Pozostałe pasma, mające postać dość ostrych pików, wiążemy z obecnością jonów Pr³⁺, przy czym zakres 210-290 nm przypisujemy przejściom interkonfiguracyjnym 4f5d → 4f², natomiast zakres 460-540 nm przejściom intrakonfiguracyjnym 4f² → 4f² (*tabela 6.1*). Względny udział emisji własnych maleje wraz ze wzrostem koncentracji prazeodymu (widma są znormalizowane do jedności w maksimach). Szczególnie zadowalający jest fakt znacznie lepszej niż w BaF₂:Ce separacji emisji Pr³⁺ 4f5d → 4f² od STE.

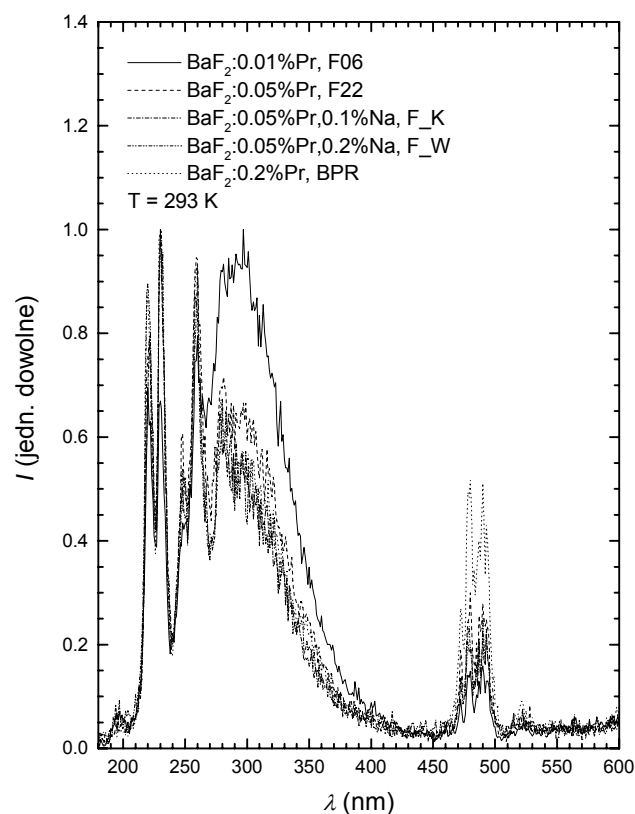
6.1.2. Fotoluminescencja

Widmo wzbudzenia zarejestrowane przy $\lambda_{emi} = 300$ nm przedstawia *rys. 6.2*. Pasma odpowiedzialne za tworzenie ekscytonów STE wygląda podobnie jak w przypadku kryształu BaF₂:Ce, a mianowicie:

- maksimum przypada na 129 nm - energia optycznej generacji STE jest równa około 77500 cm⁻¹ (9.6 eV);
- struktura po stronie krótkofalowej jest wynikiem nałożenia na właściwe widmo wzbudzenia maksimów z widma odbicia kryształu BaF₂ [13].

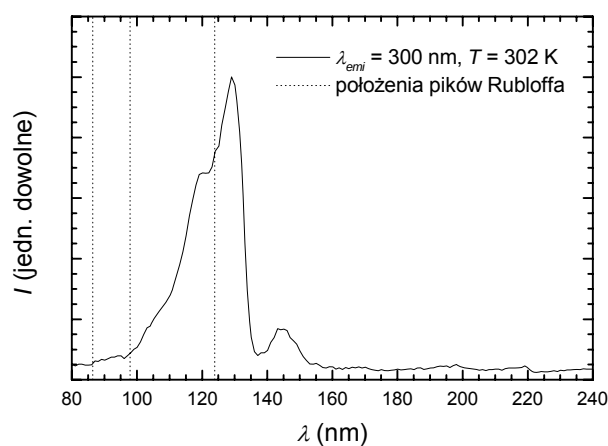
Pewną różnicę można zauważyć od strony fal dłuższych. Otóż zboczne pasma jest bardziej strome niż w kryształach BaF₂:Ce, a w okolicy 145 nm pojawia się dodatkowy pik. Do różnicy tej powrócimy przy omawianiu widm wzbudzenia emisji Pr³⁺ 4f² → 4f².

¹ Porównaj: rozdział 1.4.



Rys. 6.1.

Widma radioluminescencji kryształów $BaF_2:Pr$.



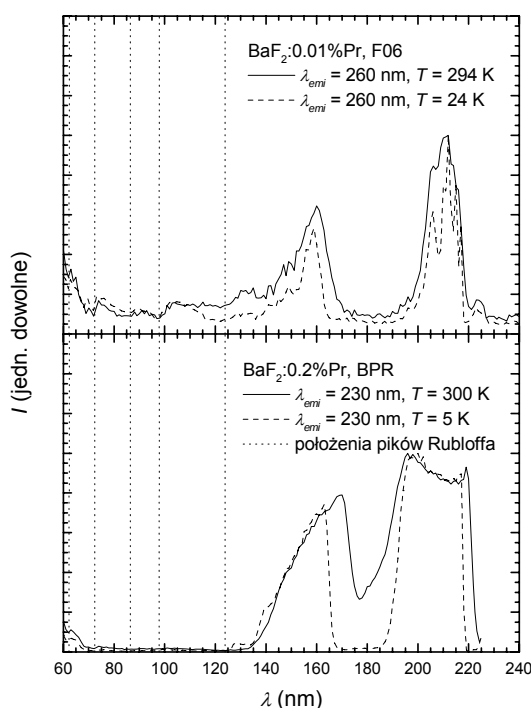
Rys. 6.2.

Widmo wzbudzenia emisji STE w kryształ $BaF_2:Pr$ (próbka: $BaF_2:0.2\%Pr$, BPR).

Rys. 6.3 prezentuje widma wzbudzenia emisji $4f5d \rightarrow 4f^2$ dla dwóch koncentracji prazeodymu w BaF_2 (0.01 % i 0.2 %), w temperaturze niskiej i pokojowej. Wykazują one następujące własności:

- absorpcja $4f^2 \rightarrow 4f5d$ jonów Pr^{3+} rozciąga się mniej więcej w zakresie 140-220 nm, przy czym rozróżnialne są dwa pasma związane z przejściami na orbitale $|e_g\rangle$ i $|t_{2g}\rangle$;

- minimalna energia przejścia do konfiguracji $4f5d$, równa 45500 cm^{-1} (220 nm), jest zgodna z wartością podaną przez Loha [60] dla $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{2+}$;
- w widmach obydwu próbek widoczne jest poszerzenie termiczne pasm absorpcji; przy wyższej koncentracji prazeodymu pojawia się też zniekształcenie nasyceniowe;
- w przeciwieństwie do kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (i emisji $5d \rightarrow 4f$) światło o długości fali z przedziału 60-130 nm słabo wzbudza emisję $4f5d \rightarrow 4f^2$ (struktura w widmie próbki o niższej koncentracji prazeodymu pochodzi od wzbudzenia emisji STE, której natężenie w 260 nm nie jest zaniedbywalne);
- słabe pasmo poniżej 70 nm potwierdza co prawda obecność luminescencji CV, jednak absorpcja $4f^2 \rightarrow 4f5d$ w zakresie 190-220 nm skutecznie obniża jej natężenie.

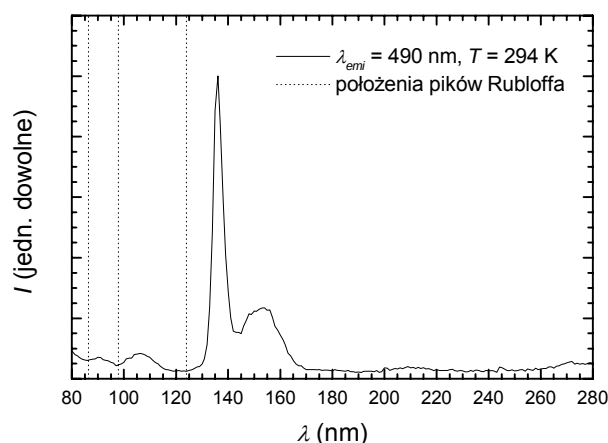


Rys. 6.3.

Widma wzbudzenia emisji $4f5d \rightarrow 4f^2$ jonów Pr^{3+} w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ (próbki: $\text{BaF}_2:0.01\%\text{Pr}$, F06; $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Pr}$, BPR).

Zupełnie inaczej i w pewnym sensie zaskakująco wygląda widmo wzbudzenia emisji $4f^2 \rightarrow 4f^2$ (rys. 6.4). Okazuje się bowiem, że bardziej długofalowa emisja wymaga wzbudzenia o wyższej energii. Tę właściwość przejść intrakonfiguracyjnych zaobserwowali wcześniej Yang i DeLuca [152] w kryształach LaF_3 , YF_3 , LuF_3 i LiYF_4 aktywowanych jonami Nd^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} . Szukając przyczyn znacznego przesunięcia Stokesa emisji $4f^n \rightarrow 4f^n$ wysunęli postulat, zgodnie z którym straty energii są spowodowane silną relaksacją sieci zachodzącą za pośrednictwem samospułapkowanych dziur. W kryształach $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ mechanizm jest zapewne taki sam, a i widmo z rys. 6.4 przypomina te, które opublikowali Yang i DeLuca. Zauważmy jeszcze, że istnieje wyraźna, naprzemienna korelacja pomiędzy lokalnymi maksimami i minimami w widmach wzbudzenia luminescencji Pr^{3+} $4f^2 \rightarrow 4f^2$ (rys. 6.4) i ekscytonowej (rys. 6.2) w 136 i 145 nm. Jest zatem wysoce prawdopodobne, iż obydwa widma powinny mieć w rzeczywistości postać pojedynczych pasm, zaś obserwowane zniekształcenia (wcięcia) są jedynie sztucznym efektem.

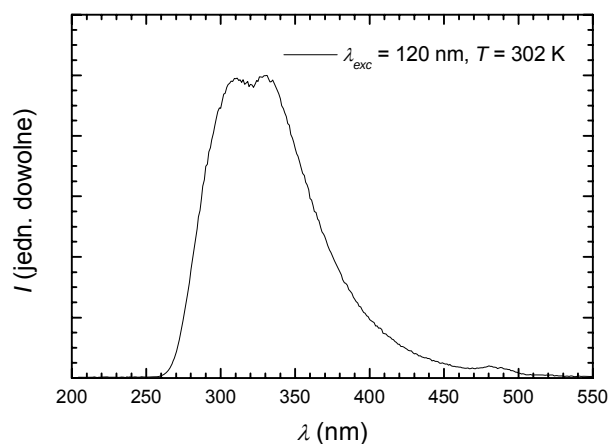
² Porównaj: tabela 2.5.



Rys. 6.4.

Widmo wzbudzenia emisji $4f^2 \rightarrow 4f^2$ jonów Pr^{3+} w kryształ $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.01\%\text{Pr}$, F06).

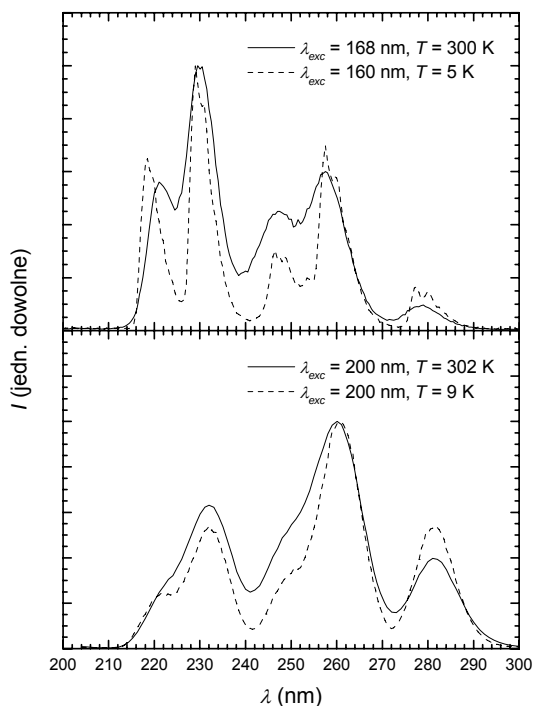
Przegląd widm emisji rozpoczniemy od wzbudzenia $\lambda_{exc} = 120 \text{ nm}$ (rys. 6.5). Zgodnie z oczekiwaniem prowadzi ono do luminescencji ekscytonowej, przy czym w przeciwieństwie do kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ nie następuje tu wzbudzenie emisji interkonfiguracyjnej jonów aktywatora. Jedynie w okolicy 480 nm widoczne są przejścia intrakonfiguracyjne $4f^2 \rightarrow 4f^2$, lecz ich natężenie jest niewielkie.



Rys. 6.5.

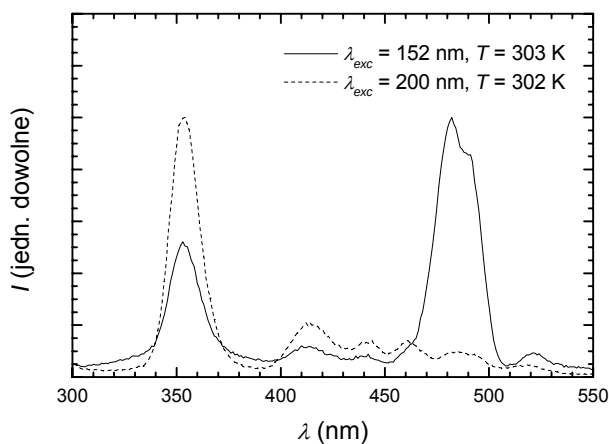
Widmo fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Pr}$, BPR).

Popatrzmy teraz na widma zarejestrowane przy wzbudzeniu bezpośrednim w pasma absorpcji $4f^2 \rightarrow 4f5d$ jonów Pr^{3+} . Tak jak w widmach radioluminescencji od razu rzuca się w oczy szereg pasm emisyjnych w przedziale 200-300 nm (rys. 6.6), a więc dalej w nadfiolecie niż w przypadku luminescencji jonów Ce^{3+} . Liczba pasm w górnym okienku rys. 6.6 jest wyższa niż w dolnym z powodu różnych rozdzielczości stosowanych w trakcie poszczególnych pomiarów. Widoczne jest też poszerzenie termiczne pasm. Istnieją również bardziej długofalowe pasma emisji $4f5d \rightarrow 4f^2$ (rys. 6.7). Ponieważ nie ujawniają się one przy wzbudzeniu promieniami X, ich znaczenie dla radioluminescencji jest raczej znikome.



Rys. 6.6.

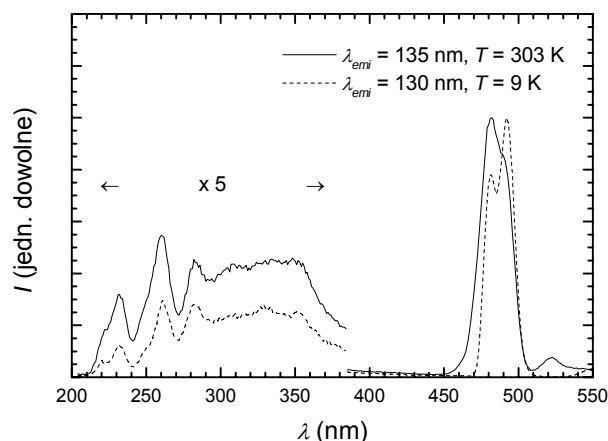
Widma fotoluminescencji kryształu $BaF_2:Pr$ (próbka: $BaF_2:0.2\%Pr$, BPR).



Rys. 6.7.

Widma fotoluminescencji kryształu $BaF_2:Pr$ (próbka: $BaF_2:0.2\%Pr$, BPR).

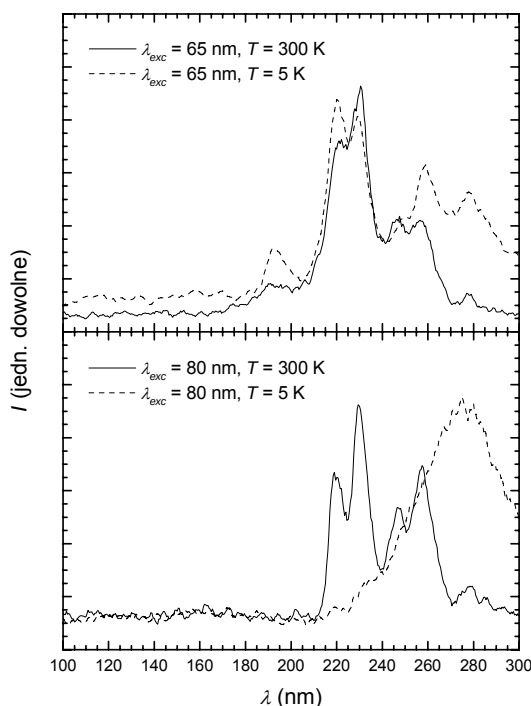
Powyżej 450 nm nie ma już emisji $Pr^{3+} 4f5d \rightarrow 4f^2$, a i natężenie emisji STE jest bardzo niskie. Tymczasem przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 130, 135$ nm ten właśnie długofalowy zakres widma wyróżnia się bogatą strukturą (rys. 6.8). Jak wcześniej wspomniano, pochodzi ona od widocznych też w radioluminescencji przejść intrakonfiguracyjnych $4f^2 \rightarrow 4f^2$. Zwróćmy uwagę, że pomimo wzbudzenia charakterystycznego dla tych przejść luminescencja interkonfiguracyjna jonów Pr^{3+} i ekscytonowa są nadal obecne (200-400 nm).



Rys. 6.8.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Pr}$, BPR).

Na koniec przejdźmy do wzbudzenia optycznego o najwyższej energii (rys. 6.9). W niskiej temperaturze prowadzi ono do emisji $\text{Pr}^{3+} 4f5d \rightarrow 4f^2$ (przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 65 \text{ nm}$ także do CV), natomiast w temperaturze pokojowej wzrasta udział emisji STE. Różnica jest szczególnie wyraźna w przypadku wzbudzenia $\lambda_{\text{exc}} = 80 \text{ nm}$, co skłoniło do przeprowadzenia systematycznych badań odpowiednich profili czasowych w funkcji temperatury ³.



Rys. 6.9.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Pr}$, BPR).

Zestawienie położenia maksimów wszystkich zaobserwowanych przejść emisyjnych zawiera tabela 6.1. Długości fal w rubryce „ λ_{emi} (nm) obserwowana” zostały odczytane z widm

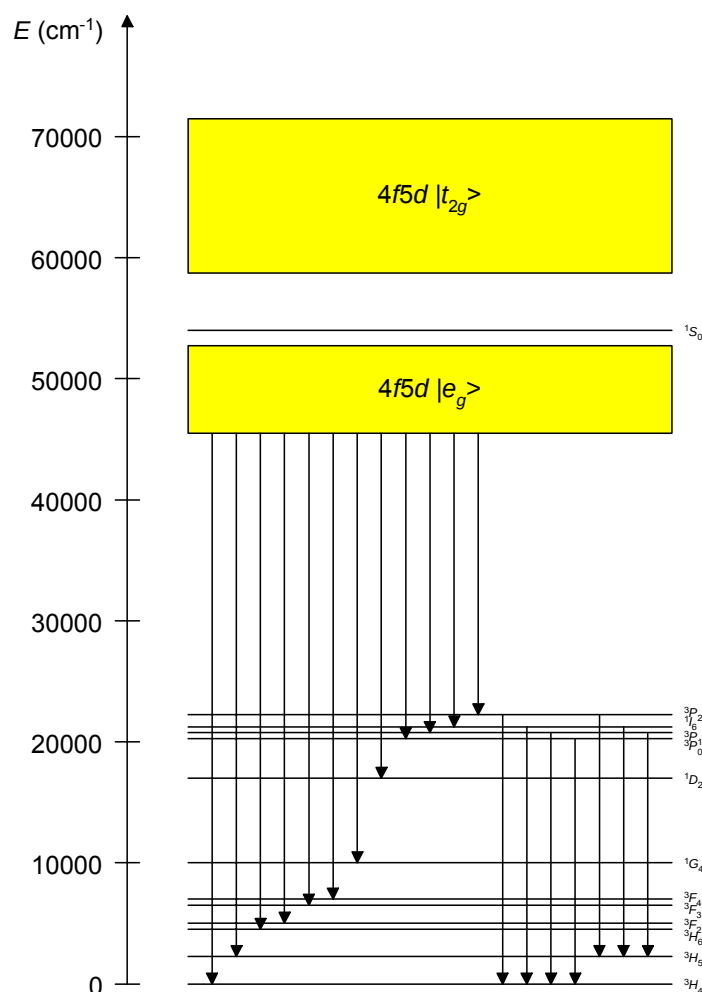
³ Patrz: rozdział 6.1.3.

przedstawionych na rys. 6.1 i 6.5-6.9 (jak również z serii widm nie zamieszczonych w tej pracy), a w rubryce „ λ_{emi} (nm) obliczona” wyznaczone na podstawie rozkładu poziomów energetycznych konfiguracji $4f^2$ [44] i położenia najniższego z poziomów konfiguracji $4f5d$ [60] w kryształach $CaF_2:Pr$. Zgodność pomiędzy obserwacjami a obliczeniami można uznać za bardzo zadowalającą (tym bardziej, że mamy do czynienia z nieco innymi kryształami). Ostatnia rubryka „poziom energetyczny” identyfikuje poszczególne przejścia, które ilustruje też rys. 6.10.

Tabela 6.1.

Przyporządkowanie liniom emisyjnym jonów Pr^{3+} w $BaF_2:Pr$ przejść inter- i intrakonfiguracyjnych poprzez porównanie obserwowanych długości fal z długościami obliczonymi dla $CaF_2:Pr$ na podstawie danych Hargreavesa [44] i Loha [60].

λ_{emi} (nm) obserwowana		λ_{emi} (nm) obliczona	poziom energetyczny	
radiolumin.	fotolumin.		początkowy	końcowy
222	219-221	221	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3H_4$
231	229-232	231	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3H_5$
249	247-248	244	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3H_6$
		248	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3F_2$
259	257-262	256	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3F_3$
		260	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3F_4$
280	278-284	283	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^1G_4$
-	349-354	350	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^1D_2$
-	404-413	397	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3P_0$
		407	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3P_1$
		412	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^1I_6$
-	442-443	430	najniższy $4f5d$	$4f^2\ ^3P_2$
		451	$4f^2\ ^3P_2$	$4f^2\ ^3H_4$
472	470-474	473	$4f^2\ ^1I_6$	$4f^2\ ^3H_4$
480	478-484	480	$4f^2\ ^3P_1$	$4f^2\ ^3H_4$
490	489-492	494	$4f^2\ ^3P_0$	$4f^2\ ^3H_4$
-	499-503	499	$4f^2\ ^3P_2$	$4f^2\ ^3H_5$
522	521-523	526	$4f^2\ ^1I_6$	$4f^2\ ^3H_5$
-	540-548	534	$4f^2\ ^3P_1$	$4f^2\ ^3H_5$



Rys. 6.10.

