



Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Instytut Fizyki
Katedra Fizyki Stosowanej



Michał Makowski

Własności spektroskopowe i scyntylicyjne
kryształów β -Ga₂O₃ czystych
i aktywowanych jonami Ce³⁺

Rozprawa doktorska przedstawiona Radzie Dyscypliny Nauki Fizyczne
jako częściowe spełnienie wymagań na stopień naukowy doktora,
wykonana pod kierownictwem prof. dr. hab. Winicjusza Drozdowskiego
oraz dr. Marcina E. Witkowskiego

Toruń, 2021 r.



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

- *promotorom prof. dr. hab. Winicjuszowi Drozdowskiemu oraz dr. Marcinowi E. Witkowskiemu, za wszelką okazaną pomoc oraz życzliwą opiekę naukową,*
- *prof. Andrzejowi J. Wojtowiczowi za wkład w mój rozwój naukowy oraz owocną wieloletnią współpracę,*
- *dr. Zbigniewowi Gałązce, dr. Klausowi Irmscherowi oraz dr. Andreasowi Fiedlerowi za gościnność oraz pomoc podczas przeprowadzania pomiarów w Institut für Kristallzüchtung w Berlinie,*
- *Narodowemu Centrum Nauki (NCN) oraz Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) za finansowanie projektu „ β -Ga₂O₃:Ce Semiconductor as a New Scintillator - Investigation of Spectroscopic and Scintillation Properties (GO SCINT)”, nr 2016/23/G/ST5/04048 (NCN) / GA 2057/2-1 (DFG),*
- *Europejskiej akcji FAST “Fast Advanced Scintillator Timing” nr TD1401 za sfinansowanie stażu w Institut für Kristallzüchtung w Berlinie,*
- **Rodzicom za trud włożony w wychowanie,**
- *wszystkim, których nie sposób wymienić, a którzy mieli wpływ na to kim obecnie jestem.*

Dziękuję!



Abstract

This research was aimed at extending the knowledge about scintillation properties of pure and doped gallium oxide (β -Ga₂O₃) crystals, belonging to the group of wide bandgap oxide semiconductors. Thanks to its unique combination of transparency (down to VUV region) and semiconductivity, there are ongoing studies carried out, aimed at creation of a plethora of electronic devices, e.g. Schottky diodes, photodetectors or nuclear radiation detectors with gallium oxide crystals.

Deep level transient spectroscopy (DLTS) measurements of Ce doped crystals revealed presence of two additional peaks not mentioned in the literature before, nevertheless those additional structures are related with impurities introduced to the sample with cerium oxide powder. Investigation of scintillation and luminescence properties consisted of pulse height spectra (PHS) and scintillation time profile (STP), as well as radio- and thermoluminescence measurements on β -Ga₂O₃ samples, either pure or doped with Ce, Si, Ce+Si, Al, Al+Ce, and Al+Ce+Si. PHS measurements revealed that the highest scintillation yield (8920 ph/MeV) and lowest energy resolution (10.7%) were obtained for pure crystals with free electron concentration at a level of 10^{16} cm⁻³. With increase of free carrier concentration, light yield decreased due to the Auger quenching. New approach was proposed and applied to analyze STP curves. Instead of measuring only the signal coming from the sample, apparatus response was also registered. Those signals were deconvolved and then the obtained curve was fitted with a multi-exponential decay. This procedure allows to get rid of any components not originating from the sample. Interestingly, it was proven that fastest mean decay time was achieved for highly conductive or insulating samples, which had the lowest scintillation yields. Therefore a compromise has to be found in order to obtain both fast and efficient β -Ga₂O₃ scintillator crystals. This compromise seems to be pure gallium oxide with a free carrier concentration at a level of 10^{16} - 10^{18} cm⁻³. Radioluminescence spectra revealed the presence of a double band regardless of the doping, attributed to the gallium oxide host emission. For each sample some negative thermal quenching of radioluminescence was observed and analyzed. Thermoluminescence measurement between 10 and 350 K indicated the presence of four characteristic peaks. It was proven that two (low-temperature) peaks are in fact built from quasi-continuous distribution of traps.

Acknowledgements

This research has been financed from the funds of the Polish National Science Centre (NCN) and the German Research Foundation (DFG) in frames of a joint grant (NCN: 2016/23/G/ST5/04048, DFG: GA 2057/2-1), as well as of the European Cooperation in Science and Technology (action no. TD1401 “Fast Advanced Scintillator Timing”).



Spis treści

Wstęp	6
1. Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią	8
1.1. Wprowadzenie	8
1.2. Podział ciał stałych	9
1.2.1. Izolatory	10
1.2.2. Półprzewodniki	11
1.2.3. Przewodniki	11
1.3. Efekt fotoelektryczny	11
1.4. Zjawisko Comptona	12
1.5. Krecja i anihilacja par	14
1.6. Oddziaływanie prędkich elektronów z materią	14
1.7. Całkowity współczynnik osłabienia wiązki	15
2. Fizyczne podstawy zjawiska scyntylacji	16
2.1. Wstęp	16
2.2. Konwersja energii	17
2.3. Transfer energii	18
2.4. Luminescencja	19
2.5. Całkowita wydajność procesu scyntylacji	20
3. Charakterystyka kryształów tlenku galu	22
3.1. Metody hodowli	22
3.1.1. Metoda Czochralskiego	22
3.1.2. Metoda Bridgmana	23
3.1.3. Metoda OFZ	24
3.1.4. Porównanie	25
3.2. Własności fizyko-chemiczne	26



4. Techniki eksperymentalne	28
4.1. Aparatura pomiarowa w Leibniz-Institut für Kristallzuchtung	28
4.1.1. Układ do spektroskopii głębokich poziomów energetycznych defektów	28
4.1.2. Układ do pomiarów przewodnictwa z wykorzystaniem zjawiska Halla	30
4.2. Aparatura pomiarowa w Instytucie Fizyki UMK	32
4.2.1. Układ do spektroskopii gamma	32
4.2.2. Układ do badań radio- i termoluminescencji	38
5. Wyniki przeprowadzonych badań z dyskusją	43
5.1. Pomiary w Leibniz-Institut für Kristallzuchtung	43
5.1.1. Spektroskopia głębokich poziomów energetycznych defektów	43
5.1.2. Pomiary przewodnictwa z wykorzystaniem zjawiska Halla	47
5.2. Pomiary w Instytucie Fizyki UMK	50
5.2.1. Widma wysokości impulsu	51
5.2.2. Profile czasowe scyntytacji	59
5.2.3. Radioluminescencja	70
5.2.4. Termoluminescencja	94
6. Podsumowanie	108
Bibliografia	113
Spis rysunków	117
Spis tabel	122



Wstęp

Czym dokładnie jest scyntylator? Jednym zdaniem można podsumować, iż jest to materiał konwertujący niewidzialne promieniowanie jonizujące na promieniowanie z zakresu widzialnego, nadfioletu czy podczerwieni. Nie trzeba również należeć do grona naukowców, aby czerpać korzyści z tej gałęzi fizyki. Wystarczy wspomnieć, iż materiały scyntylacyjne są wykorzystywane chociażby w medycynie, ratującej ludzkie życie. Jednym z takich zastosowań jest pozytronowa tomografia emisyjna (PET – *ang.* positron emission tomography) służąca do obrazowania medycznego ciała pacjenta [1].

Historia materiałów scyntylacyjnych rozpoczyna się na początku XX wieku od wolframianu wapnia (CaWO_4) oraz siarczku cynku domieszkowanego jonami srebra (ZnS:Ag) [2]. Przez około 40 lat znano tylko i wyłącznie te dwa materiały i ten okres określić można jako pierwszy etap w historii scyntylatorów. Drugi etap rozpoczął się w okolicach lat 40. XX wieku, kiedy to wynaleziono pierwszy fotopowielacz [3], co zapoczątkowało potężny wzrost zainteresowania materiałami scyntylacyjnymi i - co za tym idzie - odkrywanie coraz to nowych związków. Kolejnym przełomem w historii tej gałęzi fizyki był rok 1970, kiedy to ulepszono dostępne metody hodowli kryształów, co umożliwiło produkcję materiałów o znacznie wyższej temperaturze topnienia. Dodatkowo od tego momentu materiały zaczęto również domieszkować jonami ceru, co umożliwiło otrzymanie szybkiej i wydajnej emisji d-f [4]. Odkrycie chlorku lantanu domieszkowanego cerem ($\text{LaCl}_3:\text{Ce}$) w 2000 roku [5] zakończyło umowny etap trzeci w historii scyntylatorów i można powiedzieć, że obecnie znajdujemy się w jej czwartym etapie. Pomimo obecności kilku półprzewodników w diagramie opublikowanym przez Dorenbosa [2], próżno szukać tam głównego bohatera niniejszej rozprawy, tj. tlenku galu, który należy do grona scyntylujących półprzewodników.

Mimo iż gal (oraz jego pochodne) został odkryty przez de Boisbaudrana już w XIX wieku [6], dopiero w ostatnich latach dość dużą uwagę środowiska naukowego przykuły czyste kryształy tlenku galu jako potencjalny materiał scyntylacyjny. Było to spowodowane faktem, iż grupa scyntylujących półprzewodników wciąż nie jest zbyt pokaźna. Dodatkowo „świeżość” tego związku jako scyntylatora sugeruje, że jeszcze wiele można w nim ulepszyć. Już teraz mówi się o zastosowaniach tego materiału w przemyśle, np. do budowy diod Schottky’ego, fotodetektorów czy detektorów promieniowania jądrowego [7], [8]. Pierwszym, który zaprezentował własności scyntylacyjne tego materiału był Yanagida ze współpracownikami [9]. Mimo iż podane przez niego wartości wydajności scyntylacji są znacznie przeszacowane [10], praca ta wywołała dość duże poruszenie w środowisku fizyków zajmujących się tą tematyką.



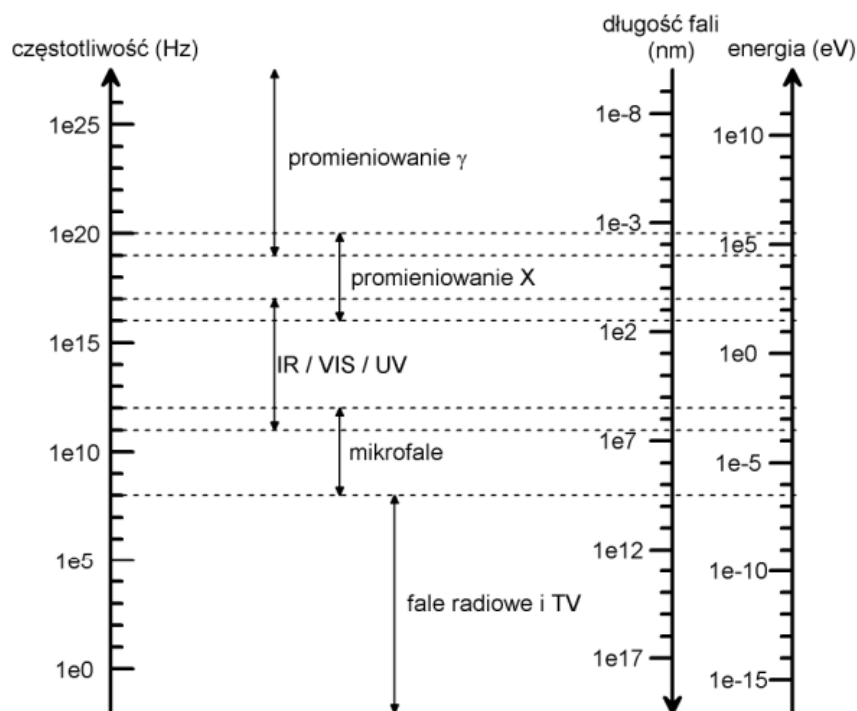
Niniejsza praca ma na celu przedstawienie oraz analizę wyników pomiarów własności scyntylacyjnych, optycznych oraz elektrycznych kryształów β -Ga₂O₃, zarówno czystych jak i domieszkowanych cerem, krzemem i glinem. Znaczna większość badań została wykonana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Kryształy przygotowano natomiast w Leibniz Institut für Kristallzüchtung w Berlinie, gdzie również zbadano ich własności elektryczne. Ten wspólny toruńsko-berliński program naukowy zyskał wsparcie finansowe Narodowego Centrum Nauki (NCN) i jego niemieckiego odpowiednika Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) w ramach łączonego grantu pt. „ β -Ga₂O₃:Ce Semiconductor as a New Scintillator - Investigation of Spectroscopic and Scintillation Properties (GO SCINT)”, konkurs Beethoven 2, nr 2016/23/G/ST5/04048 (NCN) / GA 2057/2-1 (DFG).



1. Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materia

1.1. Wprowadzenie

Promieniowaniem nazywamy emisję energii w postaci fali rozchodzącej się w dowolnym ośrodku materialnym. Spośród kilku rodzajów promieniowania, w bieżącym rozdziale zostanie opisane jedynie promieniowanie elektromagnetyczne, w którym energia przenoszona jest za pośrednictwem fotonów. Uproszczony podział promieniowania w funkcji energii, długości fali oraz częstotliwości przedstawiono schematycznie na rysunku 1.1. W zależności od ilości niesionej energii, promieniowanie elektromagnetyczne można podzielić na dwa rodzaje: niejonizujące oraz jonizujące.



Rys. 1.1. Uproszczony podział promieniowania elektromagnetycznego.

Na rys. 1.1 IR oznacza podczerwień (*ang.* infrared), VIS – promieniowanie z zakresu widzialnego (*ang.* visible), zaś UV to nadfiolet (*ang.* ultraviolet). Granica pomiędzy promieniowaniem jonizującym a niejonizującym przebiega pomiędzy promieniowaniem z zakresu rentgenowskiego a nadfioletem, czyli w okolicy 3 eV.



W przypadku promieniowania niejonizującego jego energia jest niewystarczająca, aby wywołać efekt jonizacji atomów ośrodka, w którym się ono rozchodzi. Jedynym skutkiem oddziaływania takiego promieniowania z atomami absorbenta może być wzbudzenie elektronów ośrodka na wyższe poziomy energetyczne.

Promieniowanie jonizujące natomiast, jak sama nazwa wskazuje, oprócz wzbudzenia elektronów w materiale powoduje również jonizację atomów ośrodka z którym oddziałuje. Ze względu na niesioną przez siebie energię oraz przenikliwość jest ono niebezpieczne dla zdrowia, dlatego też należy pamiętać o wszelkich środkach ostrożności podczas pracy ze źródłami promieniowania jonizującego [11]. W bieżącym rozdziale zostaną opisane jedynie skutki oddziaływania promieniowania jonizującego z materią.

1.2. Podział ciał stałych

Zgodnie z pasmową teorią ciała stałego struktura energetyczna każdego kryształu składa się z szeregu pasm dozwolonych energii podzielonych przerwami energii wzbronionych (E_g – *ang.* energy gap) [12]. Poziomy energetyczne jonów tworzących dany związek są źródłem tych pasm. Zapelnione powłoki elektronowe tworzą pasmo walencyjne (VB – *ang.* valence band) natomiast puste powłoki elektronowe tworzą pasmo przewodnictwa (CB – *ang.* conduction band). Szerokość przerwy energii wzbronionych wyznacza się jako wartość bezwzględną różnicy położenia CB (E_c) oraz VB (E_v).

$$E_g = |E_c - E_v| \quad (1.1)$$

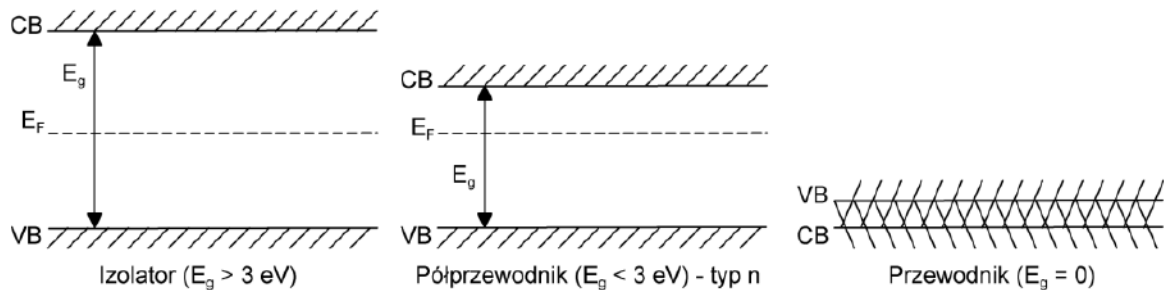
W przypadku idealnego kryształu w przerwie energii wzbronionych nie występują żadne poziomy energetyczne. Jednakże w przyrodzie nic nie jest idealne, stąd na skutek powstawania różnego rodzaju defektów w kryształach bądź umyślnie dodanych domieszek, w przerwie energii wzbronionych pojawić się mogą dodatkowe poziomy.

W wyniku absorpcji padającego promieniowania elektrony z pasma walencyjnego mogą ulec przeniesieniu do pasma przewodnictwa. W przypadku materiałów o niewielkiej przerwie energii wzbronionych przeniesienie może nastąpić wskutek absorpcji energii termicznej, jednak dla temperatury pokojowej (~300 K) energia ta wynosi zaledwie 0.02 eV, tak więc proces ten jest niezwykle mało prawdopodobny.

W pasmowej teorii ciała stałego zgodnie z zakazem Pauliego obsadzone są poszczególne powłoki elektronowe poziomu Fermiego (E_F). W izolatorach poziom Fermiego znajduje się dokładnie w połowie przerwy energii wzbronionych, w półprzewodnikach w zależności od rodzaju (typ n albo p) jego położenie przesuwają się w stronę któregoś z pasm (w stronę VB dla półprzewodnika typu p, w stronę CB dla półprzewodnika typu n). W przewodnikach, dla



których wartość E_g jest równa 0, pojęcie poziomu Fermiego traci sens. Poglądowy rysunek przedstawiający ideę modelu pasmowego przedstawiono na rysunku 1.2.



Rys. 1.2. Poglądowy schemat struktury pasmowej ciała stałego z uwzględnieniem poziomu Fermiego.

1.2.1. Izolatory

Zazwyczaj materiały, w których przerwa energii wzbronionych jest większa niż 3 eV [13], klasyfikuje się jako izolatory. Oprócz kryterium wielkości przerwy energii wzbronionych izolator można wyróżnić spośród dwóch pozostałych grup materiałów, korzystając z ich elektrycznej oporności właściwej (rezystywności), która w tym przypadku powinna być wyższa niż $10^{10} \Omega\text{cm}$ [14].

Oba te kryteria podziału nie dają stu procent pewności, czy badany materiał jest izolatorem czy może jednak słabym półprzewodnikiem. Przykładem może być tutaj chociażby związek będący tematem niniejszej rozprawy doktorskiej, tlenek galu o przerwie energii wzbronionych 4.9 eV, który jest materiałem półprzewodnikowym a jego rezystywność mieści się w przedziale 0.1-0.3 Ωcm [7]. Można również posłużyć się przykładem siarczku kadmu (CdS), dla którego elektryczna oporność właściwa może osiągać wartości z przedziału od $10^{-3} \Omega\text{cm}$ aż do $10^{12} \Omega\text{cm}$, a który bez wątplenia jest półprzewodnikiem.

Jako iż tematem niniejszej rozprawy doktorskiej są własności scyntylacyjne, warto wspomnieć, że znaczna część obecnie znanych scyntylatorów zaliczana jest do grona izolatorów. Jako sztandarowe przykłady mogą tutaj posłużyć granaty itru (YAG), lutetu (LuAG) czy granaty gadolinowo-galowe (GAGG) domieszkowane jonami ziem rzadkich [15]–[18].



1.2.2. Półprzewodniki

Materiały o przerwie energii wzbronionych mniejszej od 3 eV czy rezystywności z zakresu od $10^{-4} \Omega\text{cm}$ do $10^{10} \Omega\text{cm}$ klasyfikuje się jako półprzewodniki [13],[14]. W przypadku takich związków w temperaturze pokojowej pasmo walencyjne jest prawie całkowicie wypełnione elektronami, jedynie niewielka ich liczba zdołała zgromadzić wystarczająco dużo energii termicznej, aby przejść do pasma przewodnictwa.

Przykładem półprzewodnikowych scyntylatorów może być znany od lat, lecz wciąż będący obiektem badań, tlenek cynku (ZnO) [19], [20] czy chociażby wspomniany wcześniej tlenek galu ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) [9], [10], [21].

1.2.3. Przewodniki

W przypadku materiałów przewodnikowych, jak już zostało to wspomniane, pojęcia pasm walencyjnego, przewodnictwa czy przerwy energii wzbronionych tracą sens. Jako iż szerokość przerwy energii wzbronionych jest równa 0, w przypadku tej klasy materiałów pasmo walencyjne jest również pasmem przewodnictwa, tak więc nośniki mogą się swobodnie przemieszczać. Ponieważ powstawanie błysku świetlnego (scyntytacji – rozdział 2) odbywa się jedynie przy obecności przerwy energii wzbronionych, o żadnym przewodzącym scyntylatorze nie może być mowy.

1.3. Efekt fotoelektryczny

Odkrycie przez Alexandra E. Becquerela efektu fotowoltaicznego w 1839 roku [22] dało podstawy do pracy oraz intensywnego rozwoju fotowoltaiki oraz fotoprzewodnictwa [23]. W 1887 roku Heinrich Hertz jako pierwszy opisał efekt fotoelektryczny [24]. Praca Hertza wywołała burzliwą dyskusję w środowisku naukowym i wielu eksperymentatorów przeprowadziło doświadczenie Hertza, potwierdzając jego obserwację, iż naładowana ujemnie powierzchnia cynkowa gwałtownie wytraca zgromadzony ładunek w przypadku naświetlania promieniowaniem z zakresu nadfioletu [25].

Efekt fotoelektryczny polega na oddziaływaniu fotonu z atomem bądź jonem badanego materiału, co prowadzi do całkowitego przekazania energii padającego kwantu promieniowania (anihilacji fotonu) oraz wybicia jednego z elektronów materiału, tzw. fotoelektronu. Zjawisko to jest najbardziej prawdopodobne dla powłoki K, w przypadku kiedy energia padającego promieniowania przewyższa energię wiązania na tej powłoce [26]. Wyemitowany fotoelektron



unoszą energię (E_{e^-}) równą energii padającego promieniowania ($h\nu$) pomniejszonej o wartość energii wiązania elektronu (E_b), zgodnie z równaniem 1.2.

$$E_{e^-} = h\nu - E_b \quad (1.2)$$

W następstwie efektu fotoelektrycznego powstaje dziura na powłoce, z której wybity został elektron. Dziura ta jest szybko zapelniana przez jeden ze swobodnych elektronów w materiale bądź przez elektron ze słabiej związanych powłok. Nadwyżka energii elektronu może zostać zagospodarowana w dwojaki sposób. Pierwszy z nich to emisja promieniowania rentgenowskiego, które zwykle ulega reabsorpcji, zapoczątkowując tym samym kolejny efekt fotoelektryczny. Drugim z procesów pozbycia się nadwyżki energii jest proces Augera polegający na przekazaniu przez elektron zbędnej energii innemu elektronowi ze swojej pierwotnej powłoki, co powoduje jego uwolnienie. Jeśli, któryś z tych procesów zajdzie na powierzchni badanego kryształu, mamy do czynienia z efektem fotoelektrycznym zewnętrznym. W przeciwnym przypadku energia uwolnionego fotoelektronu jest przekazywana innym elektronom w materiale.

Do chwili obecnej dysponujemy jedynie przybliżonym wyrażeniem pozwalającym na wyznaczenie prawdopodobieństwa zajścia efektu fotoelektrycznego (μ_τ), zawierającym w sobie zarówno liczbę atomową atomów badanego materiału (Z), jak i energię padającego promieniowania gamma (E_γ). Parametr m to stała zawierająca się przedziale od 4 do 5, zaś n to liczba atomów w jednostce objętości absorbenta [27].

$$\mu_\tau \approx \text{constant} \cdot n \cdot \frac{Z^m}{E_\gamma^{3.5}} \quad (1.3)$$

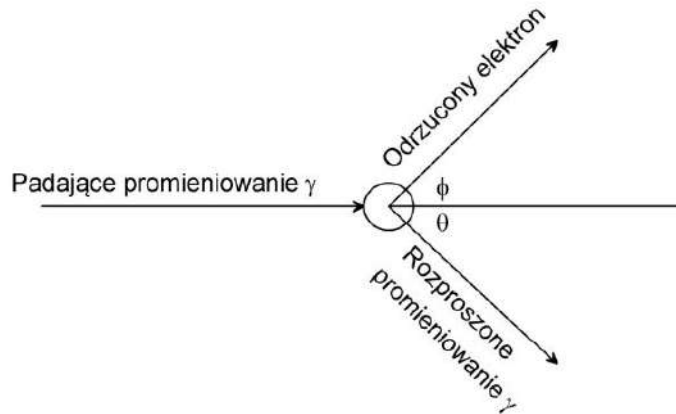
Zgodnie z równaniem 1.3 prawdopodobieństwo zajścia efektu fotoelektrycznego wzrasta dla atomów o większej liczbie atomowej oraz dla relatywnie niewielkich energii padającego promieniowania gamma.

1.4. Zjawisko Comptona

Proces nieelastycznego rozpraszania kwantu promieniowania rentgenowskiego na swobodnych elektronach został po raz pierwszy zaobserwowany przez Artura H. Comptona w 1922 roku [28] i od nazwiska odkrywcy nosi nazwę zjawiska (rozpraszania) Comptona. W wyniku oddziaływania wiązki fotonów ze słabo związanymi bądź swobodnymi elektronami w materiale absorbenta następuje częściowe rozproszenie niektórych fotonów pod kątem θ i



związane z tym wytracenie ich energii. Poglądowy schemat rozpraszania Comptona został przedstawiony na rysunku 1.3.



Rys. 1.3. Poglądowy schemat zjawiska Comptona.

W przypadku oddziaływania wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego z materią rozpraszanie Comptonowskie jest zazwyczaj dominującym zjawiskiem [26]. Zgodnie z zasadami zachowania energii i pędu wyznaczyć można energię, jaką unosi ze sobą rozproszony foton w funkcji kąta rozproszenia (θ). Zależność tę opisuje równanie 1.4.

$$hv' = \frac{hv}{1 + \frac{hv}{m_0c^2}(1 - \cos \theta)} \quad (1.4)$$

Oznaczenia użyte we wzorze 1.4 to odpowiednio: hv' - energia uniesiona przez rozproszony foton, hv - energia padającego kwantu promieniowania, m_0c^2 - energia spoczynkowa elektronu wynosząca dokładnie 511 keV. Z równania 1.4 wywnioskować można, iż dla małych kątów rozproszenia (θ) wartość energii przekazanej przez padający foton elektronowi stanowi relatywnie niewielki ułamek jego energii początkowej. Prawdopodobieństwo zajścia efektu Comptona wzrasta wraz z liczbą elektronów, na których może dość do rozpraszania (Z) oraz maleje ze wzrostem energii padających fotonów zgodnie ze wzorem:

$$\mu_\sigma = nZf(E_\gamma) \quad (1.5)$$

gdzie $f(E_\gamma)$ to funkcja energii padającego promieniowania γ , natomiast n - podobnie jak w przypadku efektu fotoelektrycznego - oznacza liczbę atomów w jednostce objętości absorbenta.



1.5. Krecja i anihilacja par

W przypadku, kiedy energia padającego kwantu promieniowania jonizującego przekracza dwukrotnie wartość energii spoczynkowej elektronu (1.022 MeV), oprócz efektu fotoelektrycznego oraz rozpraszania Comptona pojawia się kolejne zjawisko, które należy rozważyć – tzw. krecja par. Foton oddziałujący z badanym materiałem znika a w jego miejsce wygenerowana zostaje para elektron-pozyton. Energia padającego kwantu promieniowania pomniejszona o 1.022 MeV zostaje po równo uniesiona przez obie te cząstki w postaci energii kinetycznej. W praktyce jednak aby wkład do rejestrowanego widma pochodzący od efektu krecji par był istotny, energia padającej wiązki promieniowania musi przekraczać kilka MeV [26].

Jako iż pozyton jest cząstką niestałą, ulegnie on anihilacji z napotkanym elektronem po odpowiednim wyhamowaniu w materiale absorbenta, skutkiem czego jest emisja dwóch fotonów anihilacyjnych, które zazwyczaj na skutek efektu fotoelektrycznego ulegają reabsorpcji. Liniowy współczynnik krecji par (μ_k) wyrażony jest wzorem:

$$\mu_k = nZ^3f(E_\gamma, Z), \quad (1.6)$$

w którym użyte oznaczenia są zgodne z tymi wykorzystanymi do opisu dwóch poprzednich zjawisk. Natomiast $f(E_\gamma, Z)$ to funkcja słabo zmieniająca się z liczbą atomową a rosnąca ze wzrostem E_γ .

1.6. Oddziaływanie prędkich elektronów z materia

Skutkiem wystąpienia efektu fotoelektrycznego czy rozproszenia Comptonowskiego w materiale absorbenta jest wytworzenie prędkich elektronów, które jako cząstki obdarzone energią również oddziałują z atomami ośrodka. Oddziaływanie to zawiera elementy charakterystyczne oddziaływania ciężkich cząstek naładowanych, jednak będzie ono znacznie mniej przenikliwe ze względu na fakt, iż masy prędkich elektronów oraz elektronów ośrodka są jednakowe. Wyróżnia się dwa podstawowe procesy takiego oddziaływania.

Jonizacja atomów materiału następuje w przypadku kulombowskiego oddziaływania z elektronem ośrodka, na skutek czego część energii prędkiego elektronu zostaje przekazana do elektronu ośrodka, powodując jego oderwanie od atomu. Procesem równie prawdopodobnym do jonizacji atomu jest jego wzbudzenie, czyli przejście wzbudzonego elektronu do wyższego stanu energetycznego.



Drugi sposób oddziaływania prędkich elektronów z materiałem absorbenta wynika z ich zderzeń, co powoduje wytracenie ich prędkości. Każdy przyśpieszany czy spowalniany ładunek jest źródłem promieniowania elektromagnetycznego, tzw. promieniowania hamowania [29]. Promieniowanie to zwykle ulega absorbcji w materiale ośrodka, potęgując jego wzbudzenie.