Struktura energetyczna jonu Pr^{3+} w CaF_2 i przejścia zaobserwowane w $\text{BaF}_2:\text{Pr}$.

6.1.3. Profile czasowe fotoluminescencji

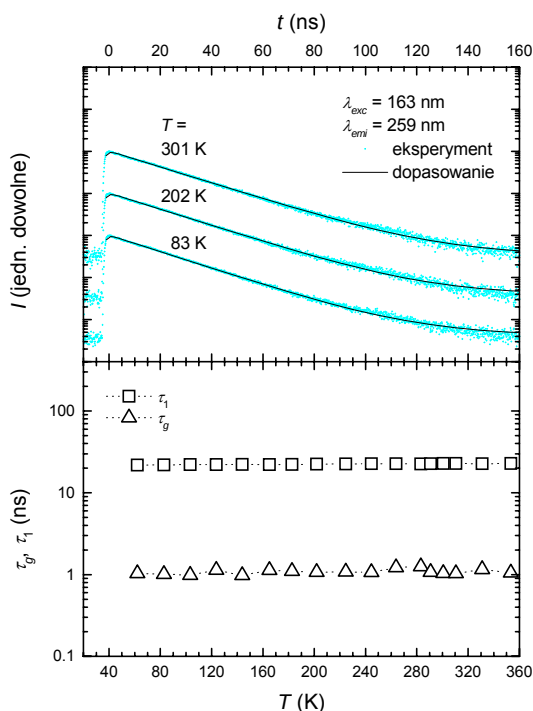
Interesujące wyniki uzyskane na podstawie analizy profili czasowych luminescencji jonów Ce^{3+} zachęciły do analogicznych badań luminescencji jonów Pr^{3+} . Sposób postępowania był w zasadzie taki sam: zarejestrowano kilka serii profili czasowych w funkcji temperatury (monochromator detekcyjny ustawiono na silne pasmo emisji $\text{Pr}^{3+} 4f5d \rightarrow 4f^2$) i do każdego profilu dopasowywano funkcję $\exp(-t/\tau)$. Tylko w przypadku najbardziej krótkofalowych wzbudzeń (60 i 65 nm) zanik jednowykładniczy z narastaniem zastąpiono zanikiem dwuwykładniczym bez narastania:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_2}\right) \quad /6.1/$$

(I - natężenie luminescencji w funkcji czasu t , A_i - amplitudy, τ_i - stała czasowa zaniku, I_0 i t_0 - dodatkowe parametry związane z przesunięciem odpowiednio pionowym, czyli tłem, oraz poziomym krzywej eksperymentalnej). Zamiana ta była spowodowana obecnością drugiej składowej, pochodzącej od luminescencji CV, przy czym jej krótki czas zaniku można było w miarę poprawnie wyznaczyć jedynie przy rezygnacji z dopasowywania części narastającej profilu. Popatrzmy zatem na otrzymane wyniki ⁴.

⁴ Dokładne tabele znajdują się w uzupełnieniu (U.3 i U.4.1-4.2).

Górne okienko rys. 6.11 przedstawia trzy reprezentatywne profile czasowe zarejestrowane przy wzbudzeniu bezpośrednim w pasmo absorpcji $4f^2 \rightarrow 4f5d$ jonów Pr³⁺ ($\lambda_{exc} = 163$ nm) dla próbki BaF₂:0.2%Pr, BPR. Kilkanaście pozostałych profili (w przedziale 62-353 K) wygląda niemalże identycznie. Wartości stałych czasowych narastania są rzędu 1 ns niezależnie od temperatury, a więc nie mają znaczenia fizycznego⁵. Podobnie stabilne względem temperatury są wartości stałej czasowej zaniku. Wynoszą one około 21 ns, co zgadza się z danymi Pedrini'ego i współpracowników [75], a brak pułapkowania promieniowania⁶ stanowi niewątpliwą zaletę kryształu BaF₂:Pr.



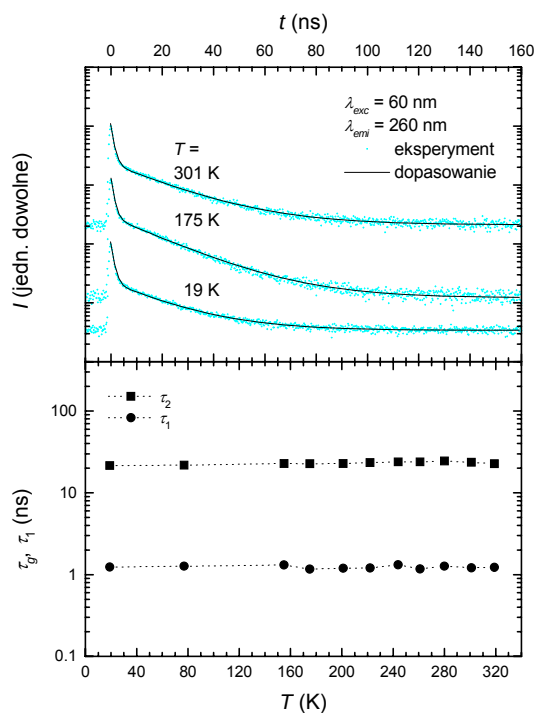
Rys. 6.11.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 259$ nm w kryształach BaF₂:Pr przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 163$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: BaF₂:0.2%Pr, BPR).

Przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 60, 65$ nm (rys. 6.12 i 6.13) emisja Pr³⁺ $4f5d \rightarrow 4f^2$ jest nadal szybka bez względu na temperaturę. Profile czasowe wyglądają jednak inaczej, gdyż dochodzi jeszcze szybsza składowa o czasie zaniku rzędu 1 ns. Ponieważ podczas pomiarów profili czasowych szczeliny monochromatora detekcyjnego były otwarte dość szeroko, przyjmujemy, że obserwujemy tu opadające zbocze długofalowego pasma luminescencji CV. Zauważmy, że udział składowej CV jest bardzo wyraźny przy $\lambda_{exc} = 60$ nm (rys. 6.12), słabszy przy $\lambda_{exc} = 65$ nm (rys. 6.13), a przy $\lambda_{exc} = 80$ nm (rys. 6.14) już zerowy. Wynika z tego, że próg wzbudzenia optycznego emisji CV mieści się w przedziale 15.5-19.1 eV (ze wskazaniem na tę wyższą wartość). Nie ma więc pod tym względem różnicy pomiędzy kryształami BaF₂, BaF₂:Ce i BaF₂:Pr, a za błędną należy uznać wartość 11.8 eV podaną przez Pedrini'ego i współpracowników [75].

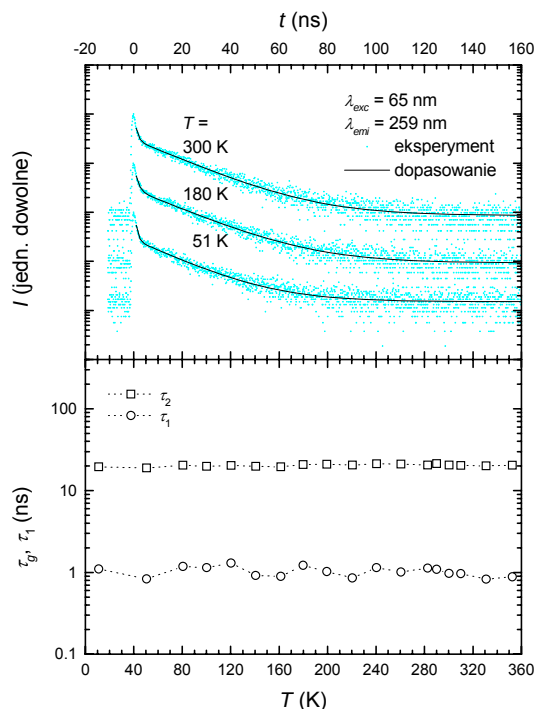
⁵ Porównaj: rozdział 4.2.3.

⁶ Porównaj: rozdział 5.2.2.



Rys. 6.12.

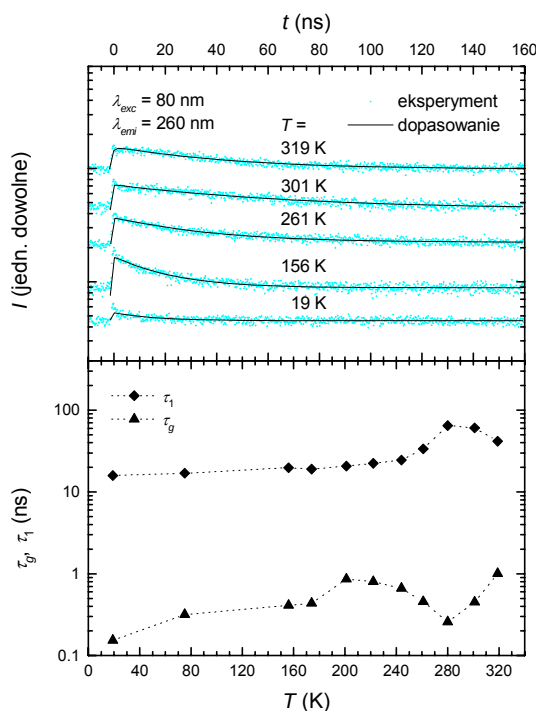
Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 260$ nm w kryształach $BaF_2:Pr$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 60$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $BaF_2:0.05\%Pr, 0.2\%Na, F_W$).



Rys. 6.13.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 259$ nm w kryształach $BaF_2:Pr$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 65$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $BaF_2:0.2\%Pr, BPR$).

Seria profili zarejestrowanych przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 80 \text{ nm}$ (rys. 6.14) przypomina przypadek wzbudzenia $\lambda_{\text{exc}} = 75 \text{ nm}$ kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ (rys. 5.12-5.14). W przedziale 20-220 K emisja $4f5d \rightarrow 4f^2$ jonów Pr^{3+} zanika ze stałą czasową $\tau_1 \approx 20 \text{ ns}$, po czym powyżej 220 K ulega spowolnieniu. Od 280 K tendencję wzrostową przejawiają również stałe czasowe narastania, chociaż nie w takim stopniu jak w $\text{BaF}_2:\text{Ce}$. Podobne zmiany czasów zaniku i narastania w funkcji temperatury zachodzą też przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 135 \text{ nm}$ (rys. 6.15). Wyjaśnienie oparte na modelu pułapkowym scyntylatora zostanie przedstawione w rozdziale 6.2.2, gdyż wcześniej należy zapoznać się z wynikami pomiaru termoluminescencji.

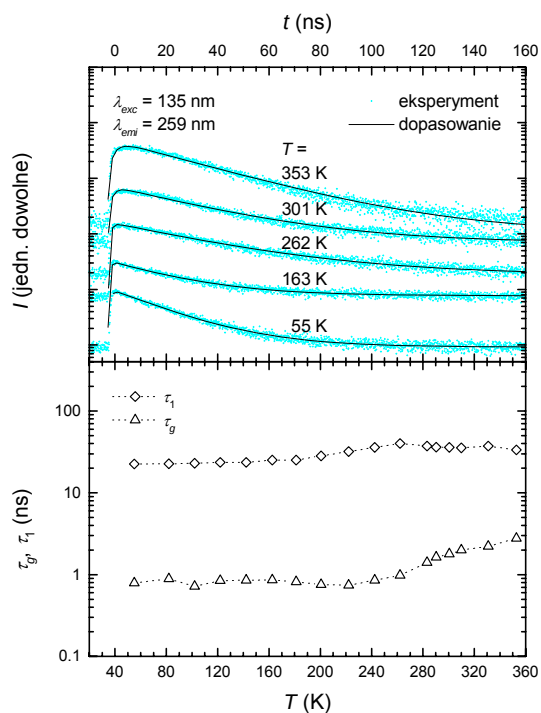


Rys. 6.14.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{\text{emi}} = 260 \text{ nm}$ w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 80 \text{ nm}$ oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Pr}, 0.2\%\text{Na}$, F_W).

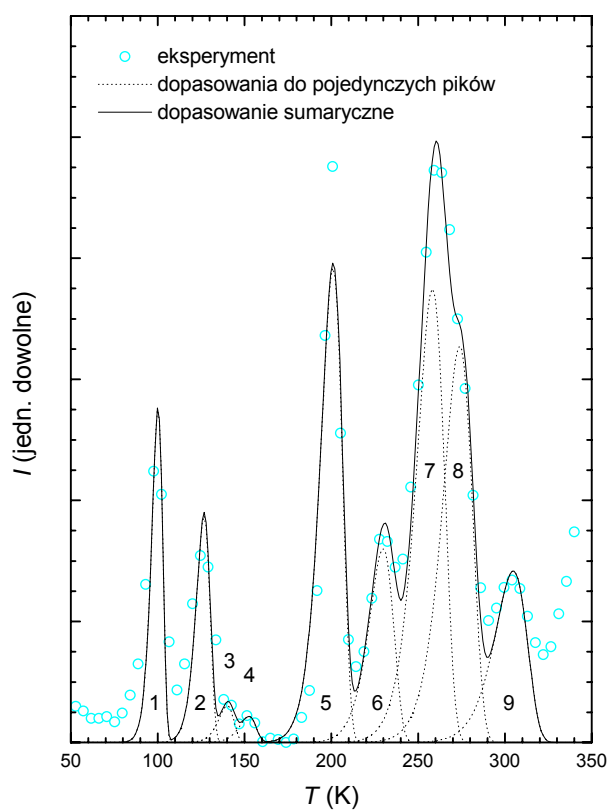
6.1.4. Termoluminescencja poniżej temperatury pokojowej

Kółka na rys. 6.16 reprezentują krzywą jarzenia kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$, zarejestrowaną z szybkością grzania $\beta = 0.044 \text{ K/s}$ bezpośrednio po półgodzinnym naświetlaniu próbki promieniowaniem synchrotronowym (zerowy rząd) w temperaturze $T = 10 \text{ K}$. Większość pików jest dobrze rozseparowana i wykazuje asymetrię charakterystyczną dla I rzędu kinetyki. Krzywa jest jednak inna niż w przypadku $\text{BaF}_2:\text{Ce}$, a więc wymaga osobnej analizy. Aby można było porównywać wyniki, postępujemy tak samo jak w rozdziale 5.1.4, a mianowicie dopasowujemy funkcję /3.39/ opartą na wzorze Randalla-Wilkinsa [129], poszukując wstępnych koncentracji pułapek $n_{0,i}$ i ich głębokości E_i . Zaniedbujemy przy tym efekt opóźnienia termicznego, a poszczególnym częstościom ucieczki s_i przypisujemy wspólną wartość $s = 4.23 \cdot 10^{11} \text{ 1/s}$ ($\ln s = 26.77$).



Rys. 6.15.

Wybrane profile czasowe emisji $\lambda_{emi} = 259$ nm w kryształach $BaF_2:Pr$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 135$ nm oraz zależności stałych czasowych zaniku i narastania od temperatury (próbka: $BaF_2:0.2\%Pr$, BPR).



Rys. 6.16.

Niskotemperaturowa krzywa jarzenia kryształu $BaF_2:Pr$ naświetlonego promieniowaniem synchrotronowym, zarejestrowana z szybkością grzania $\beta = 0.044$ K/s (próbka: $BaF_2:0.2\%Pr$, BPR).

Dopasowana krzywa jarzenia (linia ciągła na rys. 6.16) jest sumą dziewięciu I-rzędowych pików (linie kropkowane). Powyżej 330 K widoczny jest co prawda wzrost natężenia TL, lecz liczba punktów eksperymentalnych jest zbyt mała i dopasowanie dziesiątego pików nie jest możliwe. Wartości parametrów pików przedstawia tabela 5.1 (dla ułatwienia porównań zamiast bezwzględnych koncentracji $n_{0,i}$ podane są koncentracje względne $n_{0,i}/n_{0,7}$). Z powodu wyraźnych różnic pomiędzy krzywymi jarzenia kryształów $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ a $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ identyfikacja pułapek obecnych w tym drugim jest utrudniona. Najmniej problematyczny jest pik o maksimum w 100 K (nr 1), pochodzący od termicznej aktywacji ruchu centrów V_K ⁷. Trochę wątpliwości może budzić niższa wartość energii aktywacji E_1 (i w konsekwencji krótszy czas życia w temperaturze pokojowej $\tau_{RT,1}$) w porównaniu z $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, co jest jednak spójne z wynikami pomiarów profili czasowych⁸. Natura pików nr 2 i 3 nie jest znana. Najprawdopodobniej pierwszy z nich jest związany z pułapką H' zaobserwowaną w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, drugi oznaczamy zatem jako H'' . Pik nr 4 przypisalibyśmy bez wahania centrom H , gdyby natężenie w maksimum było choćby kilkakrotnie wyższe (w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ pik pochodzący od centrów H jest znacznie silniejszy od pików pochodzącego od centrów V_K). Rozważamy tu dwie możliwości: albo generacja centrów H jest w $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ z jakichś powodów mało wydajna, stąd wartość $n_{0,4}$ jest tak niska, albo energia aktywacji tych centrów jest (również z nieznanej przyczyny) wyższa niż w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i należy z nimi wiązać nie pik nr 4, a nr 5. Z drugiej strony parametry pików nr 5 mogą już wskazywać na aktywację centrów V_{KA} i $V_{KA'}$. Co prawda do energii stabilizacji $E_{stab} = 0.61$ eV [16] centrów V_{KA} lepiej pasuje głębokość $E_6 = 0.631$ eV pułapki nr 6, pamiętajmy jednak, że w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ skojarzyliśmy z centrami V_{KA} i $V_{KA'}$ pasmo złożone z czterech pików. Trudno jest więc rozpoznać prawdziwą naturę pułapki nr 5. Jest jeszcze możliwe, że hipoteza o wyższej energii aktywacji centrów H w $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ jest słuszna i dotyczy także centrów V_{KA} i $V_{KA'}$. W tej sytuacji należałoby im dodatkowo przypisać piki nr 7 i 8, co miałyby zresztą sens, gdyż piki te są w analizowanej krzywej jarzenia najsilniejsze. Podsumowując, nie potrafimy rozstrzygnąć, czy pik nr 4 pochodzi od termicznej aktywacji ruchu centrów H , a piki nr 5 i 6 od centrów V_{KA} i $V_{KA'}$, czy też pik nr 5 od centrów H , a piki nr 6-8 od centrów V_{KA} i $V_{KA'}$ (obydwie ewentualności są uwzględnione w tabeli 6.2). Dodajmy jeszcze, że niezidentyfikowana pozostaje również najgłębsza z obserwowanych pułapek (nr 9).

Tabela 6.2.

Parametry⁹ pików TL i odpowiedzialnych za nie pułapek (defektów radiacyjnych), uzyskane na podstawie dopasowania funkcji /3.39/ do niskotemperaturowej krzywej jarzenia kryształu $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ (próbka: $\text{BaF}_2\text{:0.2\%Pr}$, BPR).

i	$n_{0,i}/n_{0,7}$	E_i (eV)	$\ln s_i$	$T_{\max,i}$ (K)	$\tau_{RT,i}$ (ns)	pułapka
1	0.295	0.268	<u>26.77</u>	100	96.4	V_K
2	0.250	0.342	<u>26.77</u>	127	1806	H'
3	0.045	0.379	<u>26.77</u>	140	7820	H''
4	0.035	0.414	<u>26.77</u>	153	$3.13 \cdot 10^4$	H
5	0.082	0.550	<u>26.77</u>	201	$6.83 \cdot 10^6$	$V_{KA}, V_{KA'}$ H
6	0.382	0.631	<u>26.77</u>	230	$1.69 \cdot 10^8$	$V_{KA}, V_{KA'}$
7	1.000	0.712	<u>26.77</u>	258	$4.18 \cdot 10^9$	$V_{KA}, V_{KA'}$
8	0.927	0.756	<u>26.77</u>	274	$2.39 \cdot 10^{10}$	$V_{KA}, V_{KA'}$
9	0.445	0.844	<u>26.77</u>	305	$7.79 \cdot 10^{11}$	

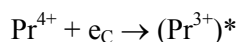
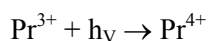
⁷ Porównaj: rozdział 3.4.1.⁸ Patrz: rozdział 6.2.2.⁹ Wartości $T_{\max}$ dotyczą szybkości grzania $\beta = 0.044$ K/s. Podkreślenie oznacza parametr ustalony przed procedurą dopasowywania i nie zmieniany w jej trakcie.

6.2. Dyskusja

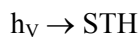
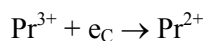
6.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej

Rozważając transfer energii od sieci fluorkowej do jonów Pr³⁺, emisje 4f5d → 4f² i 4f² → 4f² potraktujemy oddzielnie. Zanim to jednak nastąpi, zauważmy wspólną, jakże istotną właściwość obydwu emisji. Otóż zarówno pasmo absorpcji Pr³⁺ 4f² → 4f5d, jak i pasmo odpowiedzialne za wzbudzenie optyczne luminescencji 4f² → 4f², są położone przy znacznie krótszych długościach fal niż pasmo luminescencji ekscytonowej, co wyklucza transfer STE → Pr³⁺. Stawia to nas w znacznie łatwiejszej pozycji wyjściowej na drodze do określenia mechanizmu rekombinacji promienistej w kryształach BaF₂:Pr.

Zajmijmy się najpierw transferem energii do poziomów konfiguracji 4f5d jonów Pr³⁺. Może się on odbywać poprzez sekwencyjny wychwyt nośników ładunku, a także za pośrednictwem centrów CV (absorpcja 4f² → 4f5d i emisja CV nakładają się na siebie). Niskie natężenie luminescencji CV w kryształach BaF₂ wskazuje jednak na niewielką rolę transferu cCV → Pr³⁺. Dominuje więc, podobnie jak w kryształach BaF₂:Ce, sekwencyjny wychwyt nośników. Cechy charakterystyczne profili czasowych emisji interkonfiguracyjnej w BaF₂:Ce (rys. 5.8-5.13) i BaF₂:Pr (rys. 6.11-6.14) są zresztą analogiczne. Wzbudzenie bezpośrednie w pasma absorpcji oraz wzbudzenie najbardziej krótkofalowe ($\lambda_{exc} = 60, 65$ nm) prowadzą do szybkiej emisji 4fⁿ⁻¹5d → 4fⁿ. Przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 75-90$ nm obserwujemy natomiast spowolnienie emisji powyżej 220 K. Wzorując się na kryształach BaF₂:Ce możemy zatem przyjąć, że do szybkiej luminescencji 4f5d → 4f² jonów Pr³⁺ prowadzi sekwencja I¹⁰:



a wolna składowa powstaje zgodnie z sekwencją II/STH:



Przejdźmy do emisji 4f² → 4f². W jej przypadku pasmo wzbudzenia leży w próżniowym nadfiolecie, w związku z czym nawet transfer z udziałem centrów CV nie jest możliwy. Pozostaje więc sekwencyjny wychwyt nośników ładunku, z tym że luminescencja oparta na przejściach intrakonfiguracyjnych jest wolna, co wskazuje jedynie na sekwencję II/STH. Potwierdzeniem jest praca [152], w której Yang i DeLuca przypisali straty energii towarzyszące wzbudzeniu emisji 4fⁿ → 4fⁿ relaksacji sieci zachodzącej właśnie za pośrednictwem samospuławkowanych dziur.

Podsumowując, kryształ BaF₂:Pr jest drugim przykładem materiału, w którym rekombinacja promienista jest oparta na sekwencyjnym wychwycie nośników ładunku. Do emisji 4f5d → 4f² prowadzi sekwencja I, a przy niektórych wzbudzeniach także sekwencja II/STH, natomiast do emisji 4f² → 4f² tylko sekwencja II/STH. Z innych mechanizmów możliwy jest transfer energii od centrów CV do poziomów konfiguracji 4f5d jonów Pr³⁺, jednak nie odgrywa on znaczącej roli.

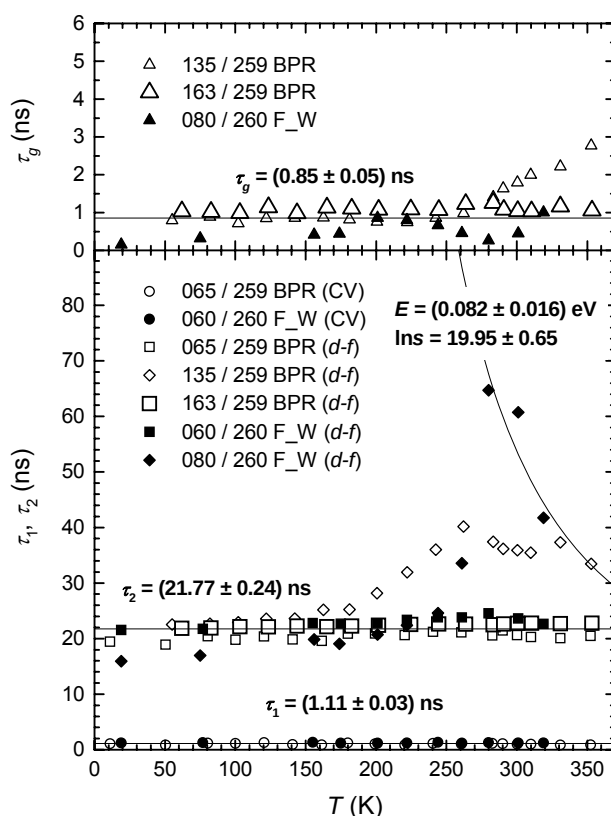
6.2.2. Szybkość emisji Pr³⁺ 4f5d → 4f²; udział centrów V_K

Porównanie dostępnych danych literaturowych dotyczących charakterystyk czasowych luminescencji jonów Ce³⁺ i Pr³⁺ w sieci BaF₂ [75,112] daje różnicę około 6 ns na korzyść prazeodymu. Zgodnie z rozdziałem 5.2.2 czas życia jonów Ce³⁺ wynosi jednak nie 27, a 20 ns, zaś

¹⁰ Porównaj: rozdział 3.3.2 i 5.2.1.

spowolnienie emisji $5d \rightarrow 4f$ zależy od temperatury i jest spowodowane pułapkowaniem promieniowania. Nasuwa się więc pytanie, czy na pewno wartość 21 ns wyznacza maksymalną szybkość emisji $\text{Pr}^{3+} 4f5d \rightarrow 4f^2$. Aby na nie odpowiedzieć, popatrzmy na zestawienie wyników analizy profili czasowych.

Stałe czasowe narastania τ_g (górne okienko rys. 6.17) poza kilkoma punktami układają się wzdłuż poziomej linii prostej, co wyznacza wartość $\tau_g = (0.85 \pm 0.05)$ ns. Tak jak w przypadku kryształu $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ nie posiada ona znaczenia fizycznego. Prosta poziomą tworzą też punkty oznaczające czasy zaniku τ_1 luminescencji CV (dolne okienko rys. 6.17). Otrzymana z dopasowania funkcji stałej wartości $\tau_1 = (1.11 \pm 0.03)$ ns jest co prawda wyższa niż podaje literatura [18,19,20,21], pamiętajmy jednak, że aparatura w HASYLAB nie umożliwia dokładnego wyznaczania tak krótkich czasów zaniku¹¹. Wzdłuż trzeciej prostej poziomej grupują się najbardziej interesujące nas punkty, a mianowicie stałe czasowe zaniku emisji $4f5d \rightarrow 4f^2$ jonów Pr^{3+} . Pomijając kilkanaście punktów odpowiadających czasom wydłużonym znajdujemy wartość $\tau_2 = (21.77 \pm 0.24)$ ns. Ponieważ pułapkowanie promieniowania nie występuje, tę wartość przyjmujemy za promienisty czas życia jonów Pr^{3+} w sieci BaF_2 . Zauważmy zatem, że pod względem promienistych czasów życia nie ma dużej różnicy między cerem (20.23 ns) a prazeodymem (21.77 ns). Emisja jonów Pr^{3+} jest jednak przesunięta w kierunku nadfioletu, co wskazuje na niższą wartość siły oscylatora. Podstawiając do równania /5.9/ wartości $\lambda_{\text{emi}} = 260$ nm i $\tau_2 = 21.77$ ns otrzymujemy $f = 1.5 \cdot 10^{-2}$. Wynik ten jest rzeczywiście gorszy niż dla jonów Ce^{3+} , niemniej nadal bardzo wysoki.



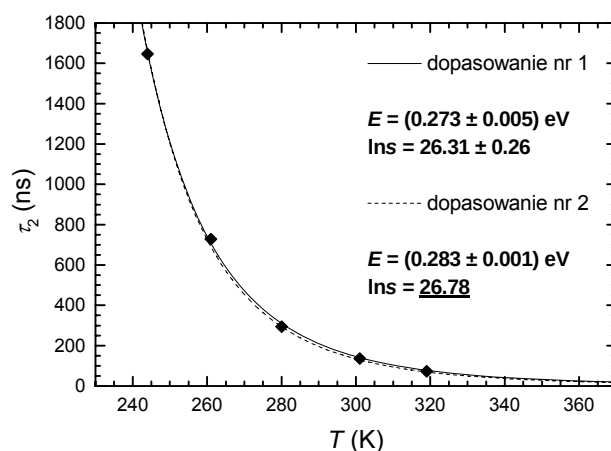
Rys. 6.17.

Zestawienie wartości stałych czasowych narastania i zaniku, otrzymanych na podstawie dopasowań jednowykładniczych z narastaniem do profili czasowych emisji $\lambda_{\text{emi}} = 259\text{-}260$ nm (liczby w legendach przed symbolami próbek oznaczają długości fal wzbudzenia i emisji, wyrażone w nanometrach).

¹¹ Porównaj: rozdział 4.2.3.

Zajmijmy się teraz kilkunastoma punktami z dolnego okienka *rys. 6.17*, które nie pasują do żadnej z wymienionych wyżej linii prostych. Punkty te, oznaczające wydłużone stałe czasowe zaniku, pojawiają się jedynie przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 80, 135$ nm. Przypomnijmy, że podobną sytuację zaobserwowaliśmy w kryształach BaF₂:Ce przy wzbudzeniach $\lambda_{exc} = 75, 90$ nm. Na bazie modelu pułapkowego scyntylatora¹² udało się nam zidentyfikować konkretną pułapkę (centrum V_K), ale dopiero po wykonaniu ponownych dopasowań (uwzględniających dwie stałe czasowe zaniku) do profili czasowych¹³. Również w przypadku kryształu BaF₂:Pr, pomimo starannej selekcji punktów, oparcie się na wynikach dotychczasowych dopasowań prowadzi do wartości parametrów niezgodnych z niskotemperaturową termoluminescencją: $E = (0.082 \pm 0.016)$ eV i $s = 4.62 \cdot 10^8$ 1/s ($\ln s = 19.95 \pm 0.65$). Dodatkową trudność sprawia tu fakt, iż energia wzbudzenia $\lambda_{exc} = 135$ nm jest niższa od szerokości przerwy energetycznej. Mamy więc do czynienia ze wzbudzeniem innego typu niż w zakresie 75-90 nm, a przecież ten właśnie zakres dobrze odwzorowuje wzbudzenie jonizacyjne. Z tego względu w następnym kroku ograniczamy się do wzbudzenia $\lambda_{exc} = 80$ nm. Wykorzystując funkcję /5.10/ profile zarejestrowane w przedziale temperatur od 240 do 320 K poddajemy ponownej analizie (*tabela U.16*), przy czym wartość stałej czasowej $\tau_1 = 21.77$ ns (promienisty czas życia jonów Pr³⁺) traktujemy jako ustaloną dla wszystkich temperatur. W ten sposób wyznaczamy wartości τ_2 (czasy życia STH), do których z kolei dopasowujemy funkcję /3.13/. Ponieważ punktów jest tylko pięć, co może ograniczać dokładność, czynimy to na dwa sposoby (*rys. 6.18*):

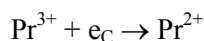
- nie nakładamy żadnych więzów na wartości E i s ; w wyniku otrzymujemy wartości: $E = (0.273 \pm 0.005)$ eV, $s = 2.67 \cdot 10^{11}$ 1/s ($\ln s = 26.31 \pm 0.26$);
- przyjmujemy, że tak jak w BaF₂:Ce $\ln s = 26.78$; wynikiem jest wartość $E = (0.283 \pm 0.001)$ eV.



Rys. 6.18.

Zestawienie wartości stałych czasowych zaniku, otrzymanych na podstawie dopasowań dwuwykładniczych z narastaniem do wybranych profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 260$ nm przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 80$ nm (próbka: BaF₂:0.05%Pr,0.2%Na, F₋W).

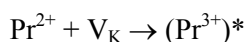
Zauważmy, że obydwie dopasowane krzywe leżą bardzo blisko siebie. Zgodność z wynikami termoluminescencyjnymi (*tabela 6.2*) nie jest co prawda rewelacyjna, nie ma jednak wątpliwości, że szukaną postacią STH jest centrum V_K. Tak więc i w przypadku kryształu BaF₂:Pr możemy mówić o sekwencji II/V_K:



¹² Porównaj: rozdział 3.5.

¹³ Porównaj: rozdział 5.2.2.

$$h\nu \rightarrow V_K$$



6.2.3. BaF₂:Pr jako scyntylator

Aktywacja kryształu BaF₂ jonami Ce³⁺ ze scyntylacyjnego punktu widzenia przynosi raczej rozczarowanie. Zastanówmy się zatem, czy i na ile lepszy wybór stanowią jony Pr³⁺. Na korzyść kryształu BaF₂:Pr w porównaniu z BaF₂:Ce przemawiają:

- stabilność temperaturowa szybkości emisji Pr³⁺ 4f5d → 4f²;
- przesunięcie szybkiej luminescencji jonów aktywatora w kierunku nadfioletu (lepsza separacja od wolnej luminescencji ekscytonowej).

Do cech negatywnych należy natomiast zaliczyć:

- względnie wysokie natężenie emisji STE (emisja przeodymowa nie wygrywa z nią konkurencji w takim stopniu jak emisja cerowa ¹⁴);
- obecność wolnej emisji Pr³⁺ 4f² → 4f² o znacznym przesunięciu Stokesa.

Te dwie emisje są podwójnie niepożądane, gdyż odbierają energię wzbudzenia, która mogłaby zasilać poziomy konfiguracji 4f5d, a także poprzez długie czasy zaniku wpływają niekorzystnie na charakterystykę czasową impulsu scyntylacyjnego. Pozostałe właściwości scyntylacyjne obydwu kryształów, takie jak zawartość luminescencji CV, promienisty czas życia jonów RE³⁺, odporność radiacyjna czy udział centrów V_K w transferze energii, są raczej zbliżone. Warto jedynie zwrócić uwagę na inny przebieg krzywej określającej wydajność scyntylacji w funkcji temperatury, wynikający z różnic w rozkładzie pułapek. Uwidacznia to rys. 6.19, przedstawiający wykres funkcji:

$$L = L_0 \left(a - \sum_{i=1}^4 b_i \frac{\tau_r}{\tau_i(T) - \tau_r} \left(1 + \frac{\tau_i(T)}{\tau_r} \left(\exp \left(-\frac{\tau_{in}}{\tau_i(T)} \right) - 1 \right) \right) \right) \quad /6.2/$$

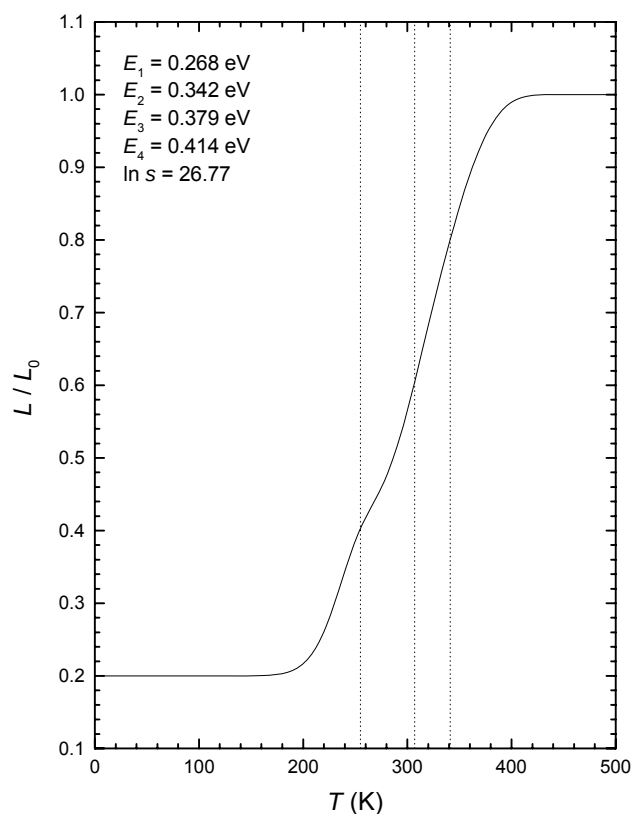
stanowiącej czteropułpkową modyfikację wyrażenia /3.30/. Ponieważ w BaF₂:Pr pułapki są generalnie płytsze niż w BaF₂:Ce, poszczególne zakresy wzrostu wydajności rozpoczynają się w odpowiednio niższych temperaturach (tabela 6.3). Nie umniejsza to jednak faktu, iż wydajność scyntylacji kryształu BaF₂:Pr w temperaturze pokojowej jest daleka od wartości maksymalnej.

Tabela 6.3.

Zakresy wzrostu radioluminescencji przypisane czterem najpłytszym pułapkom zaobserwowanym w kryształach BaF₂:Pr (przy założeniu takich samych koncentracji początkowych tych pułapek).

i	E _i (eV)	ln s _i	zakres wzrostu radioluminescencji (K)
1	0.289	26.77	< 255
2	0.356	26.77	255-306
3	0.434	26.77	307-340
4	0.582	26.77	> 340

¹⁴ Porównaj: rys. 5.1 z rys. 6.1 oraz rys. 5.5 (λ_{exc} = 125 nm) z rys. 6.5.



Rys. 6.19.

Symulowana krzywa zależności wydajności scyntylacji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ od temperatury przy uwzględnieniu czterech najniższych pułapek na tle krzywych jednopułpkowych (założenia: $a = 0.2$, $b_i = 0.2$, $\tau_r = 21.77 \text{ ns}$, $\tau_{in} = 1.2 \mu\text{s}$).

Mimo iż kryształy $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ i $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ wykazują pewne istotne różnice, w kilku słowach podsumowania można by w zasadzie napisać to samo. Obydwa materiały byłyby znacznie lepszymi scyntylatorami, gdyby udało się ograniczyć udział sekwencji II/STH. W tym celu należałoby usunąć najniższe pułapki, co jest zadaniem bardzo trudnym (jeśli nie w ogóle niemożliwym)¹⁵. Zakończenie bieżącego rozdziału nie wyłania zatem faworyta, a tym samym nie zapowiada kariery komercyjnej scyntylatora $\text{BaF}_2:\text{Pr}$.

¹⁵ Porównaj: rozdział 5.2.3.

7. Rekombinacja promienista w kryształach BaF₂:Tb

Ósmy z lantanowców, gadolin ${}_{64}\text{Gd}$, charakteryzuje się w stanie ładunkowym 3+ w połowie wypełnioną podpowłoką 4f. Ponieważ sytuacja ta jest bardzo korzystna energetycznie, poziomy konfiguracji $4f^7$ są położone nadzwyczaj wysoko (odległość pomiędzy poziomem najniższym ${}^8S_{7/2}$ a drugim w kolejności ${}^6P_{7/2}$ jest równa ponad 32000 cm^{-1}), a do wzbudzenia jonu Gd^{3+} do konfiguracji $4f^65d$ potrzebna jest energia rzędu 80000 cm^{-1} [60]. Skutkiem jest mała aktywność optyczna kryształów aktywowanych gadolinem. Dodanie jednego elektronu na podpowłocę 4f zmienia tę sytuację radykalnie. Kolejny pierwiastek, terb ${}_{65}\text{Tb}$, jako trójwartościowy kation posiada bowiem dużą liczbę poziomów energetycznych konfiguracji $4f^8$ w zakresie do 41000 cm^{-1} [158], a minimalna energia przejścia $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ wynosi 46500 cm^{-1} [60]. W najbardziej optymistycznej wersji można się więc spodziewać szeregu inter- i intrakonfiguracyjnych pasm emisyjnych rozciągających się od nadfioletu do podczerwieni. Istnieją jednak pewne podstawy do niepokoju. Otóż na skutek ponadpołowicznego wypełnienia podpowłoki 4f emisja $4f^75d \rightarrow 4f^8$ może zachodzić z poziomu wysokospinowego i jako spinowo wzbroniona charakteryzować się długim czasem zaniku ¹. Jeszcze gorszą ewentualnością jest całkowity brak emisji $4f^75d \rightarrow 4f^8$ spowodowany bliskością energetyczną poziomów konfiguracji $4f^8$ i $4f^75d$ ². Przekonajmy się zatem, na ile słuszne są te obawy.

7.1. Wyniki eksperymentalne

7.1.1. Radioluminescencja

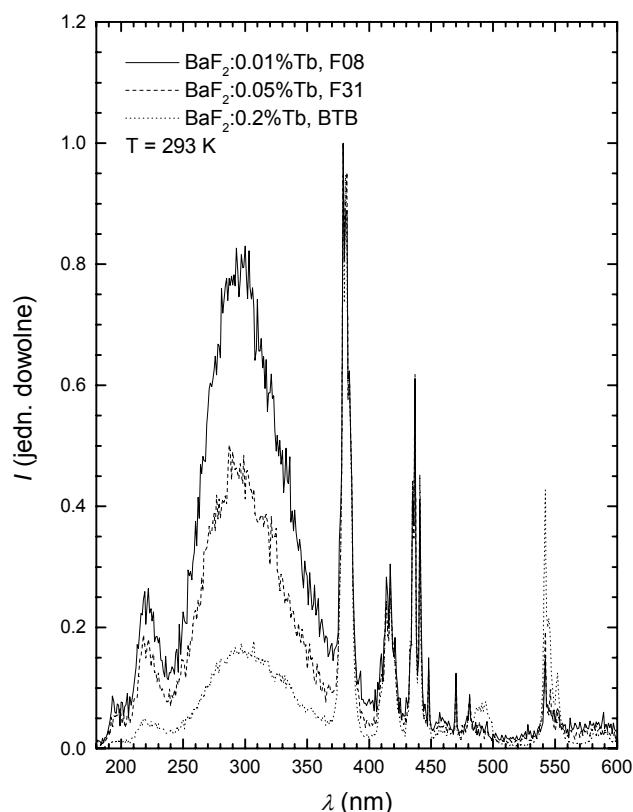
W zakresie 180-370 nm widma radioluminescencji kryształów BaF₂:Tb (rys. 7.1) są bardzo podobne do widma czystego kryształu BaF₂. Dominuje luminescencja STE o maksimum w okolicy 300 nm, natomiast przy krótszych długościach fal dobrze widoczne są obydwie pasma luminescencji CV (195 i 220 nm). Dopiero powyżej 370 nm pojawiają się ostre linie emisyjne pochodzące od jonów Tb³⁺. Wkrótce wykazemy, że są to wyłącznie przejścia intrakonfiguracyjne $4f^8 \rightarrow 4f^8$ (tabela 7.1), zatem nasze obawy o brak emisji $4f^75d \rightarrow 4f^8$ okazują się w pełni uzasadnione. Zauważmy jeszcze, że względny wkład emisji jonów RE³⁺ do radioluminescencji jest w kryształach BaF₂:Tb wyraźnie wyższy niż w BaF₂:Pr, lecz niższy niż w BaF₂:Ce.

7.1.2. Fotoluminescencja

W widmie wzbudzenia emisji ekscytonowej ($\lambda_{\text{emi}} = 300\text{ nm}$; rys. 7.2) widzimy dobrze już znane pasmo w próżniowym nadfiolecie, zniekształcone w lokalnych maksimach widma odbicia kryształu BaF₂ [13]. Energia optycznej generacji STE w BaF₂:Tb jest równa około 77500 cm^{-1} (9.6 eV), czyli dokładnie tyle samo, ile w BaF₂:Pr.

¹ Porównaj: rozdział 2.3.2.

² Porównaj: rozdział 2.4.2.



Rys. 7.1.

Widma radioluminescencji kryształów $\text{BaF}_2:\text{Tb}$.