1.7. Całkowity współczynnik osłabienia wiązki

Ze względu na fakt, iż zarówno efekt fotoelektryczny, rozpraszanie Comptonowskie, jak i kreacja par zachodzą niezależnie od siebie, należy wyznaczyć tzw. całkowity współczynnik osłabienia (*ang.* total linear attenuation coefficient), który jest sumą poszczególnych części składowych [27].

$$\mu [\text{cm}^{-1}] = \mu_{\tau} + \mu_{\sigma} + \mu_{\kappa} \quad (1.7)$$

Zgodnie z powszechnie znanym prawem Lamberta-Beera [30], wyrażonego wzorem (1.8), natężenie światła wychodzącego z materiału absorbenta (I) maleje wraz jego grubością (d):

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1.8)$$

gdzie I_0 to natężenie początkowe równoległej, monoenergetycznej wiązki promieniowania gamma. Jako iż liniowy współczynnik osłabienia wiązki jest zależny od gęstości absorbenta (ρ), wprowadza się masowy współczynnik osłabienia wyrażony wzorem:

$$\mu_c = \mu/\rho \quad (1.9)$$

W przypadku bardziej skomplikowanym, kiedy do czynienia mamy z materiałem zbudowanym z atomów o różnym współczynniku osłabienia wiązki, w pierwszym przybliżeniu stosuje się sumę ważoną współczynników osłabienia poszczególnych składników (μ_c^i) oraz ich część wagową (w_i).

$$\mu_c = \sum_i w_i \mu_c^i \quad (1.10)$$



2. Fizyczne podstawy zjawiska scyntylacji

2.1. Wstęp

Scyntylacja jest procesem konwersji wysokoenergetycznego, niewykrywalnego promieniowania jonizującego (γ lub X) na promieniowanie widzialne bądź z zakresu nadfioletu, które można z łatwością wykryć czy to przy pomocy ludzkiego wzroku czy też z wykorzystaniem specjalistycznych detektorów promieniowania. Materiały, które są w stanie zaabsorbować kwanty padającego promieniowania jonizującego a następnie w procesie luminescencji oddać zgromadzoną nadwyżkę energetyczną w postaci promieniowania elektromagnetycznego, nazywa się scyntylatorami.

Wyróżnić można kilka cech, którymi powinien charakteryzować się idealny scyntylator [26]. Są to między innymi:

- wysoka wydajność procesu konwersji,
- liniowość procesu konwersji – ilość emitowanego promieniowania elektromagnetycznego powinna być proporcjonalna do pochłoniętej przez absorber energii,
- przezroczystość dla zakresu długości fali odpowiadającej luminescencji, zapewniająca brak jej reabsorpcji w kryształach,
- krótkie czasy zaniku luminescencji,
- dobra struktura krystaliczna badanego materiału, umożliwiająca hodowlę dużych kryształów, odpowiednich do wykorzystania w detektorach promieniowania,
- odpowiedni współczynnik odbicia, umożliwiający w miarę bezstratną detekcję luminescencji przez np. fotokatodę fotopowielacza.

Oczywiście są to tylko wybrane parametry pozwalające wstępnie określić przydatność badanego materiału pod kątem zastosowań scyntylacyjnych. Nie ma i najprawdopodobniej nigdy nie będzie materiału zasługującego na miano scyntylatora idealnego. Należy więc zastosować pewne kompromisy w zależności od tego, w jakiej dziedzinie życia czy nauki będzie dany materiał stosowany. Dla przykładu w fizyce wysokich energii wydajność scyntylacji czy jej profil czasowy nie są aż tak ważnymi parametrami jak gęstość materiału absorbenta oraz jego odporność radiacyjna, w przeciwieństwie do scyntylatorów stosowanych np. w tomografii pozytonowej (PET), gdzie odporność radiacyjna nie jest aż tak ważna jak szybkość zaniku scyntylacji oraz jej wydajność kwantowa.

W procesie scyntylacji wyróżnić można trzy etapy [31]. Są to odpowiednio procesy konwersji, przekazu (transferu) energii oraz luminescencji, które zostały dokładniej opisane w poniższych podrozdziałach.



2.2. Konwersja energii

W procesie konwersji następuje pochłonięcie energii padającego promieniowania i wytworzenie w sieci krystalicznej tysięcy par elektron-dziura. Podczas tego etapu scyntylacji zachodzą wcześniej omówione zjawiska, tj. efekt fotoelektryczny (podrozdział 1.3), rozpraszanie Comptonowskie (podrozdział 1.4) oraz kreacja par elektron-pozyton (podrozdział 1.5). Wydajność procesu konwersji zależy bezpośrednio od liczby utworzonych par elektron-dziura, dlatego też wszystkie pozostałe procesy, które mogą zajść w badanym materiale, można uznać za pasożytnicze względem scyntylacji. Według Robbinsa, przy założeniu niewielkich strat na fononach, minimalna energia potrzebna do wykreowania pary elektron-dziura (E_{rad}) wyrażona jest wielokrotnością wartości przerwy energii wzbronionych (E_g) [32]:

$$E_{\text{rad}} \approx 2.35 \cdot E_g \quad (2.1)$$

Wydajność procesu konwersji, oznaczaną parametrem β , można wyznaczyć korzystając ze wzoru 2.2 jako stosunek minimalnej energii potrzebnej do wykreowania pary elektron-dziura do energii, która byłaby potrzebna przy założeniu braku jakichkolwiek strat (E), co równa się stosunkowi liczby wykreowanych par elektron-dziura (n_{e-h}) do liczby par, jakiej można oczekiwać przy braku strat energii (n_0).

$$\beta = \frac{E_{\text{rad}}}{E} = \frac{n_{e-h}}{n_0} \quad (2.2)$$

Jak łatwo się domyślić, wartości parametru β są zawsze mniejsze od jedności. Im większa wartość wydajności konwersji tym lepszy scyntylator. Każda para elektron-dziura jest obdarzona pewną energią kinetyczną, dzięki czemu może poruszać się w obrębie kryształu, oddziałując z atomami ośrodka. Jeśli ta energia jest wystarczająca do wygenerowania kolejnej pary e-h, to proces ten niezwłocznie zachodzi i powtarza się aż do momentu, kiedy pozostała energia kinetyczna jest niewystarczająca do kreacji kolejnej pary e-h.



2.3. Transfer energii

W procesie przekazu energii, zwyczajowo określanego mianem transferu, energia zaabsorbowana przez scyntylator, która w wyniku procesu konwersji została zamieniona na energię par elektron-dziura, przekazana zostaje do centrów luminescencji [33]. Transfer ten odbywa się dzięki nośnikom, które przez pewien czas mogą zachować zdolność do poruszania się obrębie kryształu bądź ulec spułapkowaniu czy utworzyć ekscyton. Poniżej opisane zostaną te trzy procesy.

Transfer promienisty zachodzi w przypadku, kiedy pasmo luminescencji jednego centrum przynajmniej częściowo pokrywa się z pasmem absorpcji innego centrum. Wtedy to foton wyemitowany przez pierwsze centrum może zostać zaabsorbowany zanim zdąży opuścić kryształ, po czym następuje emisja, tym razem z drugiego centrum. Wkład promienistego transferu energii do procesu scyntylacji jest zazwyczaj mało istotny.

Ekscytony pasmowe mogą z łatwością przemieszczać się w kryształach bądź ulegać spułapkowaniu na centrach luminescencji. Równie często ekscytony mogą zostać uwięzione na defektach sieci krystalicznej. Jeżeli takie ekscytony są w stanie zanikać promieniście, to dają one wkład do rejestrowanego widma (widać to wyraźnie w przypadku widm luminescencji kryształów β -Ga₂O₃). Podobnie jak to zostało opisane w przypadku transferu promienistego, jeśli pasmo luminescencji takiego ekscytonu nakłada się na pasmo absorpcji innego centrum luminescencji, możliwy jest transfer bezpromienisty typu Forstera-Dextera [34]. Prawdopodobieństwo zajścia takiego zjawiska jest odwrotnie proporcjonalne do szóstej potęgi odległości pomiędzy ekscytonem a danym centrum luminescencji, dlatego też proces ten będzie miał istotny wkład do procesu scyntylacji w przypadku materiałów o dużej gęstości centrów luminescencji bądź takich, w których możliwe jest dyfuzyjne przemieszczanie się spułapkowanych ekscytonów.

Kolejnym z możliwych procesów transferu energii jest sekwencyjne pułapkowanie swobodnych nośników przez centra luminescencji. Proces ten można podzielić na trzy etapy. W kroku 1 swobodna dziura przemieszcza się w obrębie pasma walencyjnego kryształu i zostaje spułapkowana na centrum luminescencyjnym. Aby taki proces mógł mieć miejsce, koniecznym jest, aby stan podstawowy danego centrum znajdował się w paśmie energii wzbronionych tuż nad wierzchołkiem pasma walencyjnego oraz nie był on uprzednio zajęty. Po spułapkowaniu dziury jon (będący centrum luminescencyjnym) zyskuje dodatni kulombowski potencjał, co powoduje przyciągnięcie swobodnych elektronów z pasma przewodnictwa (krok 2). Ostatnim krokiem (3) jest bezpromieniste przekazanie energii powstałego w ten sposób ekscytonu strukturze elektronowej jonu domieszki [35]. Proces ten może również przebiegać z odwróceniem kolejności kroków 1 oraz 2. Ze względu na fakt, iż prawdopodobieństwo wychwytu dziury jest znacznie większe niż ma to miejsce w przypadku elektronu, odwrócenie kroków 1 oraz 2 wpływa znacznie na szybkość procesu transferu energii, a co za tym idzie, skraca się czas zaniku scyntylacji [36]. Aby proces sekwencyjnego wychwytu



swobodnych nośników był efektywny, poziomy energetyczne centrum luminescencji powinny znajdować się możliwie blisko pasm, tak aby wychwytywane nośniki nie musiały pokonywać dużej bariery potencjału związanej z oddziaływaniem elektron–sieć, oraz wskazana jest duża ruchliwość nośników w materiale [37].

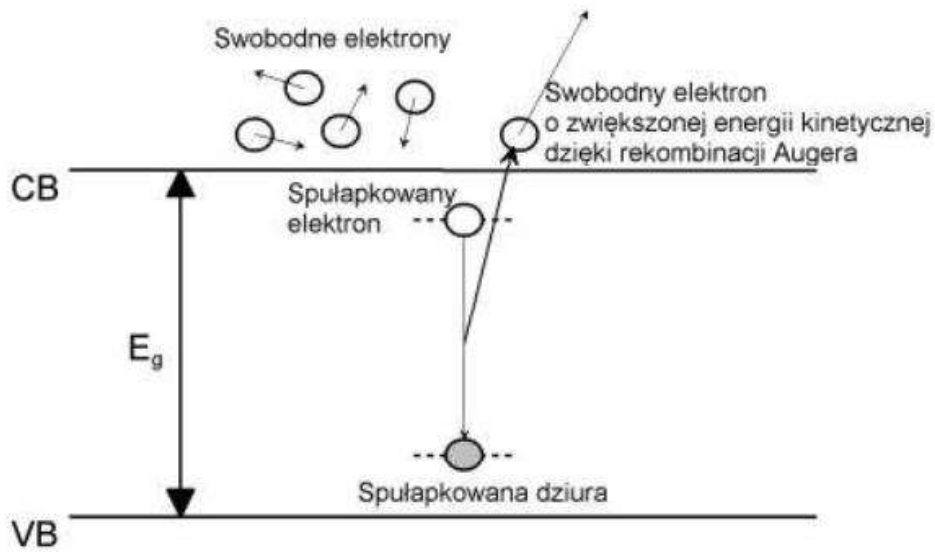
Transfer ekscytonowy oraz sekwencyjne pułapkowanie swobodnych nośników to dwa najczęściej występujące procesy transferu energii. Wydajność tego procesu (S) zależy w dużej mierze od wszelkich niepożądanych czynników, które mogą wpłynąć na jego przebieg, jak np. obecności pułapek o wysokim przekroju czynnym czy centrów rekombinacji bezpromienistej. Jak dotąd nie istnieje żaden bezpośredni sposób wyznaczenia wydajności procesu transferu energii. Istnieje jednak pośrednia metoda opisana w podrozdziale 2.5.

2.4. Luminescencja

Zgodnie z definicją sformułowaną przez Wawiłowa [38] „luminescencja jest nadwyżką promieniowania określonego ciała ponad jego promieniowanie termiczne w danej temperaturze, o czasie trwania dłuższym niż okres drgań emitowanej fali świetlnej”. Emisja fotonu ze wzbudzonego centrum jest ostatnim etapem procesu scyntytacji. Jest to jeden z najlepiej poznanych jego etapów. Kwantowa wydajność tego procesu (Q) jest dobrze znana, jej wartość mieści się w przedziale $0 \leq Q \leq 1$. Określić ją można jako stosunek liczby wyemitowanych (η_e) do pochłoniętych (η_a) kwantów promieniowania (2.3).

$$Q = \frac{\eta_e}{\eta_a} \quad (2.3)$$

W przypadku luminescencji półprzewodników warto zwrócić uwagę na fakt występowania zjawiska pasożytniczego, jakim jest efekt Augera. Zjawisko to może zachodzić w dwojaki sposób. Pierwszym z nich jest możliwość opisana w podrozdziale 1.3. Drugą możliwością jest tak zwana rekombinacja Augera, czyli rekombinacja pary e-h, której energia nie zostaje wypromieniowana w postaci fotonu lecz jest przekazywana elektronom swobodnym w postaci energii kinetycznej [39], [40]. Uproszczony schemat rekombinacji Augera przedstawiono na rysunku 2.1. Bez względu na to, która z powyższych możliwości dotyczy badanego materiału, obie będą niekorzystnie wpływać na intensywność rejestrowanej luminescencji.



Rys. 2.1. Uproszczony schemat rekombinacji Augera.

2.5. Całkowita wydajność procesu scyntylacji

Całkowita wydajność kwantowa scyntylacji (η) zależy od wydajności jej procesów składowych, opisanych w poprzednich podrozdziałach, a wyrazić ją można wzorem [32]:

$$\eta = \beta \cdot S \cdot Q \quad (0 \leq \eta, \beta, S, Q \leq 1) \quad (2.4)$$

Podczas gdy wartości parametrów β i Q można wyznaczyć w sposób teoretyczny, wartości parametru S można jedynie wyznaczyć w sposób pośredni, korzystając z metody zaproponowanej przez Łempickiego i współpracowników w 1993 roku [31]. Aby tego dokonać należy przeprowadzić pomiar wydajności scyntylacji (L) i przedstawić ją jako liczbę wyemitowanych przez scyntylator fotonów na 1 MeV zaabsorbowanej energii padającego kwantu gamma.

$$L = \frac{10^6}{2.25 \cdot E_g} \cdot \beta \cdot Q \cdot S \quad (2.5)$$



gdzie E_g to przerwa energii wzbronionych badanego materiału, wyrażona w eV, a pozostałe parametry są zgodne oznaczeniami używanymi do tej pory. Dzięki przekształceniu powyższego wzoru można wyznaczyć wartość wydajności procesu transferu energii, chociaż jak każda wartość wyznaczana pośrednio jest ona obarczona dość dużym błędem. Mimo tego wszystkie trzy parametry (zarówno β , Q jak i S) są niezwykle ważnymi parametrami charakteryzującymi każdy scyntylator.



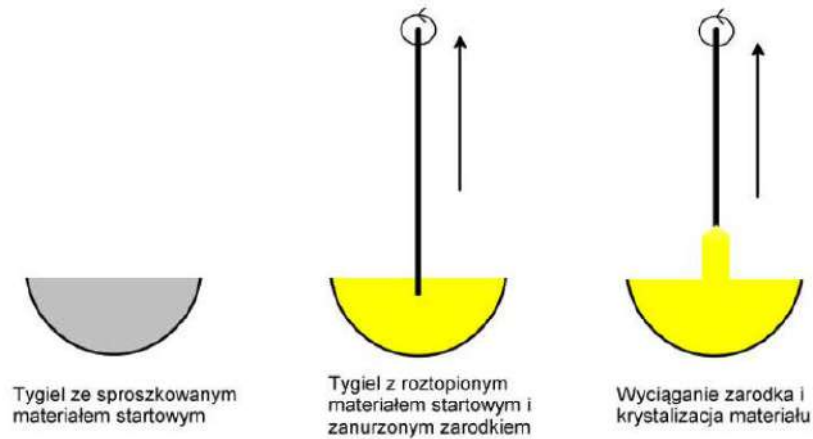
3. Charakterystyka kryształów tlenku galu

3.1. Metody hodowli

Istnieje wiele metod hodowli kryształów, których liczba oraz stopień skomplikowania znacznie wykracza poza zakres niniejszej rozprawy doktorskiej, jednak w dużym uproszczeniu można je podzielić na dwa rodzaje: metody wymagające zarodka oraz te, które go nie wymagają. Zarodkiem nazywa się niewielki fragment materiału docelowego o jak najlepszej jakości struktury krystalicznej. W rozdziale tym zostaną opisane trzy metody najpowszechniej stosowane w przypadku hodowli kryształów tlenku galu, z których każda należy do metod wymagających posiadania zarodka. Są to odpowiednio: metoda Czochralskiego, metoda Bridgmana oraz metoda optycznej strefy ciekłej. Przed przystąpieniem do hodowli kryształu z wykorzystaniem którejkolwiek z tych metod należy skorzystać z innej techniki (np. metody krystalizacji z roztworu bezwodnego; *ang.* flux method), które jednak prowadzą do powstania materiału o znacznie gorszej i losowej jakości. Przy pomocy technik mikroskopowych należy wybrać fragment o jak najbliższej ideałowi jakości struktury krystalicznej i wykorzystać go jako zarodek.

3.1.1. Metoda Czochralskiego

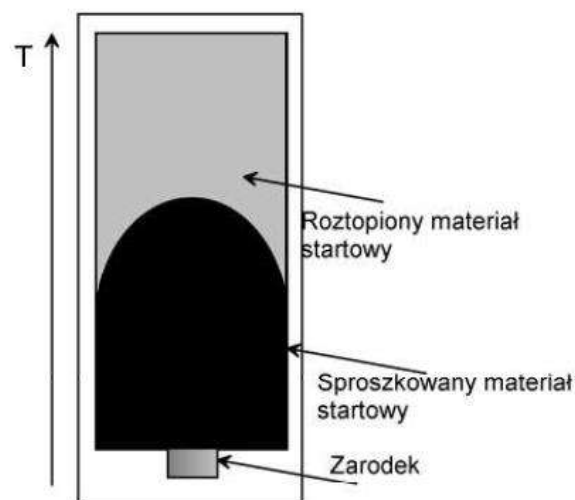
Pierwszą z metod jest metoda polskiego profesora Jana Czochralskiego, opracowana w 1916 roku [41], [42]. Metoda Czochralskiego jest jedną z wielu metod powszechnie stosowanych do hodowli kryształów, między innymi również tlenku galu [43]. Jedną z głównych niedogodności w wykorzystaniu tej metody jest konieczność posiadania zarodka materiału, który planuje się wyhodować. Całość procesu polega na zamocowaniu zarodka kryształu do pręta, którego położenie oraz prędkość obrotową można kontrolować z dużą dokładnością. Materiał, z którego wyhodowany ma zostać kryształ, roztapia się w tyglu i w tak powstałym roztopie zanurza się w zarodek. Następnie bardzo powoli (2 mm/h w przypadku kryształów β -Ga₂O₃) wyciąga się pręt, dodając do tego jego rotację (5-12 rpm dla β -Ga₂O₃) [44]. Dodatkowo, dzięki temu iż cały proces zachodzi w zamkniętej maszynie, można optymalizować atmosferę wzrostu kryształów [43]. Na rysunku 3.1 zaprezentowano schemat metody Czochralskiego.



Rys. 3.1. Poglądowy schemat sekwencji kroków w metodzie Czochralskiego.

3.1.2. Metoda Bridgmana

Inną metodą hodowli kryształów jest metoda zaprezentowana przez Bridgmana w 1925 roku [45]. Podobnie jak w przypadku metody Czochralskiego punktem wyjściowym jest materiał w formie proszku o jak największej czystości, który tym razem zamyka się w szczelnym tyglu. Następnie tygiel umieszcza się w środku zestawu cewek, dzięki którym możliwe jest uzyskanie odpowiedniego gradientu temperatur. Ostatnia z cewek osiąga temperaturę wymaganą do roztopienia materiału startowego, a każda kolejna utrzymuje niższą temperaturę, tak aby podczas wysuwania tygla roztopiony materiał powoli zastygał, formując kryształ. Całość układu cewek oraz kierunek ruchu tygla może być dwojaki: pionowy (wertykalny) bądź poziomy (horyzontalny) – stąd pierwszy człon nazwy metody. Na rysunku 3.2 zaprezentowano schemat wertykalnej metody Bridgmana.

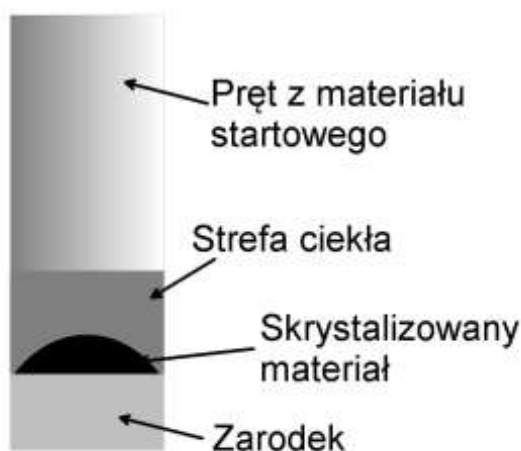


Rys. 3.2. Poglądowy schemat zawartości tygla w wertykalnej metodzie Bridgmana.



3.1.3. Metoda OFZ

Ostatnia z opisywanych tu metod należy do rodziny tzw. metod strefy ciekłej (FZ - *ang.* floating zone) i została po raz pierwszy zaprezentowana przez Williama Gardnera Pfanna w 1951 roku jako sposób produkcji kryształów germanu [46]. Metoda ta jest również pomyślnie wykorzystywana do hodowli kryształów β -Ga₂O₃. Tak jak dwie wyżej wymienione metody wymaga użycia zarodka hodowanego materiału [47]–[49]. Poglądowy schemat metody OFZ (*ang.* optical floating zone) został zaprezentowany na rysunku 3.3. Jedną z głównych zalet tej techniki jest fakt iż, w przeciwieństwie do technik opisanych powyżej, do wyhodowania kryształu nie potrzeba tygla a rozmiary kryształu definiowane są przez przepływający wokół gaz. Implikuje to jednak konieczność odpowiedniej preparacji materiału wykorzystywanego przy hodowli. W dwóch wyżej wymienionych metodach wystarczyło użyć sproszkowanego materiału o wysokiej czystości, podczas gdy w przypadku tej techniki musi on być dodatkowo uformowany pod wysokim ciśnieniem oraz wygrzany w wysokiej temperaturze, tak by przyjął formę walca zwanego odżywką (*ang.* nutrient). Jak przedstawiono na schemacie (rys. 3.3) wysokiej jakości zarodek kryształu umieszczony jest w specjalnym uchwycie a całość umieszcza się w kwarcowej tubie o znacznej średnicy, tak by nie posiadała ona punktów styku z hodowanym kryształem. Od góry natomiast wprowadza się odżywkę a całość procesu hodowli od kwarcowej tuby oddziela tłoczony gaz. Promieniowanie emitowane z zestawu lamp, przy pomocy zwierciadeł, jest skupiane na przecie z materiałem powodując jego roztopianie. Przy odpowiednim manewrowaniu ustawieniem zwierciadeł skupiana wiązka promieniowania porusza się wzdłuż odżywki, powodując roztopianie jej wyższych partii, z odpowiednio dobraną prędkością, umożliwiającą wcześniejszą krystalizację uprzednio roztopionej warstwy.



Rys. 3.3. Poglądowy schemat metody OFZ.



3.1.4. Porównanie

Wszystkie trzy wyżej wymienione metody należą do rodziny metod wymagających zarodka do wyhodowania kryształu. Poniżej opisane zostaną wady każdej z nich.

W przypadku metody Czochralskiego wysoka temperatura topnienia (*ang.* melting point), 1800 °C dla tlenku galu, wymusza wykorzystanie tygla irydowego (wielorazowego użytku). Trudności w hodowli kryształów Ga_2O_3 metodą Czochralskiego polegają na rozkładzie tego związku na lotne związki galu w atmosferze beztlenowej. Niestety w obecności dużej ilości tlenu irydowy tygiel zaczyna się utleniać. Rozwiązaniem jest metoda opracowana przez Gałązkę [43], polegająca na odpowiedniej manipulacji zawartością tlenu w komorze wzrostu kryształu. Dzięki temu zabiegowi znikają trudności pojawiające się podczas hodowli z wykorzystaniem metody Czochralskiego. Dodatkowo dzięki tej metodzie otrzymuje się kryształy bardzo dobrej jakości o średnicy sięgającej 50 mm.

W przypadku metody Bridgmana, jako iż całość materiału zamknięta jest w szczelnym tyglu, nie ma potrzeby korzystania z tygli irydowych. Można korzystać ze znacznie tańszych stopów platynowo-rodowych, które co prawda gorzej znoszą tak wysokie temperatury, jednak cechą tej metody jest fakt, iż takie tygle i tak są jednorazowego użytku, gdyż aby wyjąć wyhodowany kryształ, należy tygiel zniszczyć. Dodatkowo, kolejną wadą tej metody wynikającą z wykorzystania zamkniętego tygla jest brak możliwości kontroli atmosfery wzrostu kryształu.

W metodzie OFZ największą trudność sprawia uformowanie prętów karmiących dla materiału o tak wysokiej temperaturze topnienia. Dodatkowo kształt kryształu, jako iż jest formowany przy pomocy tłoczonego powietrza, jest również trudny do określenia. Problematyczne jest również odpowiednie sterowanie układem lusterek skupiających wiązkę promieniowania na pręcie karmiącym. Dzięki tej metodzie można otrzymać bardzo dobrej jakości kryształy o dużej średnicy do 25 mm.

Wszystkie kryształy, których wyniki pomiarów opisano w tej pracy, zostały wyhodowane przy użyciu metody Czochralskiego w Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) w Berlinie.



3.2. Własności fizyko-chemiczne

Jak już wspomniano wcześniej, tlenek galu został odkryty w XIX wieku, niemniej przez długi okres czasu nie doczekał się on żadnych zastosowań. Nie można jednak mówić o zastosowaniach żadnego materiału bez uprzedniej pełnej charakteryzacji, czyli między innymi poznania jego własności fizyko-chemicznych. Podstawowe dane charakteryzujące tlenek galu zostały zamieszczone w tabelach 1-3 [7], [50], [51], [52]. Można je podzielić na kilka grup: własności optyczne oraz elektryczne – należące do grupy własności fizycznych – oraz własności chemiczne. W tabeli 2 do grupy własności optycznych zaliczone zostały również własności scyntylacyjne, otrzymane w badaniach przeprowadzonych przez lub z udziałem autora niniejszej rozprawy [21].

Tab. 1. Podstawowe własności elektryczne kryształów β -Ga₂O₃ wyhodowanych metodą Czochralskiego.

Parametr	Wartość
Koncentracja swobodnych nośników (cm ⁻³)	4·10 ¹⁶ -2·10 ¹⁸ (bez domieszki) ≤ 9·10 ¹⁸ (materiały domieszkowane)
Ruchliwość swobodnych elektronów (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	80-120
Rezystywność (Ω·cm)	0.16-0.77
Stała dielektryczna ε	10
Energia aktywacji poziomu donorowego (meV)	30-40

Tab. 2. Podstawowe własności optyczne kryształów β -Ga₂O₃ wyhodowanych metodą Czochralskiego.

Parametr	Wartość
Przerwa energetyczna (eV)	4.85
Krawędź absorpcji (nm)	260
Energia fononu (cm ⁻¹)	380
Współczynnik odbicia	~1.98-2.10
Pasma emisji (eV)	3.2-3.6, 2.8-3.0, 2.4
Wydajność scyntylacji (ph/MeV)	≤ 8920
Średni czas zaniku scyntylacji (ns)	90-922
Rozdzielczość energetyczna dla 662 keV (%)	9-27



Tab. 3. Podstawowe własności chemiczne kryształów β -Ga₂O₃ wyhodowanych metodą Czochralskiego.

Parametr	Wartość
Symetria	C _{2m}
Izotopy galu	⁶⁹ Ga, ⁷¹ Ga
Defekty sieci krystalicznej	m.in. V _{Ga} , V _O
Modyfikacje sieci krystalicznej*	α - ϵ
Gęstość (g·cm ⁻³)	5.96
Temperatura topnienia (°C)	1800
Chemiczna stabilność (°C)	< 1200
Płaszczyzny łupliwości	(100), (001)

* jedynie β jest stabilna

Jest to oczywiście niewielka część parametrów, którymi można się posłużyć do opisu kryształów Ga₂O₃. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w pracach Gałązki [7], Peartona [50] czy Mengele [51].



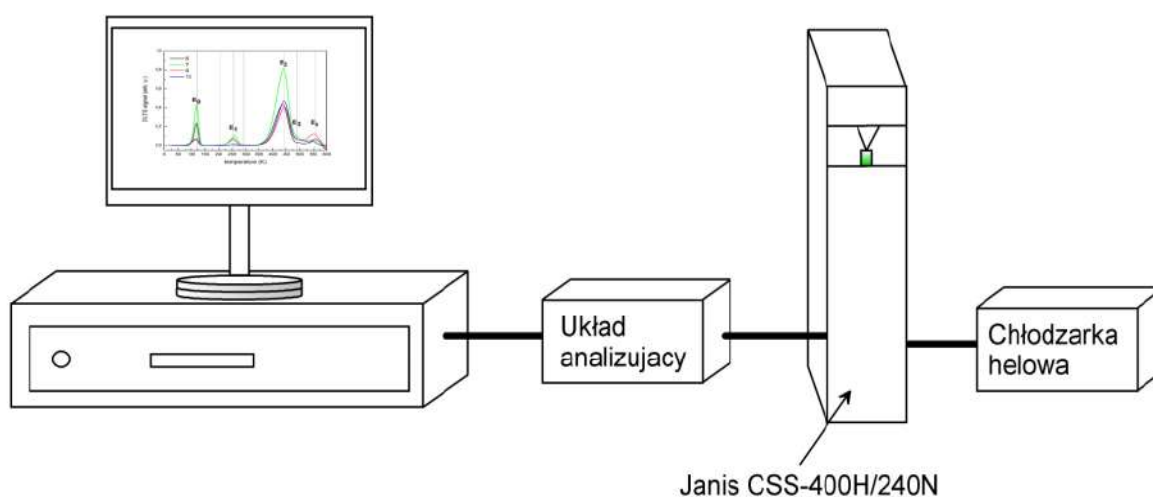
4. Techniki eksperymentalne

4.1. Aparatura pomiarowa w Leibniz-Institut für Kristallzüchtung

W tej części rozprawy doktorskiej zaprezentowane zostaną schematy blokowe układów pomiarowych użytkowanych przez Grupę Charakteryzacji w Leibniz-Institut für Kristallzüchtung w Berlinie.