Zdecydowanie bardziej złożone są widma wzbudzenia luminescencji jonów Tb^{3+} (rys. 7.3). O ile różnice pomiędzy temperaturą niską a pokojową, ograniczające się w zasadzie do szerokości i położenia pasm, nie są zaskakujące³, o tyle zupełnie niespodziewany jest odmienny kształt widm odpowiadających różnym długościom fal tego samego przecież rodzaju emisji. Łatwiejsze w interpretacji jest widmo wzbudzenia emisji $\lambda_{\text{emi}} = 382 \text{ nm}$. Składa się ono bowiem z krótkofalowego ($\lambda_{\text{exc}} < 145 \text{ nm}$) pikę charakterystycznego dla wzbudzenia emisji intrakonfiguracyjnej większości jonów ziem rzadkich⁴ oraz położonych bardziej długofalowo pasm absorpcji $\text{Tb}^{3+} 4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$. Minimalna energia przejścia do konfiguracji $4f^7 5d$ wynosi tu 46500 cm^{-1} (215 nm), po raz kolejny mamy więc zgodność z danymi Loha [60] dla $\text{CaF}_2:\text{RE}$ ⁵. Patrząc z kolei na widmo wzbudzenia emisji $\lambda_{\text{emi}} = 547 \text{ nm}$ odnosimy w pierwszej chwili wrażenie, że jego struktura jest zbliżona do poprzedniego, a jedynie przesunięta o kilkanaście nanometrów w kierunku fal dłuższych. Dokładniejsza analiza pozwala natomiast zauważyć naprzemienną korelację pomiędzy lokalnymi maksimami i minimami w obydwu widmach. Świadczy to o występowaniu dwóch konkurencyjnych procesów, do których wrócimy przy omawianiu rys. 7.5, a następnie w rozdziale 7.2.1.

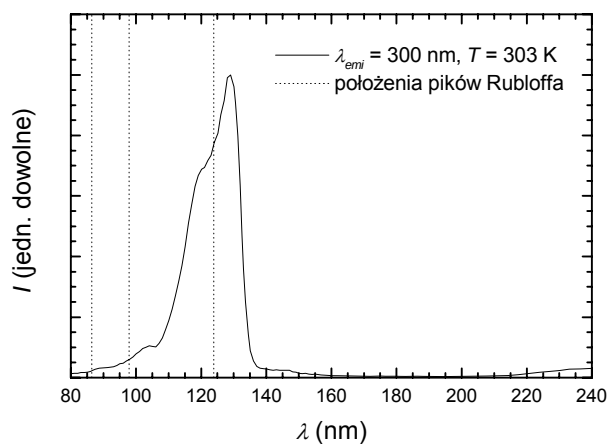
Przejdźmy do widm emisji. Widmo zarejestrowane przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 130 \text{ nm}$ (rys. 7.4) przypomina do pewnego stopnia widmo radioluminescencji (rys. 7.1). Obserwujemy bowiem luminescencję ekscytonową i terbową, przy czym spośród linii emisyjnych jonów Tb^{3+} dominują te bardziej krótkofalowe ($\lambda_{\text{emi}} < 490 \text{ nm}$). Brakuje jedynie emisji CV, a względne natężenie emisji STE jest w fotoluminescencji wyższe. Przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 200 \text{ nm}$ (rys. 7.4) nie ma już emisji ekscytonowej, a w emisji terbowej wzrasta udział linii długofalowych. Zauważmy, że długość fali równa 200 nm została dobrana w taki sposób, żeby nie faworyzować żadnego ze wspomnianych wyżej konkurencyjnych procesów. Ich wyodrębnieniu służy natomiast rys. 7.5. Pokazuje on, że

³ Porównaj: rozdziały 5.1.2 i 6.1.2.

⁴ Porównaj: rozdział 6.1.2.

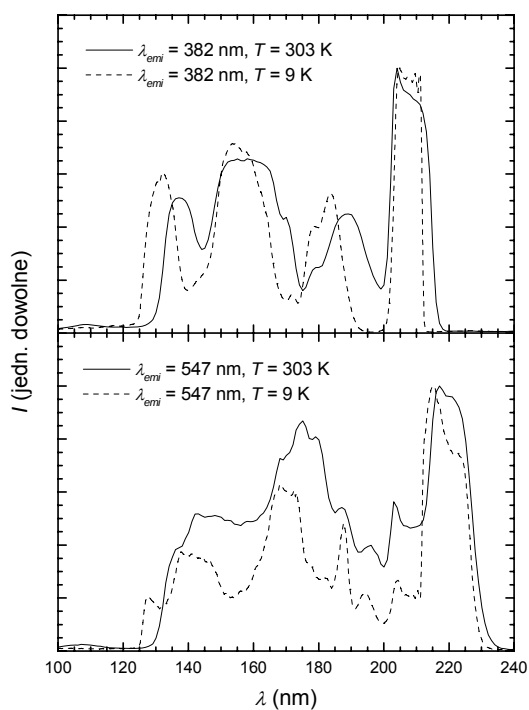
⁵ Porównaj: tabela 2.5.

wzbudzenie $\lambda_{exc} = 210$ nm prowadzi przede wszystkim do krótkofalowej luminescencji jonów Tb^{3+} , podczas gdy wzbudzenie $\lambda_{exc} = 225$ nm do luminescencji długofalowej.



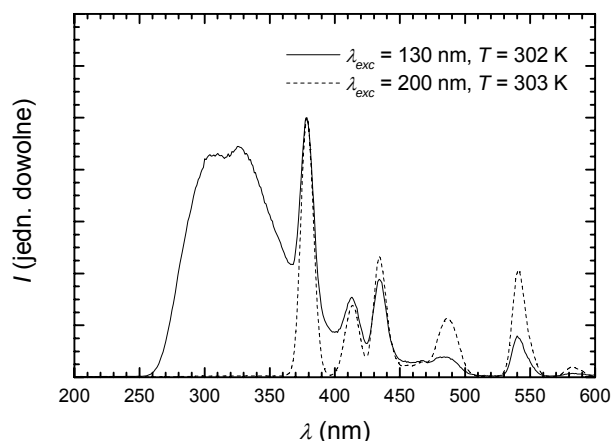
Rys. 7.2.

Widmo wzbudzenia emisji STE w kryształach $BaF_2:Tb$ (próbka: $BaF_2:0.2\%Tb$, BTB).



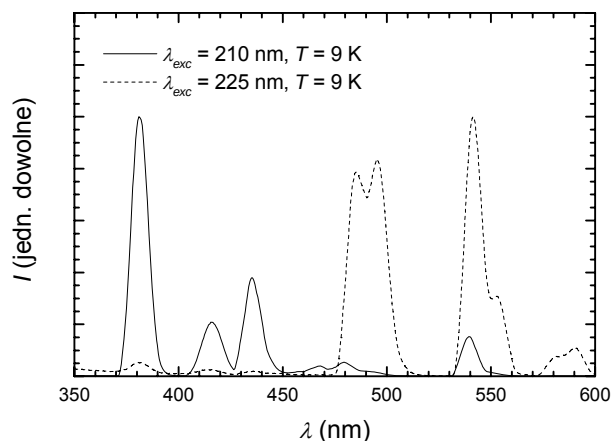
Rys. 7.3.

Widma wzbudzenia emisji $4f^7 5d \rightarrow 4f^8$ jonów Tb^{3+} w kryształach $BaF_2:Tb$ (próbka: $BaF_2:0.2\%Tb$, BTB).



Rys. 7.4.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Tb}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Tb}$, BTB).



Rys. 7.5.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Tb}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Tb}$, BTB).

Spróbujmy teraz zidentyfikować poziomy energetyczne, pomiędzy którymi zachodzą przejścia prowadzące do emisji terbowej. Pomocna jest tu praca Carnalla i współpracowników [158], dotycząca wartości energii poziomów konfiguracji $4f^8$ jonu Tb^{3+} w roztworze HClO_4 . Co prawda w naszym przypadku jony aktywatora są wbudowane w sieć krystaliczną, jednakże wartości podane przez Thomasa i współpracowników [159] dla $\text{LaCl}_3:\text{Tb}$ są w przybliżeniu takie same, a pierwsza z cytowanych prac uwzględnia większą liczbę poziomów. Okazuje się, że wszystkie zaobserwowane przejścia emisyjne następują z poziomów 5D_3 (luminescencja krótkofalowa) lub 5D_4 (luminescencja długofalowa) na poziomy multipletu 7F_1 (tabela 7.1). Są to przejścia intrakonfiguracyjne $4f^8 \rightarrow 4f^8$, a więc nawet przy wzbudzeniu bezpośrednim w pasma absorpcji $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ jonów Tb^{3+} energia zostaje przekazana do poziomów konfiguracji $4f^8$, z których dopiero zachodzi emisja. Straty energii są przy tym duże, gdyż najwyższy z poziomów początkowych biorących udział w emisji, 5D_3 , jest położony około 26300 cm^{-1} ponad poziomem podstawowym 7F_6 , a znane są poziomy konfiguracji $4f^8$ leżące nawet powyżej 40000 cm^{-1} [158], czyli blisko poziomów konfiguracji $4f^7 5d$. Bliskość ta, jak już zresztą wspomniano, jest przyczyną braku emisji $4f^7 5d \rightarrow 4f^8$. Dodajmy jeszcze, że zarejestrowano kilka profili czasowych luminescencji $4f^8 \rightarrow 4f^8$. Zgodnie z oczekiwaniem czasy zaniku przewyższają znacznie powtarzalność impulsu wzbudzającego synchrotronu (192 ns), w związku z czym nie jesteśmy w stanie wyznaczyć ich wartości z zadowalającą dokładnością.

Tabela 7.1.

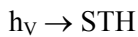
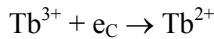
Przyporządkowanie liniom emisyjnym jonów Tb³⁺ w BaF₂:Tb przejść intrakonfiguracyjnych poprzez porównanie obserwowanych długości fal z długościami obliczonymi dla jonów Tb³⁺ w roztworze HClO₄ na podstawie danych Carnalla i współpracowników [158].

λ_{emi} (nm) obserwowana		λ_{emi} (nm) obliczona	poziom energetyczny	
radiolumin.	fotolumin.		początkowy	końcowy
379	378-381	381	$4f^8\ ^5D_3$	$4f^8\ ^7F_6$
414-417	413-415	413	$4f^8\ ^5D_3$	$4f^8\ ^7F_5$
437-441	434-435	435	$4f^8\ ^5D_3$	$4f^8\ ^7F_4$
457	-	455	$4f^8\ ^5D_3$	$4f^8\ ^7F_3$
470	468	469	$4f^8\ ^5D_3$	$4f^8\ ^7F_2$
481	479	480	$4f^8\ ^5D_3$	$4f^8\ ^7F_1$
487-494	485-486	485	$4f^8\ ^5D_3$	$4f^8\ ^7F_0$
	496	488	$4f^8\ ^5D_4$	$4f^8\ ^7F_6$
542	539-541	543	$4f^8\ ^5D_4$	$4f^8\ ^7F_5$
583	582	582	$4f^8\ ^5D_4$	$4f^8\ ^7F_4$

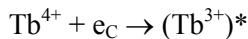
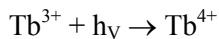
7.2. Dyskusja

7.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej

Kryształ BaF₂:Tb jest pierwszym z badanych przez nas materiałów, w którym nie występuje (przy żadnym wzbudzeniu) luminescencja $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$. Wydaje się zatem, że ustalenie dominującego mechanizmu rekombinacji promienistej jest stosunkowo proste. Wystarczy bowiem zauważyć, że pasma odpowiedzialne za wzbudzenie optyczne emisji $4f^8 \rightarrow 4f^8$ leżą przy krótszych długościach fal niż pasmo emisji STE (transfer STE $\rightarrow$ Tb³⁺ nie ma więc znaczenia), a sama emisja jest wolna. Opierając się na takiej samej argumentacji jak w przypadku luminescencji $4f^2 \rightarrow 4f^2$ jonów Pr³⁺ ⁶, można wówczas wybrać sekwencję II/STH wychwyty nośników ładunku:



Skonfrontujmy jednak powyższy zapis ze wstępem do bieżącego rozdziału. Jon Tb³⁺ posiada o jeden elektron na podpowłoce 4f więcej niż bardzo stabilny jon Gd³⁺, w związku z czym dla uzyskania lepszej stabilności jest skłonny oddać elektron, a nie przyjąć. Jest zatem wątpliwe, żeby wzbudzenie bardzo wydajnej emisji $4f^8 \rightarrow 4f^8$ odbywało się za pośrednictwem niestabilnego (i w ogóle trudnego do uzyskania) stanu ładunkowego 2+ jonów Tb³⁺. Z drugiej strony wysoka stabilność jonów Tb⁴⁺ kieruje naszą uwagę ku sekwencji I:



W przeciwieństwie do kryształów BaF₂:Ce i BaF₂:Pr sekwencja ta nie prowadzi w BaF₂:Tb do szybkiej emisji interkonfiguracyjnej jonów aktywatora, mimo iż widma wzbudzenia (rys. 7.3) wskazują na pośrednictwo poziomów konfiguracji $4f^75d$. Przyczynę widzimy w obecności dodatkowego, końcowego etapu, jakim jest bezpromienisty transfer energii od poziomów konfiguracji $4f^75d$ do bliskich energetycznie poziomów konfiguracji $4f^8$. Kryształ BaF₂:Tb dodajemy więc do grupy materiałów, w których sekwencyjny wychwyt nośników ładunku stanowi podstawowy

⁶ Porównaj: rozdział 6.2.1.

mechanizm rekombinacji promienistej. Nie możemy co prawda wykluczyć transferu $\text{cCV} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, lecz (podobnie jak w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{BaF}_2\text{:Pr}$) jego rola jest raczej niewielka.

Na zakończenie tego rozdziału spójrzmy raz jeszcze na widma radioluminescencji (rys. 7.1) i fotoluminescencji (rys. 7.4-7.5), tym razem pod kątem względnych natężeń poszczególnych linii emisyjnych jonów Tb^{3+} . Przypomnijmy, że przy wzbudzeniu jonizacyjnym i optycznym o wyższej energii góruje luminescencja krótkofalowa ($\lambda_{\text{emi}} < 490 \text{ nm}$), zaś przy optycznym o niższej energii - długofalowa. Niezgoda [160] zaproponował powiązanie tego faktu z umiejscowieniem jonów Tb^{3+} w położeniach o dwóch różnych symetriach: trygonalnej C_{3v} i tetragonalnej C_{4v} ⁷. Dominująca w $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ symetria trygonalna [34] ma odpowiadać za przewagę emisji długofalowej, natomiast symetria tetragonalna ma zapewniać wyższy przekrój czynny na pułapkowanie dziur przez jony aktywatora. W konsekwencji tetragonalne jony Tb^{3+} , choć ich liczba jest niższa niż trygonalnych, wychwytyują dziury jako pierwsze i przy wzbudzeniu jonizacyjnym emisja krótkofalowa jest obecna. Zauważmy, że widma radioluminescencji na rys. 7.1 (znormalizowane do jedności w maksimach, czyli przy $\lambda_{\text{emi}} = 379 \text{ nm}$) wspierają interpretację Niezgody [160]. Widzimy bowiem, że udział emisji długofalowej zwiększa się wraz ze wzrostem koncentracji terbu. Warto wspomnieć, że ten sam efekt zaobserwował także Brixner [161] w kryształach $\text{GdTbO}_4\text{:Tb}$ i $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$.

7.2.2. $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ jako scyntylator

Brak szybkiej luminescencji $4f^7 5d \rightarrow 4f^8$ stawia kryształ $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ na straconej pozycji w poszukiwaniach nowych, uniwersalnych⁸ scyntylatorów. Niektóre właściwości tego materiału są jednak warte uwagi, chociażby z naukowego punktu widzenia. Po pierwsze wkład emisji CV do radioluminescencji jest znacznie wyższy niż w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{BaF}_2\text{:Pr}$. Dzieje się tak dzięki temu, że część jonów Tb^{3+} (te w położeniach o symetrii tetragonalnej) absorbuje dopiero poniżej 215 nm. Po drugie transfer energii od sieci BaF_2 do jonów Tb^{3+} jest bardzo wydajny. Można więc powiedzieć, że bliskość energetyczna poziomów konfiguracji $4f^8$ i $4f^7 5d$ jest nieszczęśliwym zbiegiem okoliczności, skutecznie niwelującym potencjalną karierę kryształu $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ jako nowoczesnego scyntylatora.

⁷ Porównaj: rozdział 2.2.

⁸ Porównaj: rozdział 3.2.2.

8. Rekombinacja promienista w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Er}$

Ostatnim lantanowcem badanym w ramach niniejszej pracy jest erb ${}_{68}\text{Er}$. Jon Er^{3+} posiada w stanie podstawowym jedenaście elektronów na podpowłoce $4f$. Struktura energetyczna w obrębie konfiguracji $4f^{11}$ jest bardzo bogata - prawie trzydzieści poziomów obejmuje zakres energii do ponad 60000 cm^{-1} [43]. Ponieważ minimalna energia przejścia $4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$ jest równa 64200 cm^{-1} [60], po raz drugi trafiamy na problem bliskości energetycznej poziomów dwóch konfiguracji. Przypomnijmy, że w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Tb}$ powoduje ona całkowity brak emisji interkonfiguracyjnej ¹. W materiałach aktywowanych jonami Er^{3+} może być jednak inaczej, czego dowodem są prace Wegha i współpracowników [62,63]. Obserwowali oni w $\text{LiYF}_4:\text{Er}$ zarówno szybką, jak i wolną luminescencję $4f^{10}5d \rightarrow 4f^{11}$, zachodzącą odpowiednio z najniższego poziomu nisko- i wysokospinowego konfiguracji $4f^{10}5d$ ². Przekonajmy się, jakie emisje występują w $\text{BaF}_2:\text{Er}$.

8.1. Wyniki eksperymentalne

8.1.1. Radioluminescencja

W widmach radioluminescencji kryształów $\text{BaF}_2:\text{Er}$ (rys. 8.1) można wyróżnić dwa regiony o zdecydowanie odmiennym charakterze. W przedziale 180-500 nm obecność erbu prawie nie jest widoczna. Zwróćmy przy tym uwagę na brak nie tylko luminescencji jonów Er^{3+} (poza słabymi pasmami w okolicach 400 i 470 nm), lecz i absorpcji, dzięki czemu emisje CV i STE wyglądają tak samo jak w czystym kryształach BaF_2 . Dopiero powyżej 500 nm pojawiają się linie emisyjne, których względny udział w radioluminescencji zwiększa się wraz ze wzrostem koncentracji erbu. Jak wykażemy w następnym rozdziale, jest to luminescencja $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ jonów Er^{3+} (tabela 8.1). W kryształach $\text{BaF}_2:\text{Er}$, podobnie jak w $\text{BaF}_2:\text{Tb}$, wzbudzenie jonizacyjne nie prowadzi zatem do emisji interkonfiguracyjnej $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$.

8.1.2. Fotoluminescencja

Dominujące na rys. 8.2 pasmo odpowiadające za tworzenie samospełniających się ekscytonów widzimy w tej pracy po raz czwarty. Nie jest już niczym nowym jego nieco zdeformowany kształt, będący wynikiem nałożenia na właściwe widmo wzbudzenia maksimum z widma odbicia kryształu BaF_2 [13]. Maksimum w 128 nm określa energię optycznej generacji STE w $\text{BaF}_2:\text{Er}$ na około 78100 cm^{-1} (9.7 eV). Możemy więc stwierdzić, że pod tym względem różnice pomiędzy kryształami BaF_2 aktywowanymi jonami Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} i Er^{3+} są zanedbywalnie małe. Co prawda w bieżącym widmie pojawiają się trzy słabe pasma powyżej 140 nm, jednak są one wynikiem nałożenia się emisji erbowej na ekscytonową i pochodzą od tej pierwszej ³.

Widmo wzbudzenia zaobserwowanej w radioluminescencji w okolicy 550 nm wydajnej emisji erbowej przedstawia górne okienko rys. 8.3. W oparciu o wyniki, jakie uzyskali Yang i DeLuca [152] dla kryształów LaF_3 , YF_3 , LuF_3 i LiYF_4 aktywowanych jonami Nd^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} , a także o własne dane dotyczące kryształu $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ ⁴, można by oczekiwać pojedynczego pasma o maksimum w zakresie 130-140 nm. Jest ono rzeczywiście obecne (136 nm), lecz towarzyszą mu dwa dodatkowe

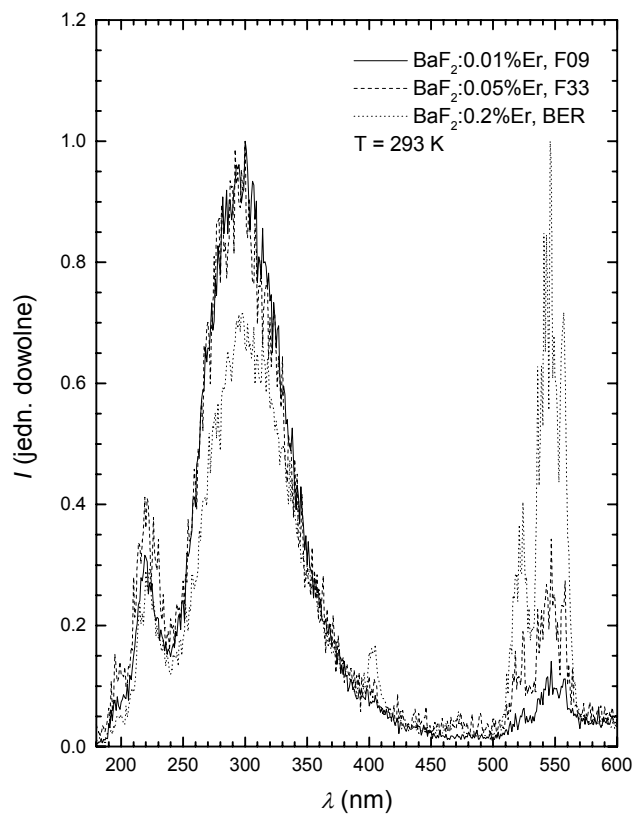
¹ Porównaj: rozdział 7.1.

² Porównaj: rozdział 2.3.2.

³ Jedno z pasm emisji jonów Er^{3+} posiada maksimum w okolicy 290 nm (patrz: rys. 8.5).

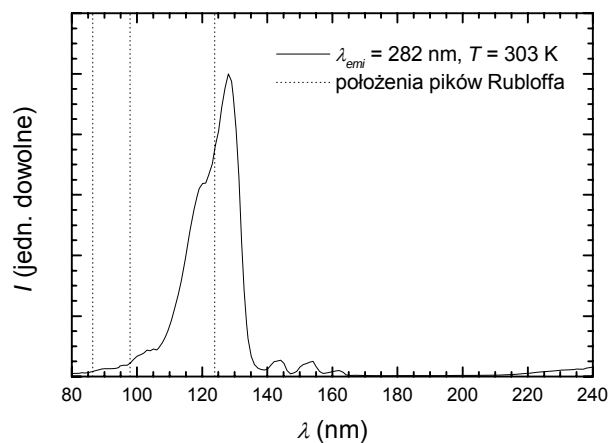
⁴ Porównaj: rozdział 6.1.2.

silne pasma o maksimach w 148 i 159 nm, zasługujące na dokładniejszą analizę. Wymaga ona naruszenia przyjętego przy poprzednich materiałach porządku (najpierw widma wzbudzenia, potem widma emisji), a mianowicie przejdziemy teraz do widm emisji, a do widm wzbudzenia powrócimy później



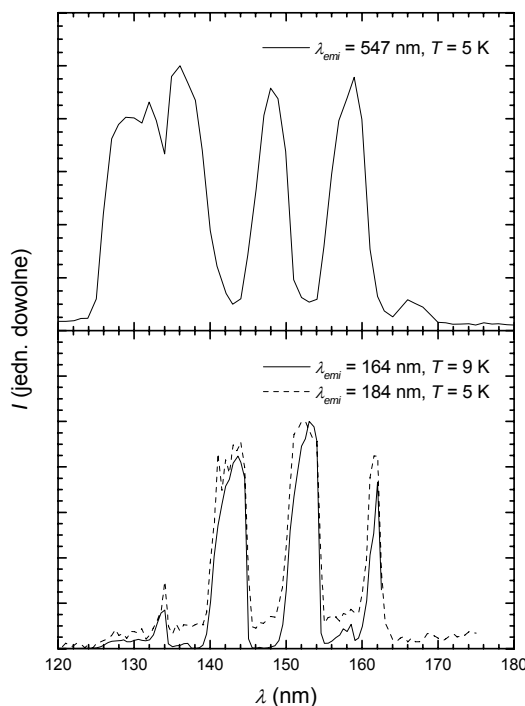
Rys. 8.1.

Widma radioluminescencji kryształów $BaF_2:Er$.



Rys. 8.2.

Widmo wzbudzenia emisji STE w kryształach $BaF_2:Er$ (próbka: $BaF_2:0.2\%Er$, BER).



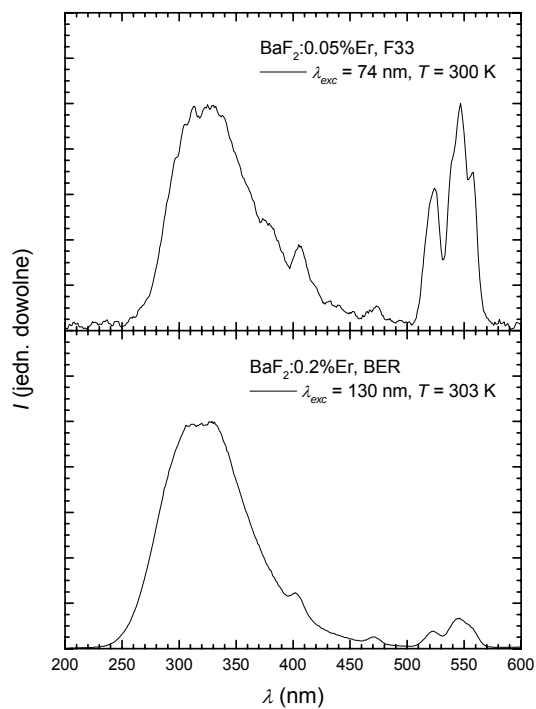
Rys. 8.3.

Widma wzbudzenia emisji $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ jonów Er^{3+} w kryształach $\text{BaF}_2\text{:Er}$ (próbka: $\text{BaF}_2\text{:0.2\%Er}$, BER).

Rys. 8.4 prezentuje dwa widma fotoluminescencji, w których występuje zarówno emisja ekscytonowa, jak i erbowa. W zasadzie gdyby nie inne parametry układu pomiarowego, przypominałyby one do złudzenia widma radioluminescencji z rys. 8.1. Przypomnijmy, że również w kryształach $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{BaF}_2\text{:Pr}$ krótkofalowe wzbudzenie optyczne (tutaj $\lambda_{\text{exc}} = 74 \text{ nm}$) dobrze odwzorowuje wzbudzenie jonizacyjne. Udział luminescencji jonów Er^{3+} przy charakterystycznym dla emisji STE wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 130 \text{ nm}$ jest natomiast związany z bliskością omówionego wyżej pasma o maksimum w 136 nm .

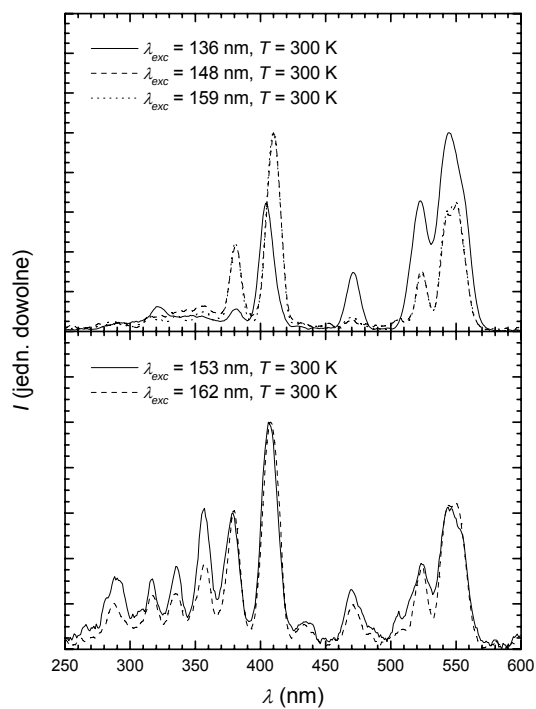
Przed analizą kolejnych widm zwróćmy uwagę na naprzemienną korelację pomiędzy maksimami i minimami w widmach wzbudzenia przedstawionych na rys. 8.2 i w górnym okienku rys. 8.3. Dzięki jej dostrzeżeniu zarejestrowano serię widm emisji przy dość subtelnie dobranych wzbudzeniach z zakresu $136\text{--}162 \text{ nm}$, aby jak najdokładniej rozseparować konkurencyjne mechanizmy wzbudzenia. Górne okienko rys. 8.5 zawiera widma wzbudzone w maksima, a dolne w minima widma wzbudzenia długofalowej emisji erbowej. W górnym, zgodnie z oczekiwaniem, widzimy przede wszystkim linie emisji erbowej znane z radioluminescencji ($\sim 405, 470, 525$ i 550 nm), a także dwie linie bardziej krótkofalowe (~ 320 i 380 nm), nie przesłonięte już przez luminescencję ekscytonową. Dolne okienko ujawnia natomiast nowe linie emisyjne jonów Er^{3+} o maksimach w około $290, 335, 355, 435$ i 505 nm ⁵. Co więcej, okazuje się, że pierwsza grupa linii obejmuje przede wszystkim światło widzialne i niewielki zakres bliskiego nadfioletu, zaś druga sięga w próżniowy nadfiolet (rys. 8.6). Najkrótsza, a zarazem bardzo silna linia posiada maksimum w 164 nm , kolejne natomiast w $177, 184, 197, 207, 221$ i 240 nm (i dalej jak wymieniono wyżej).

⁵ Niektóre linie występują we wszystkich widmach. Jak wykażemy pod koniec bieżącego rozdziału, przyczyną jest przypadkowa zbieżność długości fal linii emisyjnych z obydwu grup.



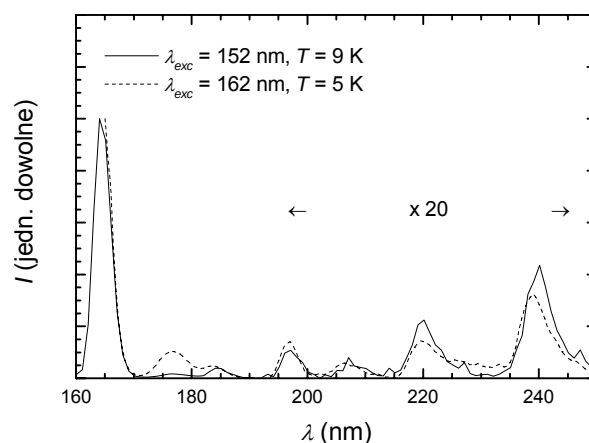
Rys. 8.4.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Er}$ (próbki: $\text{BaF}_2:0.05\%\text{Er}$, F33, $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Er}$, BER).



Rys. 8.5.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2:\text{Er}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\% \text{ Er}$, BER).



Rys. 8.6.

Widma fotoluminescencji kryształu $\text{BaF}_2\text{:Er}$ (próbka: $\text{BaF}_2\text{:0.2\% Er}$, BER).

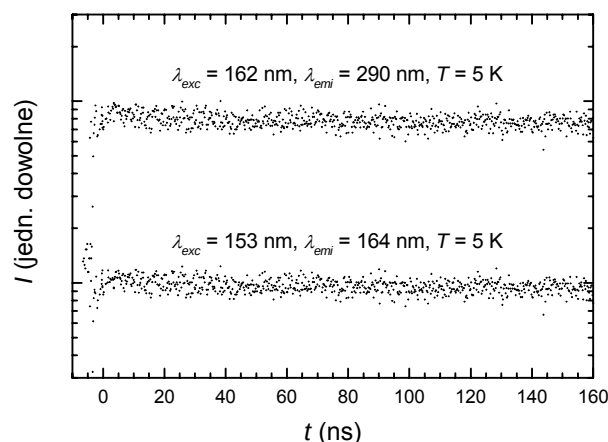
Poznawszy krótkofalową luminescencję jonów Er^{3+} , popatrzmy na jej widma wzbudzenia. Są one zamieszczone w dolnym okienku rys. 8.3, dzięki czemu wspomnianą już naprzemienną korelację maksimów i minimów w widmach wzbudzenia obydwu grup linii możemy zobaczyć w pełnej okazałości. Wiemy, że pasmo o maksimum w 136 nm odpowiada za wzbudzenie długofalowej emisji $4f^n \rightarrow 4f^n$ jonów ziem rzadkich, któremu towarzyszą straty energii na relaksację sieci zachodzącą za pośrednictwem samospełniających dziur [152]. Znamy też minimalną energię przejścia do konfiguracji $4f^{10}5d$, równą 64200 cm^{-1} [60]. Zauważmy, że w przeliczeniu na długość fali otrzymujemy wartość 156 nm, czyli znajdujemy się na długofalowym zbocz pasma o maksimum w 153 nm. Na tej podstawie pasmo to, wraz z sąsiednim (143 nm), przypisujemy absorpcji $4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$. Zakładamy też, że obserwujemy rzeczywisty kształt tych dwóch pasm, powodujący zarazem sztuczne wcięcia w widmie wzbudzenia długofalowej emisji jonów Er^{3+} . Wydaje się bowiem mało prawdopodobne, żeby istniały jakieś nieznane dotąd mechanizmy wzbudzenia prowadzące do tej samej emisji, lecz posiadające autonomiczne pasma (148 i 159 nm).

Do tej pory o emisji erbowej wypowiadaliśmy się w sposób bardzo ogólny, nie identyfikując nawet rodzaju przejść. Było to działanie celowe, spowodowane pewnymi kontrowersjami, którymi się teraz zajmujemy. Otóż o ile związek pierwszej grupy linii ($\lambda_{emi} \geq 315 \text{ nm}$) z przejściami intrakonfiguracyjnymi $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ nie budzi wątpliwości, o tyle dla drugiej grupy ($\lambda_{emi} \geq 164 \text{ nm}$) warto rozważyć dwie rozbieżne interpretacje. Podstawą jednej z nich są wspomniane wcześniej publikacje Wegha i współpracowników [62,63], dotyczące szybkości luminescencji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ jonów cięższych lantanowców ⁶. Przypomnijmy, że (w przypadku jonu Er^{3+}) oprócz niskospinowych (LS) poziomów energetycznych konfiguracji $4f^{10}5d$ istnieją też poziomy wysokospinowe (HS). Co najważniejsze, najniższy poziom konfiguracji $4f^{10}5d$ jest wysokospinowy, a $4f^{11}$ - niskospinowy. Przejścia emisyjne $4f^{10}5d \text{ HS} \rightarrow 4f^{11}$ łamią regułę wyboru $\Delta S = 0$, a zatem (w przeciwieństwie do przejść $4f^{10}5d \text{ LS} \rightarrow 4f^{11}$) nie mogą być szybkie. Wagh ze współpracownikami [62,63] obserwował w kryształach $\text{LiYF}_4\text{:Er}$ obydwa rodzaje emisji: kilkunanosekundową spinowo dozwoloną i mikrosekundową spinowo wzbronioną. Zauważył też słabe pasmo przesunięte w kierunku dłuższych fal względem dominującego pasma absorpcji $4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$ i przypisał je przejściom absorpcyjnym do wysokospinowych poziomów konfiguracji $4f^{10}5d$. Właściwości kryształu $\text{BaF}_2\text{:Er}$ nie są jednak takie same. Przede wszystkim, jak wykazują zarejestrowane profile czasowe (rys. 8.7), wszystkie linie emisyjne jonów Er^{3+} charakteryzują się długimi czasami zaniku, wyraźnie przewyższającymi powtarzalność impulsu wzbudzającego synchrotronu (192 ns). W widmach wzbudzenia (dolne okienko rys. 8.3) po długofalowej stronie pasm absorpcji $4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$ pojawiają się natomiast aż dwa dodatkowe pasma (159 i 161 nm). Zakładając, że jedno z tych pasm wyznacza położenie wysokospinowych poziomów konfiguracji $4f^{10}5d$, oraz korzystając z danych literaturowych odnośnie

⁶ Porównaj: rozdział 2.3.2.

rozkładu poziomów energetycznych konfiguracji $4f^{11}$ [39,42,45], potrafimy obliczyć oczekiwane długości fal emisji $4f^{10}5d \text{ HS} \rightarrow 4f^{11}$. Okazuje się, że przy uwzględnieniu pasma o maksimum w 161 nm wyniki obliczeń są dość dobrze zgodne z eksperymentem. Możemy więc przyjąć, że za krótkofalową luminescencję jonów Er^{3+} odpowiadają przejścia z najniższego wysokospinowego poziomu konfiguracji $4f^{10}5d$ do wybranych poziomów konfiguracji $4f^{11}$, poprzedzone (w przypadku wzbudzenia $4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d \text{ LS}$) bezpromienistą relaksacją $4f^{10}5d \text{ LS} \rightarrow 4f^{10}5d \text{ HS}$.

Powyższe wyjaśnienie zostało przedstawione w raporcie [162], jednakże wtedy nie była jeszcze znana pozwalająca na odmienną interpretację praca Wegha i współpracowników [43]. Zaprezentowane w niej uzupełnienie diagramu Dieke'a wskazuje na istnienie powyżej 60000 cm^{-1} należącego do konfiguracji $4f^{11}$ poziomu energetycznego $^2F_{5/2}$, z którego mogą zachodzić przejścia emisyjne. Przypuśćmy, że poziom ten jest położony poniżej wysokospinowych poziomów konfiguracji $4f^{10}5d$. Mamy wówczas do czynienia, podobnie jak w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Tb}$, z bezpromienistym transferem energii od poziomów konfiguracji $4f^{n-1}5d$ do bliskich energetycznie poziomów konfiguracji $4f^n$, a następnie z emisją intrakonfiguracyjną. Należy wspomnieć, że Becker z współpracownikami [163], nie znając uzupełnienia diagramu Dieke'a [43], szukał przyczyny braku szybkiej luminescencji jonów Er^{3+} w $\text{SrF}_2:\text{Er}$ właśnie w prawdopodobnej bliskości energetycznej poziomów konfiguracji $4f^{11}$ i $4f^{10}5d$. Zauważmy, że bieżące podejście wyjaśnia obecność w widmach wzbudzenia pasm o maksimach w 159 i 161 nm: pierwsze odpowiada przejściom absorpcyjnym do wysokospinowych poziomów konfiguracji $4f^{10}5d$, a drugie do poziomu $^2F_{5/2}$ konfiguracji $4f^{11}$. Co więcej, w zakresie $40000\text{--}70000 \text{ cm}^{-1}$ znajdują się jeszcze dwa poziomy konfiguracji $4f^{11}$, z których może zachodzić emisja: $^2F_{7/2}$ i $^4D_{1/2}$ (o energiach równych odpowiednio 54600 i 47300 cm^{-1} [43]). Uwzględniając je (wraz z $^2F_{5/2}$) w obliczeniach oczekiwanych długości fal krótkofalowej luminescencji $\text{Er}^{3+} 4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$, jesteśmy w stanie przyporządkować konkretne przejścia wszystkim liniom emisyjnym z drugiej grupy, co stanowi dodatkowy argument wspierający omawianą interpretację.



Rys. 8.7.

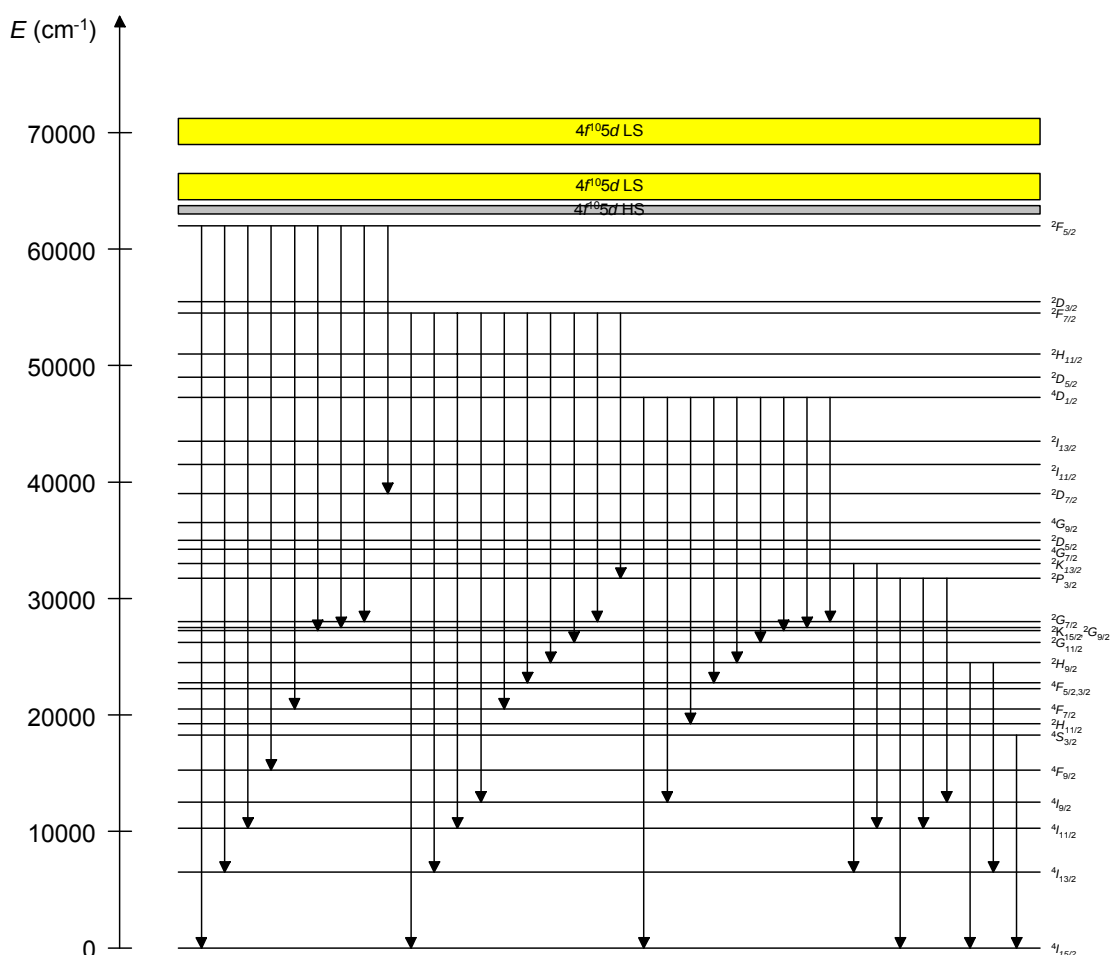
Wybrane profile czasowe krótkofalowej emisji jonów Er^{3+} w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Er}$ (próbka: $\text{BaF}_2:0.2\%\text{Er}$, BER).

Aby uporządkować obraz luminescencji jonów Er^{3+} w kryształach $\text{BaF}_2:\text{Er}$, przyjrzyjmy się tabeli 8.1. Identyfikuje ona poziomy energetyczne, pomiędzy którymi zachodzą przejścia prowadzące do obydwu grup linii emisyjnych (dla linii krótkofalowych wybrano drugą z interpretacji). Ilustracją do tabeli 8.1 jest rys. 8.8. Wartości energii poszczególnych poziomów zaczerpnięto z prac Pollacka [45] i Wegha ze współpracownikami [43], natomiast dla poziomu $^2F_{5/2}$ przyjęto wartość 62000 cm^{-1} (161 nm). Ze względu na bardzo dużą liczbę poziomów jako potencjalne poziomy początkowe uwzględniono jedynie te, które na diagramie Dieke'a i jego uzupełnieniu [39,42,43] są oznaczone

kropką jako emitujące ⁷. Dla przejrzystości obserwowane i obliczone długości fal przejść emisyjnych zachodzących z poziomów $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ i $^4D_{1/2}$ są wyróżnione kursywą. Najważniejszym wnioskiem płynącym z tabeli 8.1 jest wyraźne rozdzielenie dwóch grup linii emisyjnych jonów Er^{3+} , a mianowicie:

- pierwsza grupa ($\lambda_{\text{emi}} \geq 315$ nm; rys. 8.1, 8.4 i górne okienko rys. 8.5), występująca przy wzbudzeniu optycznym charakterystycznym dla przejść $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ (górne okienko rys. 8.3) oraz jonizacyjnym, angażuje jedynie poziomy konfiguracji $4f^{11}$ o energiach poniżej 34000 cm^{-1} ;
- druga grupa ($\lambda_{\text{emi}} \geq 164$ nm; dolne okienko rys. 8.5 i rys. 8.6), występująca przy wzbudzeniu optycznym w pasma absorpcji $4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$ oraz bezpośrednio do poziomu $^2F_{5/2}$ (dolne okienko rys. 8.3), pochodzi od przejść zachodzących z trzech najwyższych poziomów emitujących: $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ i $^4D_{1/2}$.

Należy dodać, że przy niektórych długościach fal (315, 378, 407, 439, 471, 522 nm) pojawiają się jednocześnie linie z obydwu grup. Nie jest to sprzeczne z powyższym podziałem, z wyjątkiem $\lambda_{\text{emi}} = 439$ nm, gdzie przejście $^2K_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ z grupy pierwszej daje wkład do emisji z drugiej. Nie ma jednak pewności, czy w ogóle obserwujemy to przejście, gdyż w zakresie 435-439 nm oczekujemy jeszcze trzech przejść zaliczanych właśnie do drugiej grupy. Podsumowując, wykonane przyporządkowania przemawiają za interpretacją luminescencji jonów Er^{3+} wyłącznie poprzez przejścia intrakonfiguracyjne $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$.