4.1.1. Układ do spektroskopii głębokich poziomów energetycznych defektów

Do określenia obecności oraz koncentracji defektów w badanym materiale wykorzystano spektroskopię głębokich poziomów energetycznych defektów (DLTS – *ang.* deep level transient spectroscopy). Kontakty Schottkyego o średnicach 0.4 mm i 0.8 mm zostały naniesione przy pomocy maski oraz 30 nm warstwy Ni z wykorzystaniem metody „electron beam evaporation” przy ciśnieniu 10^{-6} mbar. Celem uzyskania dobrego kontaktu omowego na drugą stronę próbki naniesiono dwie, około 15 nm grubości, warstwy odpowiednio tytanu oraz złota [53]. Pomiarów DLTS dokonano przy pomocy komercyjnego sprzętu Janis CSS-400H/240N, co w połączeniu z chłodziarką helową umożliwiło pomiary w zakresie temperatur od 20 do 600 K. Celem uzyskania jeszcze lepszego kontaktu omowego, próbka mocowana była do płytki grzewczej przy pomocy srebrnej pasty.

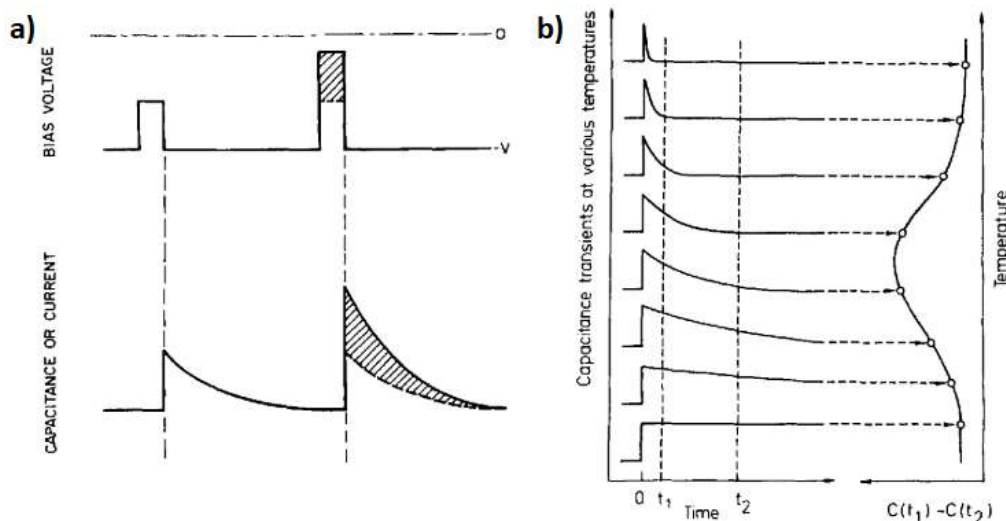


Rys. 4.1. Blokowy schemat układu do pomiarów widm DLTS.



Wykorzystywany układ pomiarowy umożliwił przeprowadzenie pomiarów dla czterech różnych bramek czasowych [54]: 2 ms, 20 ms, 200 ms, 2 s. Jako iż najlepsze widma otrzymano dla bramki czasowej 2 ms, tylko te wyniki zostaną przedstawione w rozdziale 5. Procedura wykonywania pomiarów została przedstawiona poniżej:

- Chłodzenie próbki do 20 K
- Włączenie napięcia w kierunku zaporowym - stabilizuje się pojemność złącza
- Zwiększenie napięcia – zwiększa się pojemność obszaru zubożonego
- Wyłączenie napięcia – pojemność złącza spada do minimum (całość trzech powyższych kroków przedstawiono na rysunku 4.2)
- Wyrzewanie próbki
- Pomiar pojemności złącza dla każdej temperatury



Rys. 4.2. Poglądowy schemat pojemności złącza w funkcji przyłożonego napięcia (a), schemat powstawania pików w pomiarach DLTS (b) [55].

Znając wartość ustawionej bramki czasowej oraz temperaturę, dla której w widmie DLTS pojawia się pik, można przygotować wykres Arrheniusa, który po odpowiednim dopasowaniu (wzór 4.1) pozwala na wyznaczenie energii aktywacji pułapki oraz jej przekrój czynny na wychwyty elektronu:

$$\ln(\tau\nu N) = \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T} \right) - \ln(\sigma) \quad (4.1)$$

gdzie τ , ν , N , E , k oraz σ to odpowiednio odwrotność szybkości termicznej emisji nośników, średnia prędkość termiczna elektronu (wzór 4.2), koncentracja defektów (proporcjonalna do



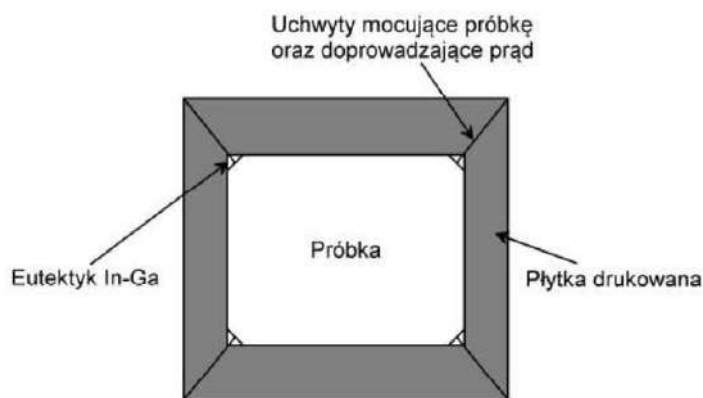
koncentracji swobodnych nośników w materiale), energia aktywacji pułapki, stała Boltzmannna oraz przekrój czynny na wychwyty elektronu;

$$v = \left(\frac{3kT}{m^*} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

gdzie m^* to masa spoczynkowa efektywna elektronu, która w przypadku tlenku galu wynosi około (0.28 ± 0.1) masy spoczynkowej [56]. W przypadku układu pomiarowego opisanego powyżej, taki zabieg nie był niezbędny, gdyż wszelkie informacje na temat wykrytych defektów były odpowiednio wyznaczane przez oprogramowanie komputerowe.

4.1.2. Układ do pomiarów przewodnictwa z wykorzystaniem zjawiska Halla

Elektryczne własności kryształów tlenku galu zbadano również przy pomocy zjawiska Halla z wykorzystaniem metody van der Pauwa. Aby tego dokonać, w każdym z rogów kwadratowej płytki (próbki), o wymiarach $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, nałożono niewielką ilość eutektyku In-Ga, tworząc punktowe kontakty omowe zgodnie z ilustracją zaprezentowaną na rysunku. 4.3.



Rys. 4.3. Schemat próbki z naniesionymi kontaktami omowymi.

Numeracja kontaktów omowych zaczyna się w lewym górnym rogu i podąża przeciwnie do ruchu wskazówek zegara. Celem sprawdzenia poprawności nałożonych kontaktów przez badaną próbkę przepuszczono wysokie napięcie. Jeżeli wszystko zostało przygotowane poprawnie, próbkę umieszczano pomiędzy dwoma magnesami. Pomiaru przeprowadzano w temperaturze pokojowej. Przebieg pojedynczego pomiaru, dla lepszej czytelności, przedstawiono poniżej w postaci listy.



- Włączenie dodatniego pola magnetycznego B;
- Podłączenie prądu (I_{13}) pomiędzy kontaktami 1 a 3 oraz pomiar napięcia pomiędzy kontaktami 2 a 4 V_{24P} ;
- podłączenie prądu (I_{31}) pomiędzy kontaktami 3 a 1 oraz pomiar napięcia pomiędzy kontaktami 4 a 2 V_{42P} ;
- Analogiczny pomiar V_{13P} oraz V_{31P} przy wykorzystaniu odpowiednio I_{42} oraz I_{24} ;
- Odwrócenie linii pola magnetycznego;
- Analogiczny pomiar wartości V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} , and V_{31N} .

Dzięki wyznaczonym parametrom możliwe jest wyznaczenie wartości pośrednich niezbędnych do uzyskania informacji na temat koncentracji oraz ruchliwości swobodnych nośników w badanym materiale.

$$\begin{aligned}V_C &= V_{24P} - V_{24N} \\V_D &= V_{42P} - V_{42N} \\V_E &= V_{13P} - V_{13N} \\V_F &= V_{31P} - V_{31N}\end{aligned}\tag{4.3}$$

Analizując znak sumy powyższych wartości ($V_C + V_D + V_E + V_F$) można określić typ przewodnictwa badanego materiału. Suma będzie większa od 0 dla półprzewodników typu p a mniejsza od 0 dla półprzewodników typu n.

Kolejnym krokiem jest wyznaczenie objętościowej koncentracji swobodnych nośników zgodnie ze wzorem:

$$n_s = \frac{1}{d} \cdot \left| \frac{8 \cdot I \cdot B}{10^8 \cdot q \cdot V} \right|\tag{4.4}$$

gdzie parametry d , I , B , q oraz V to odpowiednio grubość badanego materiału, wartość natężenia prądu powstającego w próbce na skutek działania pola magnetycznego, wartość indukcji pola magnetycznego, ładunek elektronu oraz suma składników ze wzoru 4.3.

Jeśli rezystywność (R) w badanym półprzewodniku jest względnie jednorodna, możliwym jest wyznaczenie oporności warstwowej materiału:

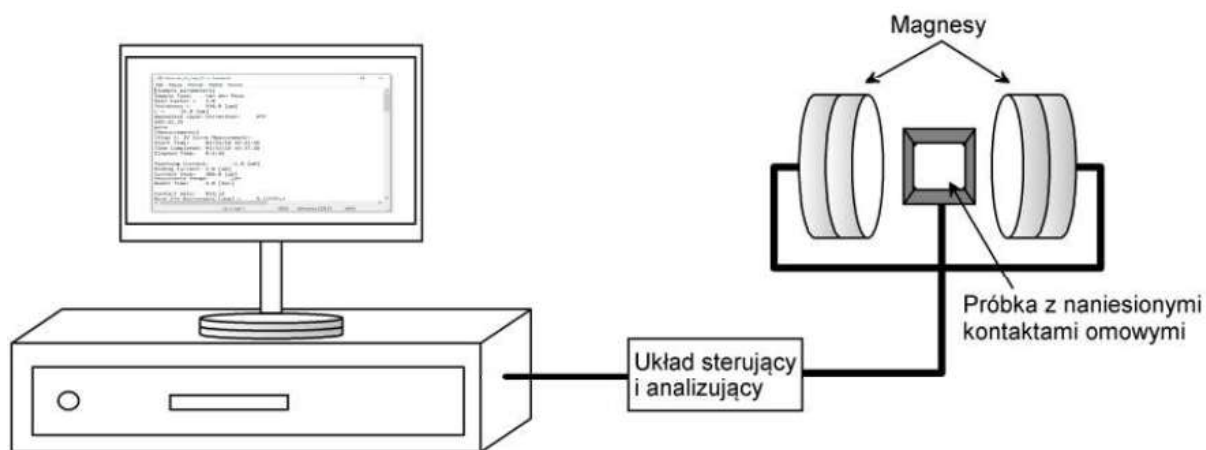
$$R_s = \frac{\pi \cdot R}{\ln(2)}\tag{4.5}$$

Wykorzystując znaną wartość parametru R_s w prosty sposób wyznaczyć można ruchliwość swobodnych nośników wyrażoną w $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.



$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_S \cdot R_S} \quad (4.6)$$

Schemat układu wykorzystywanego do pomiarów parametrów elektrycznych kryształów półprzewodnikowych z wykorzystaniem zjawiska Halla zamieszczono na rysunku 4.4.



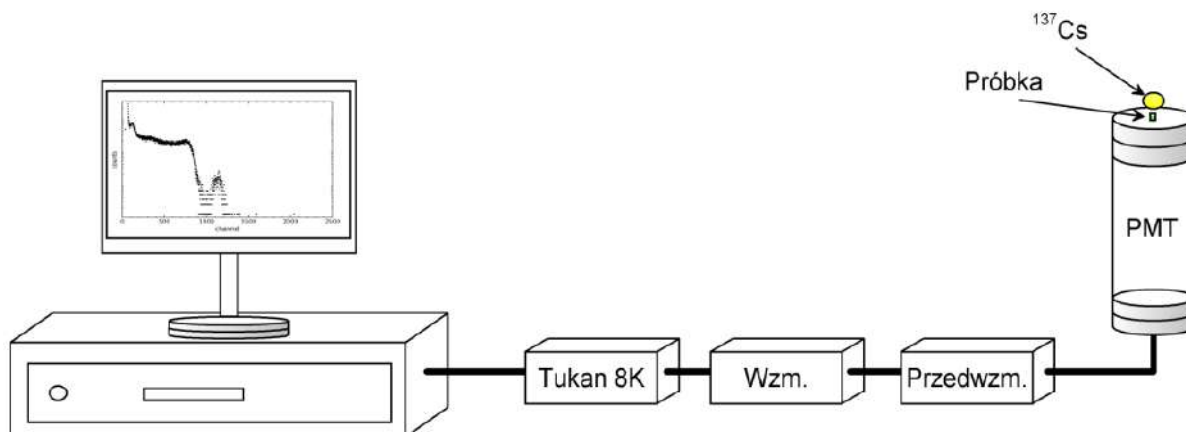
Rys. 4.4. Schemat blokowy układu do pomiarów parametrów elektrycznych kryształów półprzewodnikowych z wykorzystaniem zjawiska Halla.

4.2. Aparatura pomiarowa w Instytucie Fizyki UMK

Poniżej zaprezentowane zostaną schematy blokowe układów pomiarowych użytkowanych w Zespole Spektroskopii Materiałów Scyntylacyjnych i Fosforów działającym w Katedrze Fizyki Stosowanej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

4.2.1. Układ do spektroskopii gamma

Układ pomiarowy do spektroskopii gamma można podzielić na dwa odrębne podukłady, których częścią wspólną jest analizator wielokanałowy Tukan 8K [57] oraz źródło promieniowania gamma ^{137}Cs . Na rysunku 4.5 przedstawiono schemat blokowy układu stosowanego do pomiarów widm wysokości impulsu (PHS – *ang.* pulse height spectra).

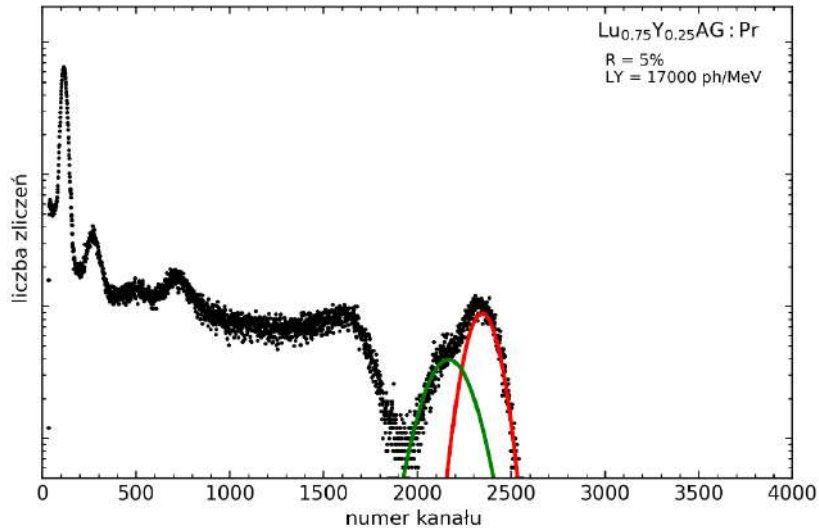


Rys. 4.5. Schemat blokowy układu do pomiarów widm wysokości impulsu.