Rys. 8.8.

Przybliżona struktura energetyczna jonu Er^{3+} i przejścia zaobserwowane w $\text{BaF}_2:\text{Er}$.

⁷ Porównaj: rys. 2.5 i 2.6.

Tabela 8.1.

Przyporządkowanie liniom emisyjnym jonów Er³⁺ w BaF₂:Er przejść intrakonfiguracyjnych poprzez porównanie obserwowanych długości fal z długościami obliczonymi na podstawie danych Pollacka [45] (CaF₂:Er), Dieke'a [39,42] (LaCl₃:Er), Wegha i współpracowników [43] (LiYF₄:Er) oraz własnych (BaF₂:Er).

λ_{emi} (nm) obserwowana		λ_{emi} (nm) obliczona	poziom energetyczny	
radiolumin.	fotolumin.		początkowy	końcowy
-	164	161	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}4I_{15/2}$
-	176-178	180	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}4I_{13/2}$
-	184	183	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}4I_{15/2}$
-	197	193	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}4I_{11/2}$
-	207	203	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}4F_{9/2}$
		208	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}4I_{13/2}$
		211	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}4I_{15/2}$
-	220-222	225	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}4I_{11/2}$
-	239-242	238	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}4I_{9/2}$
		241	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}4F_{7/2}$
-	287-293	288	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}4I_{9/2}$
		289	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}2G_{9/2}$
		291	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}2K_{15/2}$
		293	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}4F_{7/2}$
-	315-322	314	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}4F_{3/2}$
		316	$4f^{11}2P_{3/2}$	$4f^{11}4I_{15/2}$
-	335-337	333	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}2H_{9/2}$
-	354-357	352	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}2G_{11/2}$
		355	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}2H_{11/2}$
		359	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}4G_{7/2}$
-	378-383	378	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}2G_{7/2}$
		378	$4f^{11}2K_{13/2}$	$4f^{11}4I_{13/2}$
404	403-414	407	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}4F_{3/2}$
		407	$4f^{11}2H_{9/2}$	$4f^{11}4I_{15/2}$
-	430-440	435	$4f^{11}2F_{5/2}$	$4f^{11}2D_{7/2}$
		437	$4f^{11}2F_{7/2}$	$4f^{11}2P_{3/2}$
		439	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}2H_{9/2}$
		439	$4f^{11}2K_{13/2}$	$4f^{11}4I_{11/2}$
471	469-472	465	$4f^{11}2P_{3/2}$	$4f^{11}4I_{11/2}$
		475	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}2G_{11/2}$
-	504-507	502	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}2G_{9/2}$
		506	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}2K_{15/2}$
524	523-524	521	$4f^{11}4D_{1/2}$	$4f^{11}2G_{7/2}$
		523	$4f^{11}2P_{3/2}$	$4f^{11}4I_{9/2}$
547	544-552	547	$4f^{11}4S_{3/2}$	$4f^{11}4I_{15/2}$
557		557	$4f^{11}2H_{9/2}$	$4f^{11}4I_{13/2}$

8.2. Dyskusja

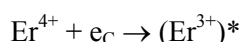
8.2.1. Mechanizm rekombinacji promienistej

W rozdziale 8.1.2. przedstawiliśmy dwie możliwe interpretacje krótkofalowej luminescencji jonów Er^{3+} , skłaniając się wyraźnie ku drugiej z nich, a mianowicie tej zakładającej brak interkonfiguracyjnych przejść emisyjnych $4f^{10}5d \rightarrow 4f^{11}$. Zauważmy, że w świetle tej interpretacji kryształ $\text{BaF}_2:\text{Er}$ staje się w pewnym stopniu podobny do $\text{BaF}_2:\text{Tb}$. W obydwu materiałach pomimo bezpośredniego wzbudzenia w pasma absorpcji $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ obserwujemy wyłącznie emisję intrakonfiguracyjną $4f^n \rightarrow 4f^n$, poprzedzoną bezpromienistą relaksacją od poziomów konfiguracji $4f^{n-1}5d$ do bliskich energetycznie poziomów konfiguracji $4f^n$. Taki sam skutek daje zresztą wzbudzenie jonizacyjne. Na tym jednak kończą się podobieństwa, a zaczynają różnice. Przede wszystkim w $\text{BaF}_2:\text{Tb}$ zidentyfikowane przez nas przejścia $4f^8 \rightarrow 4f^8$ są obecne zarówno w foto-, jak i radioluminescencji. Tymczasem w $\text{BaF}_2:\text{Er}$ występuje grupa linii emisyjnych $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$, których przy wzbudzeniu jonizacyjnym nie widać. Poza tym $\text{BaF}_2:\text{Er}$ jest pierwszym z badanych kryształów, w którym pasma w widmach wzbudzenia emisji jonów aktywatora leżą wyłącznie w próżniowym nadfiolecie. Popatrzmy na wymienione różnice od strony transferu energii sieć-jon.

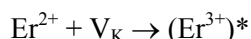
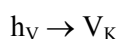
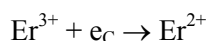
Zacznijmy od tego, że wysokiej energii potrzebnej do wzbudzenia emisji jonów Er^{3+} nie jest w stanie dostarczyć ani transfer $\text{STE} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, ani też $\text{cCV} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Możemy się zatem ograniczyć do dwóch sekwencji wychwytu nośników ładunku i spróbować ocenić, która z nich odgrywa wiodącą rolę w $\text{BaF}_2:\text{Er}$. Pomocne będą przy tym wyniki i wnioski sformułowane wcześniej dla kryształów $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ i $\text{BaF}_2:\text{Tb}$. Przypomnijmy, że:

- w $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ do szybkiej emisji $4f5d \rightarrow 4f^2$ prowadzi sekwencja I, zaś do wolnej emisji $4f^2 \rightarrow 4f^2$ sekwencja II/ V_K ;
- w $\text{BaF}_2:\text{Tb}$ wynikiem sekwencji I nie jest co prawda szybka emisja $4f^75d \rightarrow 4f^8$, a wolna emisja $4f^8 \rightarrow 4f^8$, jednakże energia jest przekazywana do wyższych poziomów konfiguracji $4f^8$ za pośrednictwem poziomów konfiguracji $4f^75d$ i zapewne gdyby nie wzajemna bliskość jednych i drugich, obserwowalibyśmy emisję $4f^75d \rightarrow 4f^8$; sekwencja II nie ma prawdopodobnie znaczenia w tym materiale.

Mając na uwadze omówione wyżej podobieństwo kryształów $\text{BaF}_2:\text{Tb}$ i $\text{BaF}_2:\text{Er}$ zauważmy, że gdyby transfer energii od sieci BaF_2 do jonów Er^{3+} przebiegał zgodnie z sekwencją I:



krótkofalowa luminescencja $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ powinna być widoczna przy wzbudzeniu jonizacyjnym, a tak nie jest. Podaje to w wątpliwość jakąkolwiek rolę sekwencji I w rekombinacji promienistej w $\text{BaF}_2:\text{Er}$. Obecność w radioluminescencji linii długofalowych świadczy natomiast o znacznych stratach energii wzbudzenia, co (tak jak w $\text{BaF}_2:\text{Pr}$ ⁸) kieruje naszą uwagę na sekwencję II/STH. Chociaż systematyczne badania profili czasowych, które pomogłyby zidentyfikować formę samospułakowanych dziur, nie są możliwe przy braku szybkiej emisji, przyjmujemy, że również w $\text{BaF}_2:\text{Er}$ mamy do czynienia z centrami V_K . Przebieg transferu jest zatem następujący:



⁸ Porównaj: rozdział 6.2.1.

8.2.2. $\text{BaF}_2:\text{Er}$ jako scyntylator

Spośród czterech zaprezentowanych materiałów $\text{BaF}_2:\text{Er}$ wypada zdecydowanie najgorzej. W miarę wydajna radioluminescencja jonów Er^{3+} występuje dopiero powyżej 500 nm, czego przyczyną jest nie tylko bliskość energetyczna poziomów konfiguracji $4f^{11}$ i $4f^{10}5d$, lecz także brak znaczenia sekwencji I wychwyty nośników ładunku. To drugie jest zresztą sporym zaskoczeniem, gdyż w pozostałych badanych kryształach sekwencja ta charakteryzuje się wysoką wydajnością. Jedynym polem, na którym $\text{BaF}_2:\text{Er}$ wyprzedza konkurencję, jest wkład emisji CV do radioluminescencji. Nie daje to jednak powodu do zadowolenia, ponieważ pod tym względem i tak góruje czysty BaF_2 . Jest przecież oczywiste, że w przypadku, gdy wprowadzając aktywator niczego się nie zyskuje, należy po prostu używać kryształu czystego.

Zakończenie

W ostatnich zdaniach niniejszej pracy spróbujemy podsumować uzyskane rezultaty. Rozważymy przy tym dwa aspekty: aplikacyjny i poznawczy. Pierwszy z nich wywołuje w nas wrażenie pewnego niedosytu. Żaden z badanych materiałów nie okazał się bowiem na tyle lepszy od pierwowzoru, czystego kryształu BaF_2 , żeby można było liczyć na szerokie zastosowania komercyjne. Przyczyn niepowodzenia jest kilka. Wymieńmy tu przede wszystkim:

- samopułapkowanie dziur powodujące spowolnienie luminescencji jonów aktywatora (kryształy $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{BaF}_2\text{:Pr}$);
- absorpcję jonów aktywatora stanowiącą przeszkodę dla emisji CV (kryształy $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, $\text{BaF}_2\text{:Pr}$);
- bliskość energetyczną poziomów konfiguracji $4f^n$ i $4f^{n-1}5d$ prowadzącą do wolnej luminescencji $4f^n \rightarrow 4f^n$ zamiast szybkiej $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ (kryształy $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ i $\text{BaF}_2\text{:Er}$).

Wiele powodów do zadowolenia znajdujemy natomiast na płaszczyźnie poznawczej pracy. Do najważniejszych osiągnięć należy zaliczyć:

- wskazanie sekwencyjnego wychwytu nośników ładunku jako dominującego mechanizmu transferu energii we wszystkich badanych materiałach;
- wyjaśnienie spowolnienia emisji jonów Ce^{3+} i Pr^{3+} w oparciu o pionierski model pułapkowy scyntylatora;
- oszacowanie promienistego czasu życia jonów Ce^{3+} w kryształce $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ na około 20 ns.

Warto podkreślić, że dokonania te (częściowo już opublikowane w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu [72,76,85]) powodują radykalną zmianę spojrzenia na badane materiały w porównaniu z dotychczasowymi danymi literaturowymi. Przypomnijmy, że do tej pory:

- przyznawano dominujące znaczenie w radioluminescencji kryształu $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ transferowi energii od ekscytonów STE i centrów CV do jonów Ce^{3+} [112];
- nie wierzono we wpływ defektów radiacyjnych na kinetykę radioluminescencji: „(...) *in the case of scintillators, radiation effects are first observed in the optical transmission properties of the materials, and not in the scintillation process itself: an apparent decrease in the scintillation yield is likely due to increased self-absorption of the scintillation photons (...)*” [164];
- jako promienisty czas życia jonów Ce^{3+} w $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ przyjmowano wartość 27 ± 3 ns [112].

Pozostałe wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy nie są już tak rewolucyjne, niemniej jednak stanowią ważne uzupełnienie stanu wiedzy na temat kryształów $\text{BaF}_2\text{:RE}$. Mamy tu na myśli pomiary i analizę termoluminescencji powyżej temperatury pokojowej (BaF_2 i $\text{BaF}_2\text{:Ce}$), obserwację różnych emisji w zależności od symetrii w otoczeniu jonu aktywatora ($\text{BaF}_2\text{:Tb}$) oraz stwierdzenie położenia poziomu $^2F_{5/2}$ konfiguracji $4f^{11}$ poniżej poziomów konfiguracji $4f^{10}5d$ ($\text{BaF}_2\text{:Er}$).

Chociaż obraz badanych materiałów jest już w dużej mierze kompletny (tabela Z.1), planowane są dalsze eksperymenty. Istotnym czynnikiem jest aktualna rozbudowa laboratorium Zespołu Optoelektroniki Ciała Stałego, dzięki której w najbliższym czasie będą możliwe pomiary:

- radioluminescencji w funkcji temperatury (od ciekłego helu do pokojowej);
- termoluminescencji poniżej temperatury pokojowej (ze zdecydowanie wyższą dokładnością niż w HASYLAB);
- wydajności scyntylacji w funkcji temperatury.

Nowe programy badań nie będą zresztą ograniczone do poznanych wcześniej materiałów. Nadzieję budzą bowiem niektóre z pozostałych jonów ziem rzadkich, a także inne sieci krystaliczne. Pewna liczba próbek jest już w dyspozycji naszej grupy (m.in. $\text{BaF}_2\text{:Nd}$, $\text{BaF}_2\text{:Sm}$, $\text{BaF}_2\text{:Tm}$, $\text{YAlO}_3\text{:Ce,Co}$, $\text{YAlO}_3\text{:Pr}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Pr}$, SrS:Ce), inne będą wkrótce hodowane we współpracujących z nią ośrodkach. Przyszłość Zespołu Optoelektroniki Ciała Stałego wygląda zatem całkiem obiecująco...

Tabela Z.1.

Porównanie najważniejszych właściwości kryształów $\text{BaF}_2\text{:Ce}$, $\text{BaF}_2\text{:Pr}$, $\text{BaF}_2\text{:Tb}$ i $\text{BaF}_2\text{:Er}$.

kryształ		$\text{BaF}_2\text{:Ce}$	$\text{BaF}_2\text{:Pr}$	$\text{BaF}_2\text{:Tb}$	$\text{BaF}_2\text{:Er}$
emisje widoczne w radioluminescencji ($\text{BaF}_2\text{:0.2\%RE}$)	dominujące	$5d \rightarrow 4f$	STE, $4f5d \rightarrow 4f^2$	$4f^8 \rightarrow 4f^8$	STE
	drugorzędne	STE	$4f^2 \rightarrow 4f^2$	STE, CV	CV, $4f^8 \rightarrow 4f^8$
	śladowe	CV	CV	-	-
promienisty czas życia dla emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ (ns)		20.23	21.77	-	-
efektywny czas zaniku emisji $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ w temperaturze pokojowej przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 75\text{-}80$ nm (ns)		> 50	> 50	-	-
mechanizmy transferu energii	podstawowe	sekw. I, sekw. II/ V_K	sekw. I, sekw. II/ V_K	sekw. I	sekw. II/ V_K
	wspomagające	cCV $\rightarrow \text{Ce}^{3+}$, STE $\rightarrow \text{Ce}^{3+}$	cCV $\rightarrow \text{Pr}^{3+}$	cCV $\rightarrow \text{Tb}^{3+}$	-
dodatkowe zjawiska interesujące z fizycznego punktu widzenia		pułapkowani e promienio- wania		bliskość energetyczna poziomów konfiguracji $4f^n$ i $4f^{n-1}5d$ różne emisje w zależności od symetrii	

Uzupełnienie

Poniższe tabele przedstawiają omówione w rozdziałach 5.1.3, 5.2.2, 6.1.3 i 6.2.2 wyniki dopasowań do profili czasowych fotoluminescencji kryształów $\text{BaF}_2\text{:Ce}$ i $\text{BaF}_2\text{:Pr}$. Wartości podkreślone ustalono wcześniej i traktowano w procedurze dopasowującej jako stałe (t_0 - odczytane ze zbiorów danych, τ_1 w dopasowaniach dwuwykładniczych - wyznaczone na podstawie wyników dopasowań jednowykładniczych). Na wartości pozostałych parametrów więzów nie nakładano.

U.1. Próbką $\text{BaF}_2\text{:0.2\%Ce}$, BCE

U.1.1. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem

Tabela U.1.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{\text{emi}} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{\text{exc}} = 60 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	24.7	52.0	98.0	150.0	199.7	220.6	240.0	258.4	280.7
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-1.619</u>	<u>-1.511</u>	<u>-1.619</u>	<u>-1.511</u>	<u>-1.511</u>	<u>-1.296</u>	<u>-1.403</u>	<u>-1.511</u>	<u>-1.619</u>
I_0	0.170	0.166	0.224	0.167	0.326	0.346	0.316	0.297	0.291
A_1	0.746	0.727	0.751	0.881	0.675	0.605	0.621	0.643	0.677
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<i>18.87</i>	<i>19.30</i>	<i>20.33</i>	<i>23.33</i>	<i>25.14</i>	<i>26.67</i>	<i>28.13</i>	<i>32.72</i>	<i>34.89</i>
A_2	0.899	0.874	0.944	1.007	0.795	0.592	0.682	0.762	0.807
$\tau_g \text{ (ns)}$	<i>0.467</i>	<i>0.359</i>	<i>0.460</i>	<i>0.730</i>	<i>0.710</i>	<i>0.519</i>	<i>0.510</i>	<i>0.570</i>	<i>0.688</i>
δI_0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
δA_1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
$\delta \tau_1$	0.19	0.19	0.20	0.18	0.29	0.35	0.39	0.48	0.50
δA_2	0.021	0.022	0.021	0.016	0.020	0.023	0.025	0.026	0.025
$\delta \tau_g$	0.019	0.016	0.018	0.020	0.030	0.034	0.032	0.033	0.035
$T \text{ (K)}$	303.0	315.7	331.8	343.6	350.5				
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-1.188</u>	<u>-1.511</u>	<u>-1.511</u>	<u>-1.511</u>	<u>-1.511</u>				
I_0	0.213	0.166	0.130	0.116	0.127				
A_1	0.700	0.813	0.839	0.812	0.820				
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<i>34.15</i>	<i>30.34</i>	<i>29.64</i>	<i>30.31</i>	<i>30.86</i>				
A_2	0.769	0.933	1.009	0.992	1.057				
$\tau_g \text{ (ns)}$	<i>0.598</i>	<i>0.559</i>	<i>0.590</i>	<i>0.582</i>	<i>0.594</i>				
δI_0	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002				
δA_1	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005				
$\delta \tau_1$	0.47	0.26	0.25	0.27	0.31				
δA_2	0.026	0.020	0.019	0.020	0.022				
$\delta \tau_g$	0.034	0.020	0.019	0.020	0.021				

Tabela U.2.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 75 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	24.7	57.0	100.0	152.0	199.7	221.0	240.3	258.6	280.6
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.699</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.375</u>
I_0	0.304	0.306	0.321	0.214	0.320	0.436	0.566	0.588	0.580
A_1	0.670	0.678	0.673	0.846	0.706	0.543	0.406	0.351	0.363
$\tau_1 \text{ (ns)}$	18.60	19.00	20.05	23.29	26.21	27.92	31.89	44.38	77.78
A_2	0.827	0.806	0.826	0.984	0.828	0.644	0.466	0.366	0.319
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.611	0.667	0.703	0.848	0.767	0.714	0.661	0.508	0.583
δI_0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.005
δA_1	0.005	0.005	0.005	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004
$\delta \tau_1$	0.19	0.20	0.19	0.12	0.17	0.28	0.51	0.99	2.67
δA_2	0.017	0.017	0.015	0.010	0.011	0.014	0.017	0.021	0.021
$\delta \tau_g$	0.0215	0.024	0.022	0.015	0.018	0.026	0.040	0.048	0.062
$T \text{ (K)}$	302.0	315.7	331.5	343.6	350.7				
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.375</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.483</u>	<u>-2.375</u>				
I_0	0.615	0.570	0.495	0.507	0.524				
A_1	0.376	0.486	0.534	0.459	0.448				
$\tau_1 \text{ (ns)}$	54.39	41.38	33.23	34.33	36.85				
A_2	0.262	0.439	0.537	0.495	0.470				
$\tau_g \text{ (ns)}$	3.731	1.863	1.575	0.934	0.955				
δI_0	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002				
δA_1	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005				
$\delta \tau_1$	1.91	0.72	0.52	0.62	0.72				
δA_2	0.012	0.012	0.014	0.019	0.019				
$\delta \tau_g$	0.309	0.091	0.071	0.058	0.064				

Tabela U.3.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 90 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	24.7	60.0	102.0	153.0	200.3	221.7	240.8	259.7	280.5
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.483</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.483</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.159</u>
I_0	0.318	0.326	0.338	0.252	0.307	0.432	0.543	0.578	0.543
A_1	0.633	0.648	0.655	0.790	0.701	0.559	0.400	0.339	0.363
$\tau_1 \text{ (ns)}$	17.07	17.95	18.49	21.19	23.60	25.59	29.65	42.17	70.67
A_2	0.718	0.684	0.798	0.995	0.859	0.691	0.456	0.394	0.345
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.551	0.497	0.551	0.708	0.760	0.752	0.538	0.485	0.435
δI_0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.004
δA_1	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
$\delta \tau_1$	0.18	0.17	0.18	0.15	0.18	0.27	0.46	0.94	2.06
δA_2	0.017	0.017	0.016	0.014	0.013	0.014	0.018	0.021	0.022
$\delta \tau_g$	0.023	0.021	0.019	0.017	0.019	0.026	0.035	0.043	0.045
$T \text{ (K)}$	303.0	315.8	331.4	343.6	350.9				
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.159</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.267</u>	<u>-2.159</u>				
I_0	0.566	0.535	0.501	0.497	0.472				
A_1	0.410	0.463	0.491	0.467	0.455				
$\tau_1 \text{ (ns)}$	63.11	48.64	44.36	47.27	53.65				
A_2	0.392	0.465	0.529	0.464	0.481				
$\tau_g \text{ (ns)}$	1.385	1.137	1.069	0.979	0.861				
δI_0	0.004	0.002	0.002	0.003	0.003				
δA_1	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003				
$\delta \tau_1$	1.77	0.78	0.69	0.86	1.06				
δA_2	0.016	0.014	0.015	0.017	0.018				
$\delta \tau_g$	0.091	0.054	0.049	0.058	0.051				

Tabela U.4.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	24.8	74.0	110.5	161.8	204.0	224.5	243.7	261.0	280.1
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-3.023</u>	<u>-3.023</u>	<u>-3.131</u>	<u>-3.131</u>	<u>-3.023</u>	<u>-3.023</u>	<u>-3.023</u>	<u>-3.239</u>	<u>-3.023</u>
I_0	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$
A_1	1.119	1.105	1.111	1.113	1.089	1.108	1.085	1.109	1.112
$\tau_1 \text{ (ns)}$	26.50	26.78	27.42	28.71	30.01	30.49	30.95	31.14	31.58
A_2	1.377	1.339	1.383	1.379	1.323	1.348	1.320	1.411	1.350
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.941	0.985	1.046	1.061	0.997	0.993	0.996	1.169	1.016
δI_0	$0.7 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$
δA_1	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003
$\delta \tau_1$	0.11	0.11	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.17	0.13
δA_2	0.010	0.010	0.011	0.011	0.010	0.010	0.010	0.012	0.010
$\delta \tau_g$	0.012	0.012	0.014	0.014	0.012	0.012	0.012	0.017	0.013
$T \text{ (K)}$	303.5	316.2	330.9	343.7	351.8				
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.807</u>	<u>-3.023</u>	<u>-2.915</u>	<u>-2.915</u>	<u>-2.807</u>				
I_0	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$				
A_1	1.097	1.090	1.100	1.102	1.096				
$\tau_1 \text{ (ns)}$	32.55	32.90	33.30	33.38	33.49				
A_2	1.369	1.350	1.336	1.350	1.341				
$\tau_g \text{ (ns)}$	1.080	1.057	1.011	1.059	1.036				
δI_0	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$				
δA_1	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003				
$\delta \tau_1$	0.16	0.15	0.13	0.14	0.14				
δA_2	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010				
$\delta \tau_g$	0.015	0.013	0.012	0.013	0.013				

U.1.2. Dopasowania dwuwykładnicze z narastaniem

Tabela U.5.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.10/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 75 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	258.6	280.6	302.0	315.7	331.5	343.6
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.375</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.483</u>
I_0	0.212	0.332	0.556	0.537	0.469	0.501
A_1	0.298	0.163	0.191	0.216	0.199	0.0115
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<u>30.32</u>	<u>31.17</u>	<u>32.01</u>	<u>32.54</u>	<u>33.16</u>	<u>33.63</u>
A_2	0.452	0.466	0.256	0.276	0.305	0.436
$\tau_2 \text{ (ns)}$	923.6	331.1	120.4	67.38	50.52	37.39
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.489	0.460	4.387	2.349	1.873	0.933
δI_0	0.022	0.026	0.034	0.005	0.003	0.002
δA_1	0.007	0.009	0.038	0.015	0.015	0.0184
δA_2	0.021	0.023	0.007	0.011	0.014	0.019
$\delta \tau_2$	82.5	29.7	41.3	4.44	2.11	0.75
$\delta \tau_g$	0.037	0.038	0.371	0.191	0.157	0.066

Tabela U.6.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.10/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 90 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	259.7	280.5	303.0	315.8	331.4	343.6
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.375</u>	<u>-2.159</u>	<u>-2.159</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.267</u>
I_0	0.247	0.323	0.488	0.493	0.494	0.506
A_1	0.271	0.175	0.148	0.180	0.0666	0.0033
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<u>30.36</u>	<u>31.17</u>	<u>32.05</u>	<u>32.55</u>	<u>33.15</u>	<u>33.63</u>
A_2	0.410	0.424	0.342	0.315	0.421	0.475
$\tau_2 \text{ (ns)}$	726.4	293.2	129.0	83.28	48.36	43.46
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.498	0.409	1.647	1.513	1.280	1.052
δI_0	0.021	0.025	0.036	0.008	0.003	0.002
δA_1	0.007	0.009	0.037	0.018	0.0144	0.0166
δA_2	0.021	0.022	0.010	0.011	0.014	0.017
$\delta \tau_2$	64.1	28.7	34.5	6.94	1.15	0.86
$\delta \tau_g$	0.041	0.035	0.128	0.108	0.073	0.061

U.2. Próbką BaF₂:0.05%Ce,0.2%Na, F_R

U.2.1. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem

Tabela U.7.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320$ nm przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 60$ nm.

T (K)	25.0	50.0	75.0	108.0	123.0	152.0	172.0	198.0	213.0
t_0 (ns)	<u>-2.574</u>	<u>-2.789</u>	<u>-3.218</u>	<u>-2.789</u>	<u>-2.574</u>	<u>-3.003</u>	<u>-2.574</u>	<u>-3.003</u>	<u>-2.574</u>
I_0	0.297	0.315	0.313	0.326	0.321	0.259	0.276	0.296	0.342
A_1	0.707	0.717	0.751	0.734	0.763	0.834	0.810	0.760	0.697
τ_1 (ns)	20.79	21.72	21.60	22.51	23.12	24.39	25.81	26.49	27.84
A_2	0.739	0.830	0.948	0.853	0.817	1.012	0.884	0.916	0.753
τ_g (ns)	0.753	0.854	1.074	0.958	0.879	1.122	0.919	1.186	0.873
δI_0	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
δA_1	0.007	0.010	0.008	0.006	0.005	0.007	0.005	0.005	0.006
$\delta \tau_1$	0.28	0.43	0.33	0.26	0.23	0.29	0.24	0.27	0.40
δA_2	0.020	0.028	0.020	0.016	0.015	0.018	0.015	0.014	0.021
$\delta \tau_g$	0.037	0.053	0.042	0.033	0.030	0.036	0.028	0.032	0.043
T (K)	234.0	244.0	257.0	273.0	283.0	294.0	303.0	313.0	324.0
t_0 (ns)	<u>-2.574</u>	<u>-2.789</u>	<u>-2.789</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.789</u>	<u>-2.360</u>	<u>-2.789</u>	<u>-2.789</u>
I_0	0.387	0.387	0.377	0.353	0.336	0.317	0.270	0.296	0.295
A_1	0.622	0.618	0.637	0.606	0.651	0.698	0.646	0.739	0.779
τ_1 (ns)	29.10	28.88	29.57	34.09	36.71	35.41	34.27	34.81	32.47
A_2	0.647	0.687	0.738	0.673	0.682	0.807	0.625	0.833	0.866
τ_g (ns)	0.857	1.121	0.964	0.825	0.849	1.013	0.997	1.103	1.189
δI_0	0.002	0.003	0.002	0.004	0.003	0.002	0.004	0.002	0.002
δA_1	0.006	0.008	0.006	0.008	0.007	0.005	0.008	0.005	0.006
$\delta \tau_1$	0.48	0.60	0.48	0.90	0.79	0.48	0.85	0.46	0.42
δA_2	0.021	0.023	0.020	0.033	0.028	0.018	0.030	0.018	0.018
$\delta \tau_g$	0.049	0.069	0.047	0.071	0.061	0.039	0.085	0.042	0.043

Tabela U.8.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 75 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	25.0	47.0	73.0	106.0	121.0	152.0	170.0	197.0	213.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-3.003</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.7885</u>	<u>-2.7885</u>	<u>-2.7885</u>	<u>-2.574</u>
I_0	0.455	0.449	0.433	0.488	0.467	0.327	0.333	0.385	0.467
A_1	0.588	0.557	0.554	0.561	0.553	0.767	0.735	0.654	0.596
$\tau_1 \text{ (ns)}$	20.03	20.55	20.78	22.68	23.47	25.43	25.79	27.90	28.50
A_2	0.716	0.591	0.635	0.610	0.613	0.873	0.856	0.755	0.652
$\tau_g \text{ (ns)}$	1.034	0.748	0.761	0.796	0.910	1.083	1.129	1.066	0.923
δI_0	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001
δA_1	0.008	0.007	0.007	0.004	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004
$\delta \tau_1$	0.37	0.39	0.38	0.25	0.37	0.26	0.27	0.35	0.28
δA_2	0.019	0.022	0.021	0.013	0.017	0.014	0.014	0.016	0.012
$\delta \tau_g$	0.052	0.050	0.046	0.031	0.046	0.032	0.034	0.039	0.029
$T \text{ (K)}$	231.0	244.0	257.0	273.0	283.0	293.0	303.0	313.0	325.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.574</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.360</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.360</u>	<u>-2.360</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.360</u>	<u>-1.931</u>
I_0	0.615	0.710	0.725	0.718	0.638	0.649	0.660	0.696	0.689
A_1	0.382	0.289	0.240	0.258	0.310	0.335	0.340	0.364	0.323
$\tau_1 \text{ (ns)}$	32.40	35.12	48.72	90.84	128.6	102.6	68.40	50.13	53.70
A_2	0.429	0.338	0.251	0.239	0.195	0.207	0.265	0.302	0.240
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.836	0.886	0.708	1.139	1.272	2.472	4.108	5.519	4.977
δI_0	0.002	0.002	0.003	0.010	0.022	0.014	0.009	0.005	0.006
δA_1	0.005	0.005	0.004	0.008	0.019	0.011	0.007	0.011	0.010
$\delta \tau_1$	0.84	1.14	2.07	7.19	16.4	8.8	5.10	3.02	3.99
δA_2	0.021	0.019	0.019	0.019	0.022	0.015	0.015	0.015	0.016
$\delta \tau_g$	0.070	0.086	0.094	0.147	0.236	0.314	0.450	0.516	0.637

Tabela U.9.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 200 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	25.0	43.0	70.0	104.0	120.0	150.0	169.0	196.0	211.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-3.432</u>	<u>-3.218</u>	<u>-3.647</u>	<u>-3.218</u>	<u>-3.432</u>	<u>-3.432</u>	<u>-3.218</u>	<u>-3.218</u>	<u>-3.218</u>
I_0	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
A_1	1.188	1.178	1.203	1.175	1.181	1.156	1.152	1.158	1.129
$\tau_1 \text{ (ns)}$	25.32	25.54	25.63	26.27	26.35	27.02	27.50	28.30	28.44
A_2	1.466	1.420	1.517	1.405	1.456	1.426	1.389	1.403	1.371
$\tau_g \text{ (ns)}$	1.504	1.361	1.669	1.365	1.540	1.528	1.356	1.332	1.320
δI_0	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
δA_1	0.008	0.006	0.009	0.006	0.008	0.007	0.006	0.006	0.006
$\delta \tau_1$	0.24	0.20	0.28	0.20	0.25	0.26	0.22	0.22	0.22
δA_2	0.017	0.015	0.019	0.015	0.017	0.017	0.015	0.015	0.015
$\delta \tau_g$	0.033	0.027	0.040	0.027	0.034	0.034	0.027	0.026	0.026
$T \text{ (K)}$	230.0	243.0	257.0	273.0	283.0	294.0	303.0	314.0	326.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-3.218</u>	<u>-3.432</u>	<u>-3.432</u>	<u>-3.003</u>	<u>-3.218</u>	<u>-3.432</u>	<u>-3.218</u>	<u>-3.432</u>	<u>-3.432</u>
I_0	$8.6 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$
A_1	1.117	1.148	1.166	1.119	1.126	1.132	1.111	1.164	1.144
$\tau_1 \text{ (ns)}$	28.67	28.74	28.90	29.51	29.81	29.85	30.10	30.03	30.15
A_2	1.359	1.428	1.437	1.300	1.370	1.409	1.343	1.443	1.413
$\tau_g \text{ (ns)}$	1.293	1.473	1.521	1.172	1.292	1.453	1.307	1.470	1.481
δI_0	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$
δA_1	0.006	0.007	0.007	0.004	0.005	0.007	0.006	0.007	0.007
$\delta \tau_1$	0.23	0.27	0.27	0.19	0.23	0.28	0.25	0.27	0.28
δA_2	0.015	0.017	0.017	0.013	0.015	0.017	0.016	0.017	0.017
$\delta \tau_g$	0.026	0.032	0.033	0.021	0.022	0.032	0.027	0.032	0.032

U.2.2. Dopasowania dwuwykładnicze z narastaniem

Tabela U.10.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.10/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 320 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 75 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	257.0	273.0	283.0	293.0	303.0	313.0	325.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.360</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.360</u>	<u>-2.360</u>	<u>-2.574</u>	<u>-2.360</u>	<u>-1.930</u>
I_0	0.453	0.505	0.513	0.568	0.585	0.645	0.678
A_1	0.212	0.139	0.0932	0.0690	0.114	0.121	0.0923
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<u>30.25</u>	<u>30.88</u>	<u>31.27</u>	<u>31.66</u>	<u>32.05</u>	<u>32.44</u>	<u>32.91</u>
A_2	0.326	0.362	0.363	0.351	0.301	0.271	0.245
$\tau_2 \text{ (ns)}$	947.0	461.7	307.6	183.7	143.7	97.77	68.51
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.752	1.060	0.832	1.218	3.181	4.899	4.947
δI_0	0.025	0.027	0.035	0.039	0.072	0.027	0.011
δA_1	0.010	0.013	0.0163	0.0255	0.071	0.032	0.0187
δA_2	0.024	0.024	0.030	0.024	0.021	0.011	0.015
$\delta \tau_2$	173.5	66.4	54.6	42.6	84.0	27.04	10.72
$\delta \tau_g$	0.095	0.121	0.118	0.141	0.439	0.555	0.692

U.3. Próbką BaF₂:0.2%Pr, BPR

U.3.1. Dopasowania dwuwykładnicze bez narastania

Tabela U.11.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /6.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 259 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 65 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	11.0	50.5	80.5	100.2	120.4	140.7	161.4	179.9	199.4
$t_0 \text{ (ns)}$	-0.747	-0.506	-0.608	-0.628	-0.700	-0.362	-0.316	-0.574	-0.398
I_0	0.0157	0.0151	0.0145	0.0142	0.0134	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$
A_1	1.315	1.652	1.128	1.082	0.935	1.246	1.333	0.942	1.078
$\tau_1 \text{ (ns)}$	1.100	0.831	1.177	1.146	1.298	0.915	0.892	1.220	1.026
A_2	0.267	0.271	0.273	0.279	0.293	0.309	0.307	0.289	0.300
$\tau_2 \text{ (ns)}$	19.47	18.89	20.42	19.78	20.36	19.83	19.58	20.86	20.94
δI_0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$
δA_1	0.010	0.012	0.008	0.008	0.008	0.010	0.009	0.007	0.007
$\delta \tau_1$	0.058	0.044	0.059	0.065	0.075	0.058	0.047	0.055	0.054
δA_2	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002
$\delta \tau_2$	0.33	0.31	0.32	0.31	0.32	0.29	0.26	0.30	0.27
$T \text{ (K)}$	220.4	240.5	260.5	282.6	290.0	300.3	310.1	331.0	352.5
$t_0 \text{ (ns)}$	-0.255	-0.461	-0.335	-0.434	-0.461	-0.446	-0.413	-0.335	-0.298
I_0	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$9.7 \cdot 10^{-3}$
A_1	1.267	0.901	1.011	0.869	0.917	0.950	0.946	1.076	1.050
$\tau_1 \text{ (ns)}$	0.852	1.143	1.008	1.130	1.094	0.972	0.964	0.824	0.881
A_2	0.300	0.309	0.314	0.327	0.304	0.299	0.311	0.297	0.311
$\tau_2 \text{ (ns)}$	20.63	21.22	21.12	20.58	21.45	20.61	20.30	20.08	20.50
δI_0	$0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$
δA_1	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007
$\delta \tau_1$	0.040	0.049	0.037	0.047	0.051	0.049	0.051	0.033	0.049
δA_2	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
$\delta \tau_2$	0.23	0.25	0.26	0.26	0.27	0.24	0.24	0.23	0.25

U.3.2. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem

Tabela U.12.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 259 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 135 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	55.0	82.0	102.1	121.9	142.2	162.5	181.2	200.6	222.2
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.375</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.375</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>
I_0	0.0919	0.109	0.127	0.160	0.194	0.231	0.258	0.270	0.219
A_1	0.951	0.934	0.888	0.846	0.810	0.779	0.719	0.699	0.734
$\tau_1 \text{ (ns)}$	22.54	22.67	22.92	23.59	23.61	25.20	25.22	28.18	31.92
A_2	1.050	1.129	0.992	0.986	0.948	0.947	0.847	0.825	0.871
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.789	0.886	0.715	0.846	0.853	0.861	0.815	0.757	0.742
δI_0	0.0008	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
δA_1	0.009	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010
$\delta \tau_1$	0.14	0.16	0.16	0.19	0.22	0.26	0.27	0.31	0.35
δA_2	0.020	0.020	0.019	0.020	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020
$\delta \tau_g$	0.018	0.020	0.019	0.023	0.027	0.029	0.030	0.030	0.029
$T \text{ (K)}$	242.5	262.2	283.2	290.3	300.5	309.9	331.0	352.8	
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.806</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.591</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.699</u>	
I_0	0.169	0.115	0.0964	0.105	0.108	0.0954	0.0477	0.0274	
A_1	0.832	0.906	0.957	1.031	1.054	1.096	1.127	1.238	
$\tau_1 \text{ (ns)}$	36.01	40.19	37.45	36.15	35.93	35.49	37.31	33.46	
A_2	1.041	0.955	0.950	0.958	0.995	1.089	1.103	1.161	
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.854	0.978	1.405	1.633	1.792	1.990	2.216	2.772	
δI_0	0.002	0.002	0.0019	0.002	0.002	0.0018	0.0018	0.0016	
δA_1	0.011	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	
$\delta \tau_1$	0.39	0.38	0.38	0.35	0.34	0.33	0.32	0.28	
δA_2	0.022	0.019	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	
$\delta \tau_g$	0.028	0.031	0.043	0.048	0.048	0.048	0.047	0.056	

Tabela U.13.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 259 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 163 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	62.0	82.8	103.3	123.5	143.8	165.0	182.6	201.8	224.6
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.699</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.915</u>	<u>-2.699</u>	<u>-2.915</u>	<u>-2.807</u>	<u>-2.807</u>	<u>-2.915</u>
I_0	0.0117	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
A_1	1.152	1.152	1.152	1.164	1.146	1.172	1.142	1.155	1.152
$\tau_1 \text{ (ns)}$	21.87	21.91	22.15	22.09	22.23	22.14	22.22	22.40	22.52
A_2	1.478	1.478	1.476	1.530	1.446	1.535	1.355	1.370	1.488
$\tau_g \text{ (ns)}$	1.030	1.013	0.987	1.134	0.976	1.126	1.099	1.070	1.080
δI_0	0.0008	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$
δA_1	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003
$\delta \tau_1$	0.13	0.13	0.12	0.16	0.12	0.15	0.15	0.15	0.14
δA_2	0.011	0.011	0.011	0.012	0.010	0.012	0.012	0.012	0.011
$\delta \tau_g$	0.017	0.017	0.016	0.022	0.016	0.021	0.021	0.020	0.019
$T \text{ (K)}$	244.5	263.7	283.2	290.7	300.6	310.4	331.0	353.3	
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-2.807</u>	<u>-3.023</u>	<u>-3.023</u>	<u>-2.915</u>	<u>-2.915</u>	<u>-2.915</u>	<u>-3.023</u>	<u>-2.915</u>	
I_0	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	
A_1	1.163	1.172	1.179	1.152	1.149	1.144	1.146	1.142	
$\tau_1 \text{ (ns)}$	22.64	22.60	22.47	22.62	22.75	22.79	22.68	22.77	
A_2	1.358	1.418	1.412	1.454	1.473	1.464	1.382	1.379	
$\tau_g \text{ (ns)}$	1.063	1.221	1.253	1.075	1.036	1.028	1.162	1.053	
δI_0	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	
δA_1	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	
$\delta \tau_1$	0.14	0.17	0.16	0.13	0.13	0.13	0.17	0.10	
δA_2	0.011	0.013	0.013	0.011	0.011	0.011	0.013	0.011	
$\delta \tau_g$	0.018	0.024	0.024	0.018	0.017	0.017	0.023	0.013	

U.4. Próbką BaF₂:0.05%Pr,0.2%Na, F_W

U.4.1. Dopasowania dwuwykładnicze bez narastania

Tabela U.14.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /6.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 260 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 60 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	19.0	77.0	155.0	175.0	201.0	222.0	244.0	261.0	280.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-0.215</u>	<u>-0.215</u>	<u>-0.215</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>-0.215</u>	<u>0.000</u>	<u>-0.215</u>
I_0	0.0340	0.0331	0.0098	0.0098	0.0112	0.0167	0.0222	0.0249	0.0239
A_1	0.859	0.858	0.886	0.832	0.817	0.814	0.874	0.814	0.868
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<i>1.233</i>	<i>1.269</i>	<i>1.312</i>	<i>1.166</i>	<i>1.195</i>	<i>1.205</i>	<i>1.316</i>	<i>1.174</i>	<i>1.271</i>
A_2	0.190	0.204	0.216	0.222	0.231	0.232	0.228	0.221	0.214
$\tau_2 \text{ (ns)}$	<i>21.54</i>	<i>21.77</i>	<i>22.80</i>	<i>22.66</i>	<i>22.75</i>	<i>23.36</i>	<i>23.83</i>	<i>23.82</i>	<i>24.56</i>
δI_0	0.0004	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0006	0.0004	0.0005
δA_1	0.005	0.006	0.006	0.005	0.004	0.005	0.007	0.005	0.006
$\delta \tau_1$	0.013	0.016	0.016	0.012	0.011	0.012	0.018	0.011	0.016
δA_2	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003
$\delta \tau_2$	0.33	0.38	0.38	0.26	0.23	0.24	0.41	0.26	0.39
$T \text{ (K)}$	301.0	319.0							
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-0.215</u>	<u>-0.215</u>							
I_0	0.0211	0.0249							
A_1	0.873	0.840							
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<i>1.209</i>	<i>1.230</i>							
A_2	0.211	0.229							
$\tau_2 \text{ (ns)}$	<i>23.60</i>	<i>22.62</i>							
δI_0	0.0005	0.0004							
δA_1	0.006	0.005							
$\delta \tau_1$	0.015	0.014							
δA_2	0.003	0.003							
$\delta \tau_2$	0.36	0.30							

U.4.2. Dopasowania jednowykładnicze z narastaniem

Tabela U.15.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.1/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 260 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 80 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	19.0	75.0	156.0	174.0	201.0	222.0	244.0	261.0	280.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-1.502</u>	<u>-1.716</u>	<u>-1.502</u>	<u>-1.502</u>	<u>-1.716</u>	<u>-1.716</u>	<u>-1.502</u>	<u>-1.287</u>	<u>-1.287</u>
I_0	0.704	0.648	0.443	0.353	0.307	0.367	0.474	0.557	0.502
A_1	0.135	0.161	0.418	0.568	0.712	0.619	0.490	0.380	0.315
$\tau_1 \text{ (ns)}$	15.90	16.95	19.82	19.08	20.72	22.40	24.57	33.58	64.73
A_2	0.124	0.180	0.481	0.647	0.825	0.757	0.575	0.396	0.311
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.154	0.318	0.411	0.436	0.858	0.802	0.663	0.455	0.258
δI_0	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.006
δA_1	0.010	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.007	0.006	0.005
$\delta \tau_1$	1.68	1.36	0.58	0.38	0.37	0.43	0.52	1.02	3.18
δA_2	0.037	0.032	0.030	0.027	0.025	0.024	0.023	0.029	0.029
$\delta \tau_g$	0.124	0.116	0.049	0.036	0.048	0.047	0.049	0.061	0.051
$T \text{ (K)}$	301.0	319.0							
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-1.502</u>	<u>-1.716</u>							
I_0	0.549	0.617							
A_1	0.358	0.369							
$\tau_1 \text{ (ns)}$	60.75	41.74							
A_2	0.366	0.362							
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.450	1.002							
δI_0	0.007	0.004							
δA_1	0.006	0.006							
$\delta \tau_1$	3.07	1.58							
δA_2	0.033	0.025							
$\delta \tau_g$	0.074	0.121							

U.4.3. Dopasowania dwuwykładnicze z narastaniem

Tabela U.16.