Poniżej zostały przedstawione elementy składowe układu pomiarowego wraz z krótkim wyjaśnieniem:

- fotopowielacz (PMT – *ang.* photomultiplier) Hamamatsu R878 służący do rejestrowania fotonów emitowanych przez badany kryształ;
- przedwzmacniacz (rys. Przedwzm.) służący do wstępnego wzmocnienia oraz odwrócenia sygnału dostarczanego z anody fotopowielacza;
- wzmacniacz (rys. Wzm.) służący do ostatecznego wzmocnienia oraz bramkowania zbieranego sygnału przy pomocy zmiany czasu całkowania (*ang.* shaping time); wybór odpowiedniego czasu całkowania (0.5, 1, 2, 4, 8 bądź 12 μ s) pozwala na rejestrowanie widma o składowych zaniku nie dłuższych niż zadana wartość;
- analizator wielkanałowy Tukan 8K służący do przetworzenia nadchodzących sygnałów na sygnały zrozumiałe do komputera oraz oprogramowania pomiarowego na nim zainstalowanego;
- komputer z oprogramowaniem umożliwiającym rejestrację oraz obróbkę wyników.

Przy pomocy układu pomiarowego, składającego się z wyżej wymienionych elementów, można rejestrować widma wysokości impulsu ciał stałych. Po zaabsorbowaniu padającego kwantu promieniowania jonizującego wzbudzona próbka dążyć będzie do „oddania” zgromadzonej nadwyżki energii, najczęściej w postaci emisji błysku świetlnego (luminescencji). Rejestrowany sygnał utworzy tzw. widmo wysokości impulsu przedstawione na rysunku 4.6 (w celu pełnego zobrazowania widma PHS zaprezentowano na nim wynik pomiaru dla kryształu $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$, ze względu na fakt iż dla próbek, które były obiektem badań w niniejszej pracy doktorskiej, nie występują wszystkie charakterystyczne piki, m.in. pik wstecznego rozpraszania).



Rys. 4.6. Przykładowe widmo wysokości impulsu dla kryształu $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ zmierzone w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.

Aby w pełni zrozumieć ideę pomiarów widm wysokości impulsu należy przeanalizować powyższe widmo. Zaczynając od lewej strony widać (w okolicy kanału nr 100) pik związany emisją promieniowania rentgenowskiego przez wzbudzoną próbkę. W okolicy kanału nr 700 widać wyraźnie pik wstecznego rozpraszania (BP – *ang.* backscatter peak). Niektóre z kwantów promieniowania γ nie oddziałują od razu z próbką tylko ulegają odbiciu (na skutek zajścia efektu Comptona) na elektronach materiału obudowy i wracają do próbki, gdzie następuje wzbudzenie. Sygnał rejestrowany na skutek takich zdarzeń skutkuje pojawieniem się piku wstecznego rozpraszania w widmie wysokości impulsu.

Do omówienia pozostały już tylko trzy elementy zaprezentowanego widma. Pierwszym, mającym maksimum w pobliżu kanału nr 1700, jest tzw. krawędź comptonowska (CE – *ang.* Compton edge) związana z efektem Comptona opisanym w podrozdziale 1.4. Kolejnym pikiem (kanał nr 2100) jest pik ucieczki (EP – *ang.* escape peak) powstający w momencie, kiedy to zjawisko fotoelektryczne zachodzi przy powierzchni próbki, umożliwiając tym samym ucieczkę kwantów promieniowania rentgenowskiego z kryształu oraz obserwację ich wpływu na kształt rejestrowanego widma. Należy również dodać iż odległość pomiędzy położeniami maksimum FEP oraz EP (w skali energii) równa jest charakterystycznej dla danego materiału pracy wyjścia czyli energii emitowanych kwantów promieniowania rentgenowskiego.

Ostatnim i najważniejszym, z punktu widzenia scyntylatora, pikiem jest tzw. pik pełnej energii (FEP – *ang.* full energy peak) odpowiadający emisji fotonów o energii równej energii wzbudzenia. Dla wzbudzeń przy pomocy izotopu ^{137}Cs (stosowanego przez autora pracy) energia ta jest równa 662 keV. Analiza piku pełnej energii dostarcza wielu informacji na temat badanej próbki.



Ważnymi parametrami opisującymi każdy scyntylator są energetyczna zdolność rozdzielcza (R – *ang.* resolution) oraz wydajność scyntylacji (LY – *ang.* light yield). Informacje te można uzyskać poprzez odpowiednie dobranie parametrów funkcji kształtu np. funkcji Gaussa, tak by ta wiernie odwzorowała zarejestrowany pik (dopasowania na rysunku 4.4). Najważniejsze parametry to położenie maksimum pików, jak i jego szerokość połówkowa. To właśnie dzięki tym wielkościom można oszacować wydajność scyntylacji oraz energetyczną zdolność rozdzielczą (4.7) [58], które bezpośrednio warunkują przydatność badanego kryształu pod względem zastosowań scyntylacyjnych:

$$\begin{aligned} Y_{\text{phe}} &= \frac{PP \cdot G_{\text{PP}}}{SPP \cdot G_{\text{SPP}} \cdot E_{\text{exc}}} \\ LY &= Y_{\text{phe}} \cdot \frac{1 - R_{\text{eff}}}{0.98 \cdot Q_{\text{eff}}} \\ R &= \frac{\text{FWHM}}{PP} \cdot 100 \end{aligned} \quad (4.7)$$

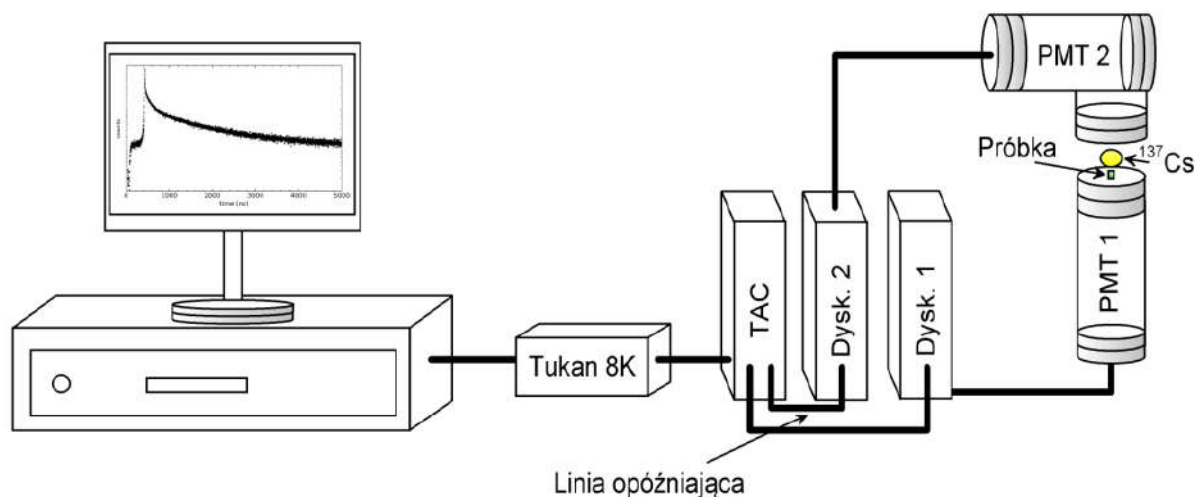
gdzie Y_{phe} oraz LY to wartości wydajności scyntylacji wyrażone odpowiednio w fotoelektronach (*ang.* photoelectrons) oraz w fotonach (*ang.* photons) na 1 MeV, PP – położenie maksimum FEP, SPP – położenie maksimum pików dla pomiarów pojedynczego fotoelektronu, G_{PP} oraz G_{SPP} to odpowiednio wzmocnienia aparaturowe wykorzystane przy pomiarach widma wydajności scyntylacji oraz pojedynczego fotoelektronu, E_{exc} to energia promieniowania γ wykorzystanego do pomiaru wyrażona w MeV. Wartości R_{eff} oraz Q_{eff} to odpowiednio efektywny współczynnik odbicia na fotokatodzie fotopowielacza oraz efektywna wydajność kwantowa fotopowielacza. W przypadku ostatniego ze wzorów, pozwalającego wyznaczyć energetyczną zdolność rozdzielczą, parametr FWHM to szerokość połówkowa pików pełnej energii.

Wydajność Y_{phe} dostarcza informacji na temat liczby fotonów emitowanych z badanej próbki pod wpływem absorpcji kwantu promieniowania jonizującego o energii 1 MeV. Jest to wartość ściśle zależna od zastosowanego układu pomiarowego – mając detektor o większej wydajności kwantowej można dojść do fałszywego wniosku, iż badany kryształ jest pozornie lepszy od innych zmierzonych przy pomocy innych detektorów. Aby uniknąć tego typu pomyłek, znając krzywą wydajności kwantowej używanego fotopowielacza można przeliczyć wyznaczoną wartość wydajności scyntylacji i wyrazić ją liczbą fotonów emitowanych przez kryształ (fotony/megaelektronowolt).

Natomiast energetyczna zdolność rozdzielcza (wyrażona w %) jest parametrem opisującym zdolność badanego kryształu do rozdzielania bliskich sobie energii wzbudzenia. Ze wzorów 4.7 jasno wynika, iż małe wartości energetycznej zdolności rozdzielczej uzyskuje się dla wąskich pików pełnej energii (małe wartości FWHM) ułożonych w jak najdalszych kanałach (rys. 4.6).



Drugim z układów wykorzystywanym do spektroskopii gamma jest układ służący do pomiarów profili czasowych scyntylacji (STP – *ang.* scintillation time profile), którego schemat blokowy przedstawiony został na rysunku 4.7. Idea pomiarów widm STP przy pomocy metody opóźnionej koincydencji (*ang.* delayed-coincidence method) z wykorzystaniem tak zestawionego układu pomiarowego została zaproponowana przez Bollingera i Thomasa w 1961 roku [59].



Rys. 4.7. Schemat blokowy układu do pomiarów widm profili czasowych scyntylacji.

Poniżej zostały przedstawione elementy składowe układu pomiarowego wraz z krótkim wyjaśnieniem:

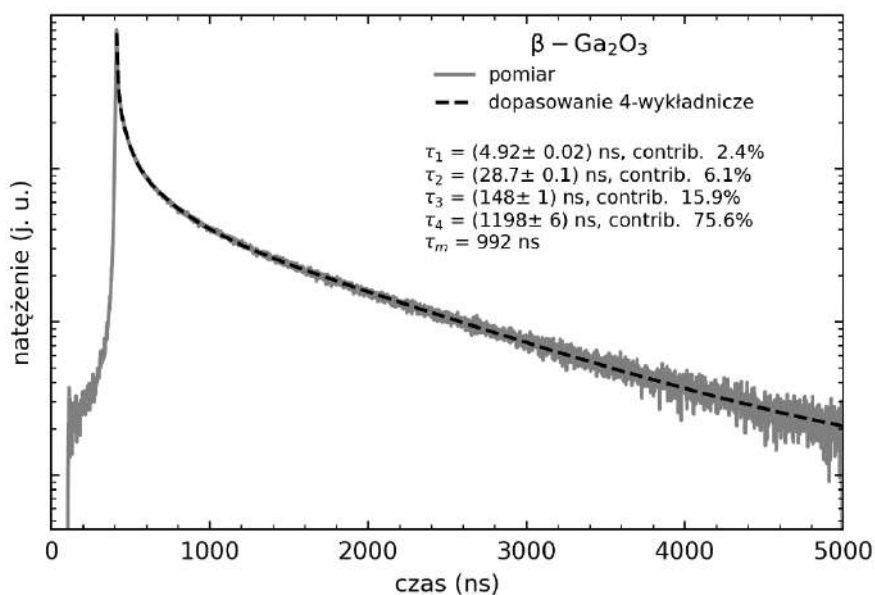
- dwa fotopowielacze (PMT 1: Hamamatsu R1104 oraz PMT 2: Hamamatsu R928), które zgodnie z ideą służą do rejestracji sygnałów oznaczonych jako START (PMT 1) oraz STOP (PMT 2) [59];
- dwa dyskryminatory (rys. Dysk. 1 oraz Dysk. 2) służące do dyskryminacji sygnałów startowego oraz stopującego; celem zmierzenia poprawnego profilu czasowego scyntylacji badanej próbki należy odpowiednio dobrać progi dyskryminacji dla obu sygnałów; w przeciwnym wypadku, kiedy dyskryminacja zostanie źle dobrana, rejestrowane widma mogą być zniekształcone pojawieniem się dodatkowego piku, tzw. „afterpulse” [60]; istotnym jest aby stosunek natężeń sygnału START do STOP wynosił około 100:1;
- przetwornik czas-amplituda (TAC – *ang.* time to amplitude converter), który w chwili nadejścia sygnału START uruchamia generator napięcia narastającego liniowo w funkcji czasu a w chwili nadejścia sygnału STOP następuje pomiar tego napięcia przez analizator wielokanałowy;
- linia opóźniająca, dzięki której możliwe jest uzyskanie odpowiedniego opóźnienia pomiędzy sygnałem START a STOP na przetworniku TAC; W przypadku układu



pomiarowego użytkowanego w IF UMK zastosowano linię opóźniającą długości 30 m, co przekłada się na opóźnienie rzędu 472 ns;

- analizator wielkanałowy Tukan 8K oraz komputer służące odpowiednio do konwersji, rejestracji oraz analizy widm profili czasowych scyntylacji.

Przy pomocy tak zestawionego układu możliwy jest pomiar widm profili czasowych scyntylacji w postaci wielowykładniczych zaników. Dzięki odpowiedniemu dobraniu progów dyskryminacji dla sygnałów START oraz STOP z zachowaniem ich stosunku rzędu 100:1 uniknąć można sytuacji, w której to po rozpoczęciu narastania napięcia na przetworniku TAC, przed nadejściem sygnału STOP rejestrowany zostaje kolejny sygnał START, co w rezultacie skutkowałoby zniekształceniem rejestrowanego widma. Przykładowe poprawnie zarejestrowane widmo profilu czasowego scyntylacji dla kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zostało przedstawione na rysunku 4.8.



Rys. 4.8. Przykładowe widmo profilu czasowego scyntylacji dla kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zmierzone w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.

Dzięki dokładnej analizie zgromadzonych danych można uzyskać wiele ważnych informacji na temat profilu czasowego scyntylacji dla badanej próbki. Jedną grupą parametrów, które można otrzymać poprzez dopasowanie do danych pomiarowych funkcji będącej sumą kilku eksponencjalnych zaników, są poszczególne stałe czasowe, dla każdej funkcji wykładniczej oznaczone na rysunku 4.8 odpowiednio jako τ_i . Wykorzystując zależność, iż pole pod krzywą eksponencjalną można przybliżyć jako iloczyn amplitudy (A_i) oraz odpowiadającej



jej stałej czasowej (τ_i) (wzór 4.8) [61], nietrudne staje się wyznaczenie udziału procentowego poszczególnych składowych w całościowym zaniku (na rys. 4.8 oznaczone jako contrib.).

$$\int_0^{\infty} A_i e^{-x/\tau_i} dx = -A_i \tau_i e^{-x/\tau_i} \Big|_0^{\infty} = A_i \tau_i \quad (4.8)$$

Dzięki znajomości udziałów poszczególnych składowych w całkowitym zaniku można określić, czy dana składowa wnosi istotny wkład do zarejestrowanego widma STP. Składowe, których udział jest mniejszy niż 1%, można uznać za nieistotne, gdyż nawet jeśli odpowiadające im wartości τ_i są relatywnie krótkie, jej wkład w całość rejestrowanego widma jest pomijalnie mały.

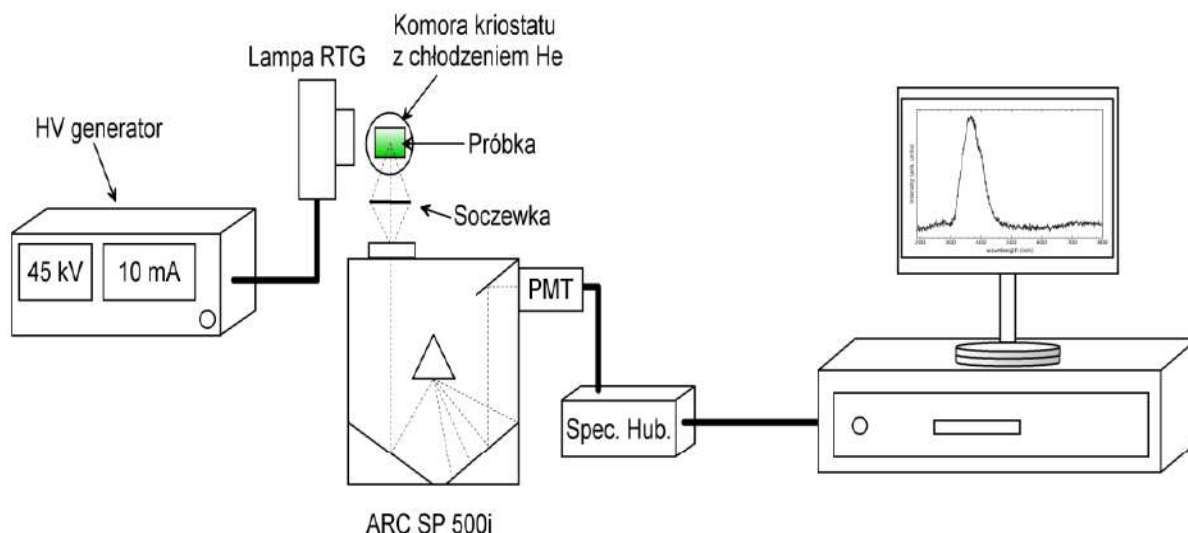
Ostatnim z parametrów, które można pozyskać dzięki analizie widm STP, pozwalającym w znacznie prostszy sposób porównywać wielowykładnicze zaniki [21], jest tak zwany średni czas zaniku (rys. τ_m), zdefiniowany zgodnie ze wzorem (4.9):

$$\tau_m = \frac{\sum_{i=1}^N A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^N A_i \tau_i} = C_i \tau_i \quad (4.9)$$

gdzie jako C_i oznaczono udział i -tej składowej. Tak zdefiniowana wartość średniego czasu zaniku mówi nam, po jakim czasie promieniowanie emitowane przez wzbudzony kryształ straci $1/e \approx 0.37$ swojej pierwotnej intensywności.

4.2.2. Układ do badań radio- i termoluminescencji

W obu wyżej wymienionych eksperymentach (PHS oraz STP) sygnał luminescencji badanej próbki trafia bezpośrednio na fotokatodę fotopowielacza, co w ogólnym rozrachunku przekłada się na zebranie informacji ilościowej a nie jakościowej na temat rejestrowanego sygnału. W celu pozyskania informacji jakościowej stosuje się pomiary luminescencji w funkcji długości fali emitowanego promieniowania z wykorzystaniem różnych (niejonizacyjnych) form wzbudzenia (podrozdział 4.2.2 oraz 4.2.3). Jedną z technik, które można wykorzystać w tym celu, jest pomiar widma radioluminescencji (RL – *ang.* radioluminescence), czyli luminescencji przy wzbudzeniu badanego kryształu promieniowaniem rentgenowskim.



Rys. 4.9. Schemat blokowy układu do pomiarów widm radio- i termoluminescencji.

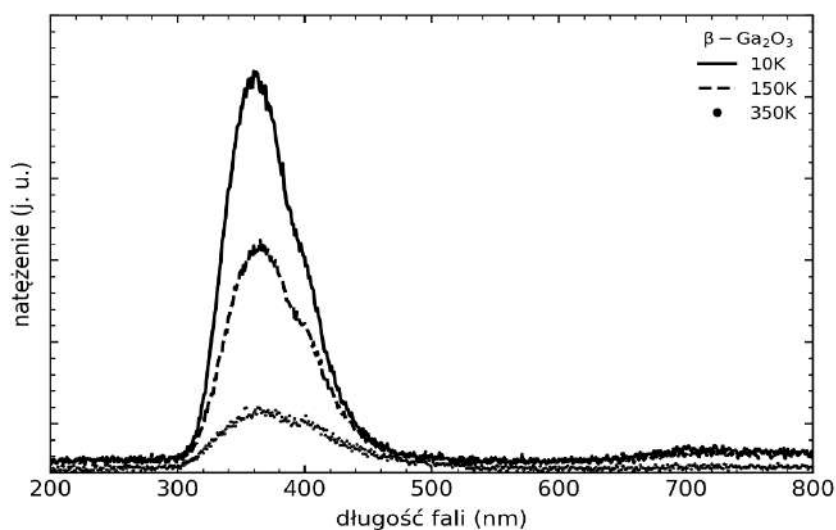
Schemat blokowy układu do pomiarów widm radioluminescencji został zaprezentowany na rysunku 4.9. Poniżej wymieniono wszystkie elementy składowe tego układu:

- generator wysokiego napięcia Inel XRG3500 (rys. HV generator – *ang.* high voltage generator), służący do wytworzenia napięcia niezbędnego do prawidłowej pracy lampy rentgenowskiej; dodatkowo na schemacie zaznaczono standardowe wartości napięcia oraz natężenia prądu na generatorze wykorzystywane podczas pomiarów (45 kV oraz 10 mA);
- lampa rentgenowska z miedzią anodą (rys. Lampa RTG), służąca do generacji promieniowania rentgenowskiego;
- układ sterowania temperaturą w kriostacie (rys. Komora kriostatu z chłodzeniem He), dzięki zastosowaniu chłodziarki helowej działającej w obiegu zamkniętym (APD Cryogenics Inc. closed-cycle helium cooler) możliwe jest wykonywanie pomiarów RL w funkcji temperatury w zakresie od 10 do 350 K; sterowanie temperaturą w kriostacie odbywa się przy pomocy specjalnego kontrolera (LakeShore 330);
- soczewka dwuwypukła o ogniskowej 25 mm, stosowana w celu skupienia promieniowania emitowanego przez próbkę bezpośrednio na szczelinie wejściowej monochromatora;
- monochromator Acton SpectraPro 500i (rys. ARC SP 500i), dzięki któremu możliwy jest pomiar luminescencji w funkcji długości fali padającego promieniowania; całość nie byłaby możliwa bez wykorzystania siatek dyfrakcyjnych o gęstości rys 1200 gr/mm: HUV (*ang.* holographic ultraviolet) o optymalnym zakresie pracy 190-400 nm oraz siatki rozjaśnionej na 500 nm (*ang.* 500 nm blazed) o optymalnym zakresie pracy 400-800 nm;
- fotopowielacz (rys. PMT) Hamamatsu R928 służący do detekcji padającego promieniowania;
- mikroprocesorowy układ do zbierania danych z fotopowielacza Acton Spectra Hub (rys. Spec. Hub.);



- komputer z odpowiednim oprogramowaniem do rejestracji oraz obróbki zarejestrowanego widma radioluminescencji.

Pomiary widm radioluminescencji umożliwiają obserwację przejść promienistych i bezpromienistych w badanym materiale, co pozwala na dokładniejszą charakteryzację poziomów elektronowych w paśmie energii wzbronionych. Przykładowe widma radioluminescencji kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zaprezentowano na rysunku 4.10.



Rys. 4.10. Przykładowe widma radioluminescencji w funkcji temperatury dla kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zmierzone w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.

Układ pomiarowy zaprezentowany na rysunku 4.9 służy nie tylko do pomiarów widm radioluminescencji, lecz można go wykorzystywać również do pomiarów widm termoluminescencji (TL – *ang.* thermoluminescence). W przeciwieństwie do widm RL, kiedy to dla każdej zadanej temperatury mierzy się widmo luminescencji w funkcji długości fali emitowanego promieniowania, w przypadku pomiarów TL próbka jest w pierwszej kolejności wygrzewana do 350 K (tak aby opróżnić wszystkie pułapki ładunkowe, których zawartość mogłaby zniekształcić rejestrowane widmo). Następnie kryształ jest chłodzony do 10 K, następuje jego wzbudzenie promieniowaniem rentgenowskim przez 10 minut. Metoda pomiarów TL krok po kroku została opisana poniżej:

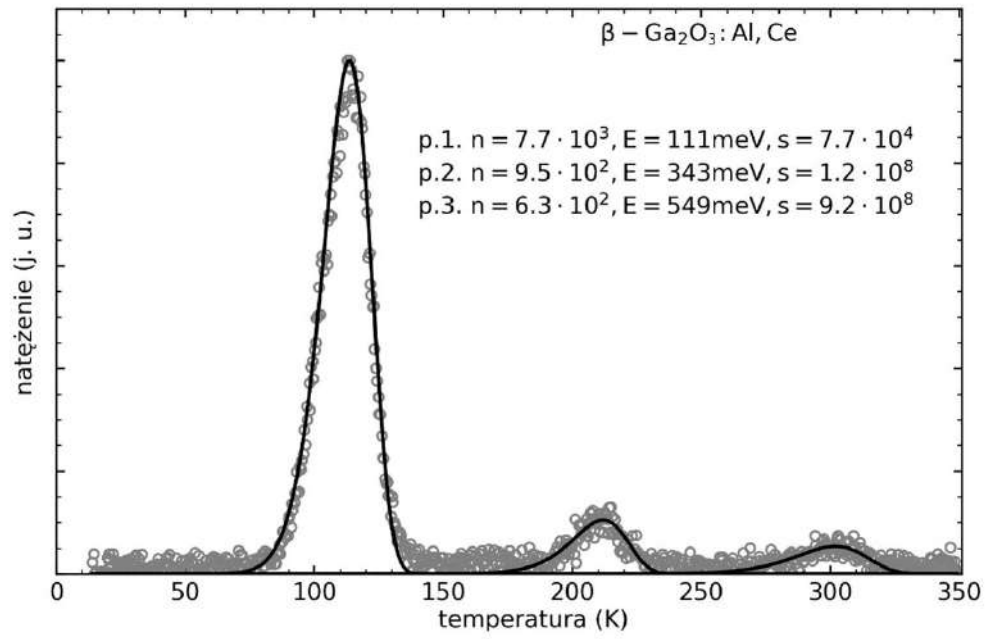


- 1) wygrzanie badanego kryształu do 350 K w celu opróżnienia pułapek, z których sygnał mógłby zniekształcić mierzone widmo TL;
- 2) chłodzenie do 10 K;
- 3) pomiar tła przez 2 minuty;
- 4) naświetlanie promieniowaniem rentgenowskim przez 10 minut – szczeliny monochromatora dobrane są odpowiednio tak, aby sygnał stacjonarnej radioluminescencji nie nasycał detektora;
- 5) pomiar poświaty przez 48 minut - po wyłączeniu lampy rentgenowskiej próbka relaksuje tak, aby rejestrowany sygnał na fotopowielaczu zrównał się z poziomem tła mierzonego przed naświetlaniem; obserwowany wówczas zanik luminescencji kryształu następuje w sposób wielowykładniczy i jest to tak zwana poświata (*ang.* afterglow); gdyby wygrzewanie próbki rozpocząć od razu w momencie zakończenia naświetlania, rejestrowane piki termoluminescencyjne znajdowałyby się na opadającym wykładniczym zboczach, co znacznie utrudniłoby, bądź nawet uniemożliwiło dokładne ich dopasowanie w celu pozyskania jak największej liczby informacji na temat pułapek ładunkowych w badanym kryształe;
- 6) wygrzewanie próbki do maksymalnej temperatury 350 K z szybkością grzania (*ang.* heating rate) na poziomie 9 K/min.

Przykładowy wynik pomiaru termoluminescencji kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zaprezentowano na rysunku 4.11. Jako iż wyniki pomiarów ujawniły obecność pików termoluminescencyjnych, w celu uzyskania ich parametrów zastosowano dopasowanie krzywych przy pomocy modelu zaproponowanego przez Randalla i Wilkina [62]:

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right] \quad (4.10)$$

gdzie E to głębokość pułapki, s – czynnik częstotliwościowy (*ang.* frequency factor), k – stała Boltzmanna, n_0 - koncentracja spułapkowanych nośników w chwili $t = 0$ s, β – szybkość grzania. Aby dokładnie odwzorować zarejestrowane krzywe jarzenia zastosowano metodę najmniejszych kwadratów w oparciu o podejście Levenberga-Marquardta [63], [64].



Rys. 4.11. Przykładowa krzywa jarzenia dla kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Al,Ce}$ zmierzona w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.



5. Wyniki przeprowadzonych badań z dyskusją

5.1. Pomiary w Leibniz-Institut für Kristallzüchtung

5.1.1. Spektroskopia głębokich poziomów energetycznych defektów

Podstawy fizyczne pomiarów widma DLTS omówiono w podrozdziale 4.1.1. Wyniki przedstawione w tej części rozprawy doktorskiej zostały otrzymane przy wykorzystaniu bramki czasowej 2 ms. Pomiary przeprowadzono dla zestawu składającego się z pięciu próbek, każda o wymiarach $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Szczegółowe informacje na temat krysztalów wykorzystanych w tym eksperymencie znajdują się w tabeli 4.

Tab. 4. Lista próbek wykorzystanych przy pomiarach DLTS.

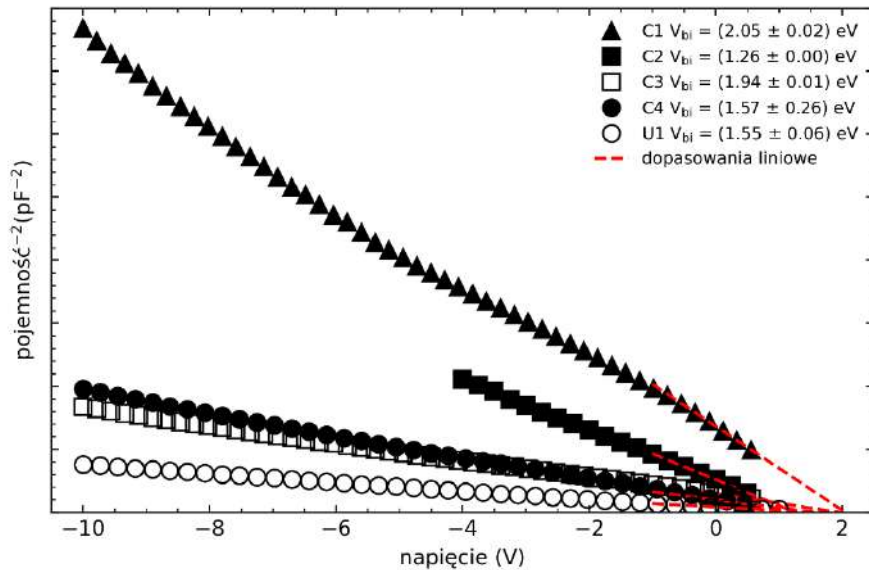
Próbka	Domieszka	Informacje dodatkowe
U1	-	-
C1	Ce (113 ppm)	-
C2	Ce (113 ppm)	wygrzana w 1200 °C w powietrzu, 10 h
C3	Ce (294 ppm)	-
C4	Ce (294 ppm)	wygrzana w 1200 °C w powietrzu, 10 h

Na rysunku 5.1 przedstawiono charakterystyki pojemnościowo-napięciowe złącz Schottky'ego, wytworzonych w celu przeprowadzenia pomiarów. Dzięki zastosowaniu liniowego dopasowania dla uzyskanych danych pomiarowych, wyznaczono wartości potencjału wbudowanego danego złącza (V_{bi}). Wyniki dopasowań zamieszczono w tabeli 5.