Parametry otrzymane na podstawie dopasowań funkcji /5.10/ do profili czasowych emisji $\lambda_{emi} = 260 \text{ nm}$ przy wzbudzeniu $\lambda_{exc} = 80 \text{ nm}$.

$T \text{ (K)}$	244.0	261.0	280.0	301.0	319.0
$t_0 \text{ (ns)}$	<u>-1.502</u>	<u>-1.287</u>	<u>-1.287</u>	<u>-1.502</u>	<u>-1.716</u>
I_0	0.0500	0.130	0.274	0.455	0.582
A_1	0.461	0.322	0.153	0.111	0.124
$\tau_1 \text{ (ns)}$	<u>21.77</u>	<u>21.77</u>	<u>21.77</u>	<u>21.77</u>	<u>21.77</u>
A_2	0.457	0.514	0.419	0.350	0.276
$\tau_2 \text{ (ns)}$	1646	727.7	293.3	135.9	72.63
$\tau_g \text{ (ns)}$	0.769	0.406	0.288	0.497	1.211
δI_0	0.0227	0.029	0.032	0.042	0.013
δA_1	0.009	0.009	0.011	0.027	0.031
δA_2	0.022	0.028	0.029	0.025	0.016
$\delta \tau_2$	252	70.9	35.4	34.9	12.29
$\delta \tau_g$	0.066	0.042	0.040	0.081	0.207

Bibliografia

-
- [1] J.M. Langer, *Postępy Fizyki* **31** (1980), 435-450
- [2] W.H. Zachariasen, *Zeitschrift für Kristallographie* **80** (1931), 137-153
- [3] L. Pauling, „Nature of the Chemical Bond”, wyd. III, Cornell University Press, 1960
- [4] C. Kittel, „Introduction to Solid State Physics”, wyd. III, John Wiley & Sons, 1966
- [5] R.W.G. Wyckoff, „Crystal Structures”, wyd. II, Interscience Publishers, 1965, tom I
- [6] M.R. Farukhi, C.F. Swinehart, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **NS-18** (1971), 200-204
- [7] G.C. Benson, E. Dempsey, *Proceedings of the Royal Society of London* **A266** (1962), 344-358
- [8] J.W. Hodby, w: „Crystals with the Fluorite Structure”, red. W. Hayes, Clarendon Press, Oxford 1974, str. 1-42
- [9] J.E. Lennard-Jones, *Proceedings of the Royal Society of London* **A109** (1925), 584-597
- [10] R.T. Poole, *Physical Review* **B12** (1975), 5872-5877
- [11] W. Hayes, A.B. Kunz, E.E. Koch, *Journal of Chemical Physics* **4** (1971), L200-L203
- [12] T. Tomiki, T. Miyata, *Journal of Physical Society of Japan* **19** (1969), 658-678
- [13] G.W. Rubloff, *Physical Review* **B5** (1972), 662-684
- [14] K.S. Song, R.T. Williams, w: „Springer Series in Solid-State Physics”, red. M. Cardona, **105**, Springer-Verlag, Berlin 1993, str. 96-122
- [15] M.N. Kabler, *Physical Review* **136** (1964), A1296-A1302
- [16] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers, *Proceedings of the Royal Society of London* **A315** (1970), 69-97
- [17] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P. Stott, *Physical Review* **B14** (1976), 725-740
- [18] N.N. Ershov, N.G. Zakharov, P.A. Rodnyi, *Optika i Spektroskopiya* **53** (1982), 89-93
- [19] M. Laval, M. Moszyński, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru, J. Vacher, *Nuclear Instruments and Methods* **206** (1983), 169-176
- [20] S. Kubota, N. Kanai, J. Ruan(Gen), *Physica Status Solidi* **B139** (1987), 635-639
- [21] P. Dorenbos, R. Visser, C.W.E. van Eijk, J. Valbis, N.M. Khaidukov, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **NS-39** (1992), 506-510
- [22] C. Shi, T. Kloiber, G. Zimmerer, *Journal of Luminescence* **40&41** (1988), 189-190
- [23] A.V. Golovin, N.G. Zakharov, P.A. Rodnyi, *Optika i Spektroskopiya* **65** (1988), 176-180
- [24] C.W.E. van Eijk, *Journal of Luminescence* **60&61** (1994), 936-941
- [25] M. Itoh, S. Hashimoto, S. Sakuragi, S. Kubota, *Solid State Communications* **65** (1988), 523-526
- [26] P.A. Rodnyi, „Physical Processes in Inorganic Scintillators”, CRC Press, New York 1997
- [27] J. Andriessen, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, *Molecular Physics* **74** (1991), 535-546
- [28] S. Kubota, M. Itoh, J. Ruan(Gen), S. Sakuragi, S. Hashimoto, *Physical Review Letters* **60** (1988), 2319-2322
- [29] Z. Rachko, J. Jansons, J. Valbis, *Radiation Effects and Defects in Solids* **119-121** (1991), 93-98
- [30] Yu.M. Aleksandrov, V.N. Makhov, M.N. Yakimenko, *Review of Scientific Instruments* **63** (1992), 1466-1468
- [31] B.G. Wybourne, „Spectroscopic Properties of Rare Earths”, Interscience Publishers, New York 1965
- [32] J. Becquerel, *Le Radium* **4** (1907), 328-339
- [33] J.L. Merz, P.S. Pershan, w: „Optical Properties of Ions in Crystals”, red. H.M. Crosswhite, H.W. Moss, John Wiley & Sons, New York 1967, str. 117-135

- [34] M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand, C. Groter, H.F. Kay, *Journal of Chemical Physics* **50** (1969), 891-899
- [35] C.H. Anderson, w: „Crystals with the Fluorite Structure”, red. W. Hayes, Clarendon Press, Oxford 1974, str. 281-340
- [36] Z.J. Kiss, P.N. Yocom, *Journal of Chemical Physics* **41** (1964), 1511-1512
- [37] E.U. Condon, G.H. Shortley, „The Theory of Atomic Spectra”, Cambridge University Press, Cambridge 1963
- [38] A.J. Freeman, R.E. Watson, *Physical Review* **127** (1962), 2058-2075
- [39] G.H. Dieke, „Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals”, red. H.M. Crosswhite, H. Crosswhite, Interscience Publishers, 1968
- [40] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, w: „Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃”, Argonne National Laboratory Report, 1977
- [41] D. Hommel, J.M. Langer, *Journal of Luminescence* **18&19** (1979), 281-284
- [42] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Applied Optics* **2** (1963), 675-686
- [43] R.T. Wegh, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, J. Hölsä, *Journal of Luminescence* **87-89** (2000), 1002-1004
- [44] W.A. Hargreaves, *Physical Review* **B6** (1972), 3417-3422
- [45] S.A. Pollack, *Journal of Chemical Physics* **40** (1964), 2751-2767
- [46] C.W. Rector, B.C. Pandey, H.W. Moos, *Journal of Chemical Physics* **45** (1966), 171-179
- [47] E. Loh, *Physical Review* **154** (1967), 270-276
- [48] C.R.A. Catlow, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** (1979), 969-988
- [49] H.A. Weakliem, C.H. Anderson, E.S. Sabisky, *Physical Review* **B1** (1970), 4354-4366
- [50] F.A. Kröger, J. Bakker, *Physica VIII* **7** (1941), 628-646
- [51] E. Loh, *Physical Review* **158** (1967), 273-279
- [52] E. Loh, *Physical Review* **175** (1968), 533-536
- [53] D.S. McClure, Z. Kiss, *Journal of Chemical Physics* **39** (1963), 3251-3257
- [54] A.A. Kaplyanskii, P.P. Feofilov, *Optika i Spektroskopiya* **13** (1962), 235-241
- [55] T.S. Piper, J.P. Brown, D.S. McClure, *Journal of Chemical Physics* **46** (1967), 1353-1358
- [56] E. Loh, *Physical Review* **184** (1969), 348-352
- [57] E. Loh, *Physical Review* **B7** (1973), 1846-1850
- [58] L.L. Chase, *Physical Review* **B2** (1970), 2308-2318
- [59] C.K. Jorgensen, *Molecular Physics* **5** (1962), 271-277
- [60] E. Loh, *Physical Review* **147** (1966), 332-335
- [61] P. Dorenbos, *Journal of Luminescence* **91** (2000), 155-176
- [62] R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, *Physical Review* **B57** (1998), R2025-R2028
- [63] R.T. Wegh, A. Meijerink, *Physical Review* **B60** (1999), 10820-10830
- [64] H. Merenga, J. Andriessen, C.W.E. van Eijk, *Radiation Measurements* **24** (1995), 343-346
- [65] A.J. Wojtowicz, w: „Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications”, red. P.Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Delft University Press, Delft 1996, str. 95-102
- [66] B. Henderson, G.F. Imbusch, „Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, Clarendon Press, Oxford 1989
- [67] J.H. Van Vleck, *Journal of Physical Chemistry* **41** (1937), 67-80
- [68] L.A. Riseberg, M.J. Weber, w: „Progress in Optics XIV”, red. E. Wolf, North-Holland, 1976, str. 91-159
- [69] D.S. McClure, C. Pedrini, *Physical Review* **B32** (1985), 8465-8468
- [70] R. Fuller, D.S. McClure, *Journal of Luminescence* **38** (1987), 193-194
- [71] A.J. Wojtowicz, J. Głodo, W. Drozdowski, K.R. Przeglętko, *Journal of Luminescence* **79** (1998), 275-291

- [72] A.J. Wojtowicz, P. Szupryczyński, J. Głodo, W. Drozdowski, D. Wiśniewski, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** (2000), 4097-4124
- [73] B. Moine, C. Pedrini, B. Courtois, *Journal of Luminescence* **50** (1991), 31-38
- [74] B. Moine, B. Courtois, C. Pedrini, *Journal de Physique* **15** (1989), 2105-2119
- [75] C. Pedrini, D. Bouttet, C. Dujardin, B. Moine, H. Bill, *Chemical Physics Letters* **220** (1994), 433-436
- [76] W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz, *Journal of Alloys and Compounds* **300&301** (2000), 261-266
- [77] L.R. Elias, Wm.S. Heaps, W.M. Yen, *Physical Review* **B8** (1973), 4989-4995
- [78] J. Makovsky, W. Low, S. Yatsiv, *Physical Letters* **2** (1962), 186-186
- [79] W.T. Carnall, P.R. Fields, R. Sarup, *Journal of Chemical Physics* **51** (1969), 2587-2591
- [80] W.A. Hargreaves, *Journal of Physics: Condensed Matter* **4** (1992), 6141-6154
- [81] A.J. Wojtowicz, J. Głodo, A. Łempicki, C. Brecher, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10** (1998), 8401-8415
- [82] A.J. Wojtowicz, *Acta Physica Polonica* **A95** (1999), 165-178
- [83] J. Głodo, P. Szupryczyński, A.J. Wojtowicz, *Acta Physica Polonica* **A95** (1999), 259-268
- [84] W. Drozdowski, K.R. Przeglęta, A.J. Wojtowicz, H.L. Oczkowski, *Acta Physica Polonica* **A95** (1999), 251-258
- [85] A.J. Wojtowicz, P. Szupryczyński, W. Drozdowski, *Journal of Alloys and Compounds* **300&301** (2000), 199-206
- [86] A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, J. Głodo, D. Wiśniewski, *HASYLAB Annual Report 1998*, HASYLAB, Hamburg 1999, str. 237-238
- [87] W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz, *HASYLAB Annual Report 1998*, HASYLAB, Hamburg 1999, str. 327-328
- [88] A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, J. Głodo, D. Wiśniewski, *HASYLAB Annual Report 1999*, HASYLAB, Hamburg 2000, str. 351-352
- [89] W. Drozdowski, P. Szupryczyński, A.J. Wojtowicz, *HASYLAB Annual Report 2000*, HASYLAB, Hamburg 2001, str. 337-338
- [90] P. Szupryczyński, J. Głodo, W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz, *HASYLAB Annual Report 2000*, HASYLAB, Hamburg 2001, str. 329-330
- [91] A. Łempicki, A.J. Wojtowicz, E. Berman, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A333** (1993), 304-311
- [92] A. Rothwarf, *Journal of Applied Physics* **44** (1973), 752-756
- [93] D.J. Robbins, *Journal of Electrochemical Society* **127** (1980), 2694-2701
- [94] A. Łempicki, A.J. Wojtowicz, *Journal of Luminescence* **60&61** (1994), 942-947
- [95] S.E. Derenzo, W.W. Moses, J.L. Cahoon, T.A. DeVol, L. Boatner, w: „Conference Record of the 1991 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference”, New York 1991, str. 143-147
- [96] J.B. Birks, „The Theory and Practice of Scintillation Counting”, Pergamon Press, Oxford 1964
- [97] I. Holl, E. Lorenz, G. Mageras, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **NS-35** (1988), 105-109
- [98] M.J. Weber, R.R. Monchamp, *Journal of Applied Physics* **44** (1973), 5495-5499
- [99] V.Y. Ivanov, A.V. Kruzhalov, V.A. Pustovarov, V.L. Petrov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A261** (1987), 150-152
- [100] J. Menefee, C.F. Swinehart, E.W. O'Dell, *IEEE Transactions on Nuclear Science* (1966), 720-724
- [101] A.J. Wojtowicz, E. Berman, Cz. Koepke, A. Łempicki, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **NS-39** (1992), 494-501
- [102] A.J. Wojtowicz, E. Berman, A. Łempicki, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **NS-39** (1992), 1542-1548
- [103] C.L. Woody, P.W. Levy, J.A. Kierstead, T. Skwarnicki, Z. Sobolewski, M. Goldberg, N. Horwitz, P. Souder, D.F. Anderson, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **NS-37** (1990), 492-499

- [104] A. Lempicki, E. Berman, A.J. Wojtowicz, M. Balcerzyk, L. Boatner, w: „Conference Record of the 1992 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference”, **1**, New York 1992, str. 141-143
- [105] „Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors”, red. B.P. Sobolev, Institut d’Estudis Catalans, Barcelona 1994
- [106] P.A. Rodnyi, *Optika i Spektroskopiya* **67** (1989), 1068-1074
- [107] C.W.E. van Eijk, w: „Record of the International Workshop on Physical Processes in Fast Scintillators”, red. P.A. Rodnyi, C.W.E. van Eijk, Delft University of Technology, Delft 1994, str. 1-12
- [108] A.J. Wojtowicz, A. Lempicki, J. Głodo, „Improved Ultrafast Scintillators for Nuclear Physics”, raport z projektu nr DE-FG02-96ER82117 dla Departamentu Energii Stanów Zjednoczonych, Boston 1997
- [109] C.L. Woody, P.W. Levy, J.A. Kierstead, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **36** (1989), 536-542
- [110] <http://www.almazoptics.com/homepage/BaF2.htm>; Almaz Optics, Inc., West Berlin (NJ 08091, Stany Zjednoczone)
- [111] <http://www.spectroscopy.co.uk/irwcom/pages/baf2.htm>; Spectroscopy Central Ltd, Warrington (WA1 4JN, Anglia)
- [112] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A. Meijerink, G. Blasse, H.W. den Hartog, *Journal of Physics: Condensed Matter* **5** (1993), 1659-1680
- [113] A.J. Wojtowicz, J. Głodo, D. Wiśniewski, A. Lempicki, *Journal of Luminescence* **72-74** (1997), 731-733
- [114] D.J. Robbins, P.J. Dean, *Advances in Physics* **27** (1978), 499-532
- [115] W. Hayes, J.W. Twidell, w: „Paramagnetic Resonance”, red. W. Low, **1**, Academic Press, New York 1963, 163-166
- [116] M.J. Norgett, A.M. Stoneham, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6** (1973), 229-246
- [117] A. Tzalmona, P.S. Pershan, *Applied Physics Letters* **13** (1968), 262-264
- [118] S. Parker, K.S. Song, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14** (1981), 4009-4015
- [119] W. Hayes, R.F. Lambourn, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6** (1973), 11-26
- [120] P.J. Call, W. Hayes, J.P. Stott, A.E. Hughes, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **7** (1974), 2417-2428
- [121] A. Tzalmona, P.S. Pershan, *Physical Review* **182** (1969), 906-913
- [122] W. Hayes, R.F. Lambourn, *Physica Status Solidi* **B57** (1973), 693-699
- [123] A.M. Stoneham, „Theory of Defects in Solids”, Clarendon Press, Oxford 1975
- [124] B.C. Cavenett, W. Hayes, I.C. Hunter, A.M. Stoneham, *Proceedings of the Royal Society of London* **A309** (1969), 53-68
- [125] T.J. Glynn, *Journal of Luminescence* **48&49** (1991), 783-786
- [126] G.H. Jirgal Jr., M.D. Shaw, G.A. Noble, *American Journal of Physics* **37** (1969), 963-968
- [127] W. Hayes, A.M. Stoneham, w: „Crystals with the Fluorite Structure”, red. W. Hayes, Clarendon Press, Oxford 1974, str. 185-280
- [128] S.W.S. McKeever, „Thermoluminescence of Solids”, Cambridge University Press, Cambridge 1985
- [129] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, *Proceedings of the Royal Society of London* **A184** (1945), 366-407
- [130] I.N. Bronshtein, K.A. Siemiendiajew, „Matematyka - poradnik encyklopedyczny”, wyd. IX, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990, tom IV
- [131] P. Kivits, H.J.L. Hagebeuk, *Journal of Luminescence* **15** (1977), 1-27
- [132] W. Drozdowski, „Termoluminescencja i spektroskopia monokryształów LuAlO_3 i $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ ”, praca magisterska, Instytut Fizyki UMK, Toruń 1996
- [133] J.L. Merz, P.S. Pershan, *Physical Review* **162** (1967), 217-247
- [134] K. Atobe, *Journal of Chemical Physics* **71** (1979), 2588-2594
- [135] V.V. Ratnam, H.D. Banerjee, *Physica Status Solidi* **A36** (1976), 693-697
- [136] B. Jassemnejad, S.W.S. McKeever, *Journal of Physics D: Applied Physics* **20** (1987), 323-328

- [137] D.W. McMasters, B. Jassemnejad, S.W.S. McKeever, *Journal of Physics D: Applied Physics* **20** (1987), 1182-1190
- [138] B. Jassemnejad, R.J. Abbundi, M.D. Brown, S.W.S. McKeever, *Physica Status Solidi* **A108** (1988), 753-764
- [139] C. Shi, Z. Xie, J. Deng, Y. Dong, X. Yang, Y. Hu, Y. Tian, Y. Kan, G. Chen, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **79** (1996), 87-90
- [140] G.F.J. Garlick, A.F. Gibson, *Proceedings of the Physical Society* **60** (1948), 574-590
- [141] G.J. Hollingsworth, D.S. McClure, „Photoionization and Photochemical Production of Color Centers in Ce^{3+} - and $\text{Ce}^{3+}:\text{Na}^+$ -Doped CaF_2 ”, *Physical Review* **B48** (1993), 13280-13285
- [142] G. Zimmerer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A308** (1991), 178-186
- [143] <http://www-hasylab.desy.de>; HASYLAB, Hamburg (Niemcy)
- [144] L.M. Bollinger, G.E. Thomas, *Review of Scientific Instruments* **32** (1961), 1044-1050
- [145] D. Wiśniewski, *Journal of Alloys and Compounds* **300&301** (2000), 483-487
- [146] L. Bøtter-Jensen, *Nuclear Tracks Radiation Measurements* **14** (1988), 177-180
- [147] W. Hoogenstraaten, *Philips Research Reports* **13** (1958), 515-693
- [148] C. Furetta, G. Kitis, J.H. Kuo, L. Vismara, P.S. Weng, *Journal of Luminescence* **75** (1997), 341-351
- [149] T.M. Pisters, R. Melendrez, W. Drozdowski, *Radiation Protection Dosimetry* **84** (1999), 127-130
- [150] T.M. Pisters, A.J.J. Bos, *Journal of Physics D: Applied Physics* **27** (1994), 1747-1756
- [151] R.J. Lang, *Canadian Journal of Research* **A14** (1936), 127-130
- [152] K.H. Yang, J.A. DeLuca, *Physical Review* **B17** (1978), 4246-4255
- [153] T. Hoshina, *Journal of the Physical Society of Japan* **48** (1980), 1261-1268
- [154] N.V. Starostin, V.N. Ganin, A.K. Gerasyuk, *Fizika Tverdogo Tela* **19** (1977), 495-499
- [155] J.B. Czirr, E. Catalano, *Nuclear Instruments and Methods* **143** (1977), 487-488
- [156] A.J. Wojtowicz, M. Balcerzyk, E. Berman, A. Lempicki, *Physical Review* **B49** (1994), 14880-14895
- [157] Y. Sakai, M. Kawahigashi, T. Minami, T. Inoue, S. Hirayama, *Journal of Luminescence* **42** (1989), 317-324
- [158] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *Journal of Chemical Physics* **49** (1968), 4447-4449
- [159] K.S. Thomas, S. Singh, G.H. Dieke, *Journal of Chemical Physics* **38** (1963), 2180-2190
- [160] P. Niezgoda, „Radioluminescencja i fotoluminescencja fluorku baru aktywowanego jonami wybranych pierwiastków ziem rzadkich”, praca magisterska, Instytut Fizyki UMK, Toruń 1996
- [161] L.H. Brixner, *Materials Chemistry and Physics* **16** (1987), 253-281
- [162] W. Drozdowski, J. Głodo, A.J. Wojtowicz, *HASYLAB Annual Report 1999*, HASYLAB, Hamburg 2000, str. 345-346
- [163] J. Becker, J.Y. Gesland, N.Yu. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer, *Journal of Luminescence* **78** (1998), 91-96
- [164] A.J. Caffrey, R.L. Heath, P.D. Ritter, C.D. van Siclen, D.F. Anderson, S. Majewski, *IEEE Transactions on Nuclear Science* **33** (1986), 230-234