Tab. 5. Parametry dopasowań charakterystyk pojemnościowo-napięciowych złącz Schottky'ego.

Próbka	Domieszka	V_{bi} (eV)
U1	-	1.55
C1	Ce (113 ppm)	2.05
C2	Ce (113 ppm)	1.26
C3	Ce (294 ppm)	1.94
C4	Ce (294 ppm)	1.57

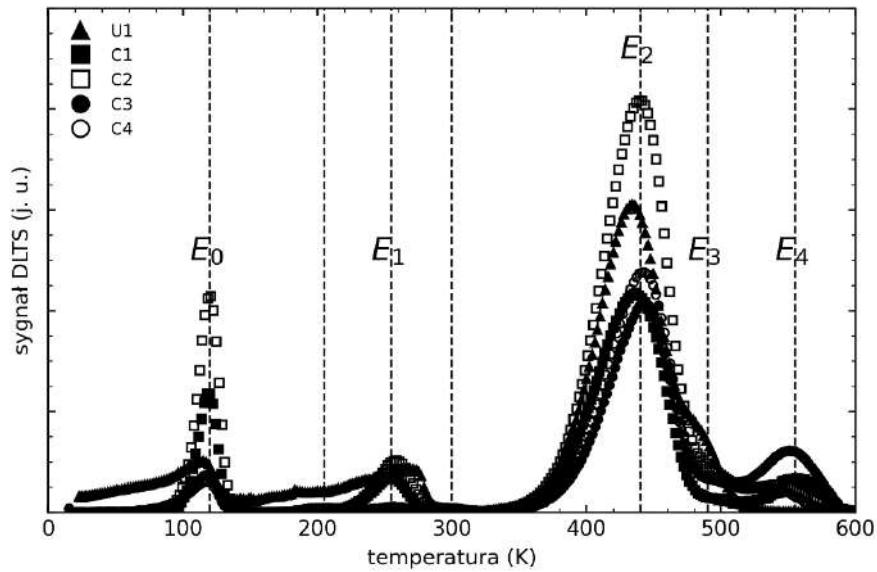
Niepewności wyznaczenia dopasowanych parametrów są mniejsze niż 5%.



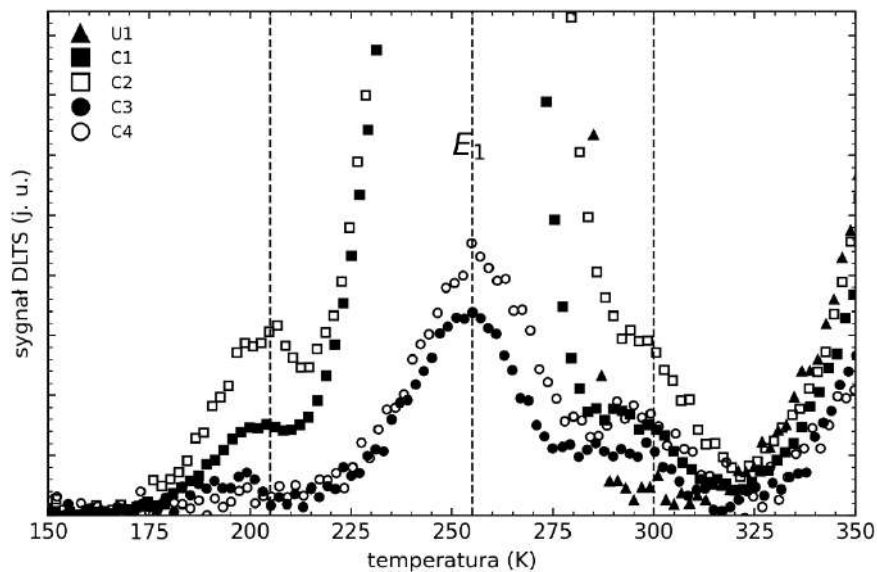
Rys. 5.1. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza Schottky'ego.

Analizując wartości potencjału wbudowanego złącza przedstawione w tabeli 5 zauważyć można zależność, iż pomiędzy próbkami pochodzącymi z tego samego kryształu (C1 i C2 oraz C3 i C4) wartość potencjału wbudowanego złącza Schottky'ego w przypadku próbki wygrzanej jest znacznie niższa niż dla odpowiadającej jej próbki niewygrzewanej. Jednakże w przypadku niewielkiej liczby przebadanych kryształów nie można jednoznacznie stwierdzić, czy owa różnica powstaje na skutek wygrzewania kryształu czy może wynika ona z różnic pomiędzy samymi próbkami.

Poniżej, na rysunkach 5.2 oraz 5.3, przedstawiono widma DLTS dla wybranych kryształów. Pionowe przerywane linie, oznaczone jako E_i dla ($i = 0,1,2,3,4$), wskazują na pułapki dobrze znane w literaturze [53], [65]. Spekuluje się, iż źródłem owych poziomów pułapkowych w paśmie energii wzbronionych są wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia w badanych kryształach, w szczególności żelazo (pik E_2). Oprócz dobrze znanych poziomów (E_i), wszystkie próbki domieszkowane jonami ceru wykazują obecność dwóch dodatkowych pików, o względnie niewielkiej intensywności, pojawiających się dla temperatur około 210 i 290 K. Biorąc pod uwagę fakt, iż żaden z nich nie jest obecny w widmie otrzymanym dla niedomieszkowanego kryształu (U1), można stwierdzić, że ich pochodzenie związane jest z dodatkowymi poziomami energetycznymi powstającymi na skutek domieszkowania kryształu. Jednakże cer w przypadku tlenku galu lokuje się głównie na defektach [66], przez co jego rozkład w badanych próbkach jest bardzo niejednorodny. Nie ma więc podstaw, by jednoznacznie stwierdzić, iż dodatkowe piki w widmie DLTS dla próbek domieszkowanych związane były bezpośrednio z poziomami energetycznymi jonów Ce^{3+} w paśmie energii wzbronionych. Bardziej prawdopodobną wydaje się być teza, że pochodzą one od dodatkowych zanieczyszczeń wprowadzonych do materiału startowego wraz z tlenkiem ceru.



Rys. 5.2. Widma DLTS dla wybranych próbek.



Rys. 5.3. Widma DLTS w powiększeniu.

W celu przejrzystej prezentacji parametrów charakteryzujących każdą z pułapek stworzono tabelę 6. Parametry E , NTs oraz σ to odpowiednio energia aktywacji danej pułapki (odległość poziomu pułapkowego od dna pasma przewodnictwa), koncentracja pułapek oraz przekrój czynny na wychwytywanie elektronów. Analizując dane zawarte w tabeli 6, można zauważyć pewną zależność. Dla każdej z pułapek większa energia aktywacji przekłada się na zwiększenie jej przekroju czynnego na wychwytywanie elektronów.



Tab. 6. Parametry pułapek w widmie DLTS.

Numer pułapki	Próbka	E (meV)	NTs (cm ⁻³)	σ (cm ²)	Ce (ppm)
1 (E ₀)	U1	128	3.8·10 ¹⁵	2.8·10 ⁻¹⁷	-
	C1	171	5.2·10 ¹⁵	8.7·10 ⁻¹⁶	113
	C2	154	9.1·10 ¹⁵	1.2·10 ⁻¹⁶	294
	C3	146	2.4·10 ¹⁵	7.6·10 ⁻¹⁷	
	C4	151	1.7·10 ¹⁵	1.4·10 ⁻¹⁶	
2	U1	-	-	-	-
	C1	347	7.2·10 ¹³	1.0·10 ⁻¹⁴	113
	C2	312	1.5·10 ¹⁴	8.0·10 ⁻¹⁶	294
	C3	258	5.5·10 ¹³	5.5·10 ⁻¹⁷	
	C4	-	-	-	
3 (E ₁)	U1	307	1.4·10 ¹⁵	3.5·10 ⁻¹⁵	113
	C1	448	1.5·10 ¹⁵	7.6·10 ⁻¹⁵	
	C2	433	2.1·10 ¹⁵	2.7·10 ⁻¹⁵	
	C3	406	2.9·10 ¹⁵	1.2·10 ⁻¹⁵	
	C4	413	3.2·10 ¹⁵	1.3·10 ⁻¹⁵	
4	U1	-	-	-	-
	C1	475	8.3·10 ¹³	7.2·10 ⁻¹⁶	113
	C2	490	1.3·10 ¹⁴	9.9·10 ⁻¹⁶	294
	C3	486	1.2·10 ¹⁴	1.4·10 ⁻¹⁵	
	C4	499	1.3·10 ¹⁴	2.4·10 ⁻¹⁵	
5 (E ₂)	U1	775	2.3·10 ¹⁶	4.0·10 ⁻¹⁵	-
	C1	775	7.4·10 ¹⁵	2.8·10 ⁻¹⁵	113
	C2	816	1.4·10 ¹⁶	7.4·10 ⁻¹⁵	294
	C3	901	1.4·10 ¹⁶	4.4·10 ⁻¹⁵	
	C4	790	1.3·10 ¹⁵	3.5·10 ⁻¹⁵	
6 (E ₄)	U1	985	6.4·10 ¹⁵	6.0·10 ⁻¹⁴	-
	C1	942	4.0·10 ¹⁴	7.1·10 ⁻¹⁵	113
	C2	989	1.1·10 ¹⁵	3.1·10 ⁻¹⁴	294
	C3	1004	1.8·10 ¹⁵	4.2·10 ⁻¹⁴	
	C4	974	1.6·10 ¹⁵	2.0·10 ⁻¹⁴	
7 (E ₄)	U1	-	-	-	-
	C1	1175	7.3·10 ¹⁴	9.9·10 ⁻¹⁴	113
	C2	1228	9.2·10 ¹⁴	5.2·10 ⁻¹³	294
	C3	1194	3.9·10 ¹⁵	1.9·10 ⁻¹³	
	C4	1089	1.2·10 ¹⁵	3.6·10 ⁻¹⁴	

Niepewności wyznaczenia dopasowanych parametrów są mniejsze niż 5%.



5.1.2. Pomiary przewodnictwa z wykorzystaniem zjawiska Halla

Przy pomocy zjawiska Halla można wyznaczyć koncentrację swobodnych nośników (n) oraz ich ruchliwość (μ) w badanych próbkach. Do tego eksperymentu wybrano dwanaście kryształów o wymiarach $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Na każdą z próbek naniesione zostały kontakty Ohmowe zgodnie z metodą van der Pauwa, opisaną w podrozdziale 4.1.2. Lista próbek wraz z niezbędnymi informacjami została umieszczona w tabeli 7. Użyte oznaczenia odpowiadają tym z podrozdziału 5.1.1.

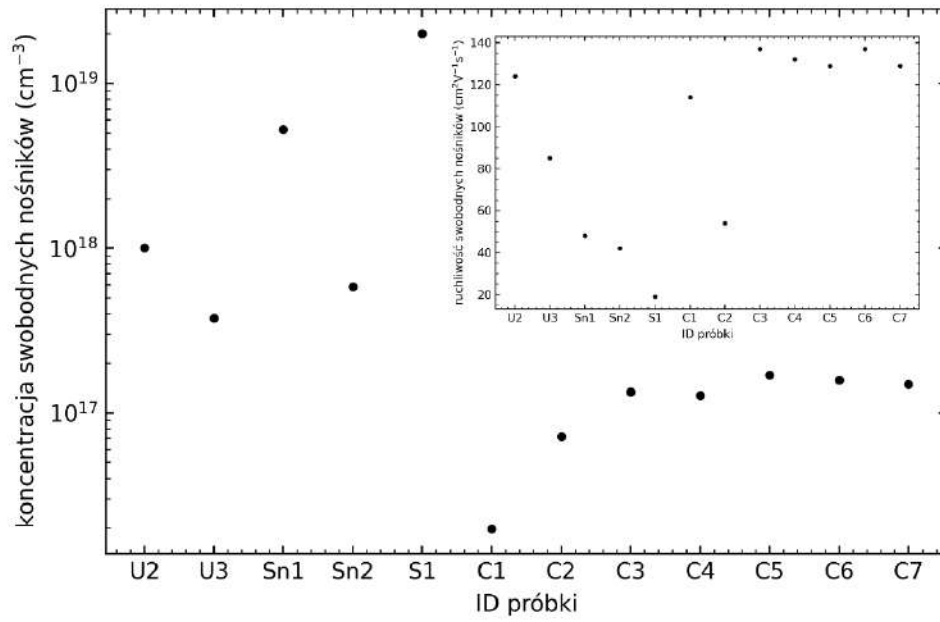
Tab. 7. Lista próbek wykorzystana w pomiarach przy pomocy zjawiska Halla.

Próbka	Domieszka	Informacje dodatkowe
U2	-	-
U3	-	-
Sn1	Sn	-
Sn2	Sn	-
C1	Ce (113 ppm)	-
C2	Ce (113 ppm)	wygrzana w 1200°C w powietrzu, 10h
C3	Ce (294 ppm)	-
C4	Ce (294 ppm)	wygrzana w 1200°C w powietrzu
C5	Ce (294 ppm)	wygrzana w 1200°C w powietrzu, 10h
C6	Ce (294 ppm)	wygrzana: 500°C H ₂ (5%) + Ar 10h
C7	Ce (294 ppm)	wygrzana: 1200 °C w powietrzu, 20 h + 500 °C, w H ₂ (5%) + Ar, 10 h
S1	Si	-

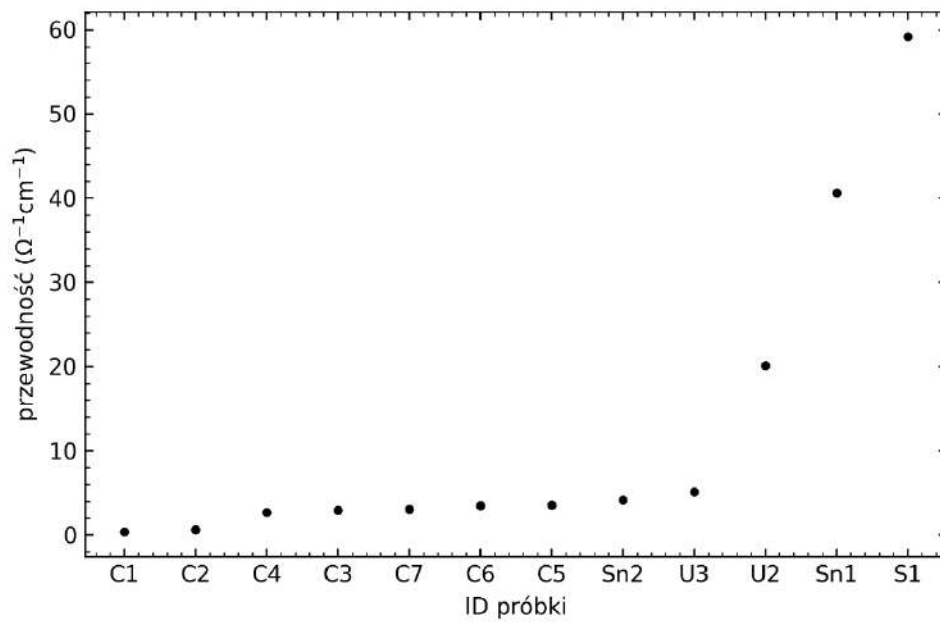
Na rysunku 5.4 przedstawiono odpowiednio koncentrację swobodnych elektronów (główny rysunek) oraz ich ruchliwość (inset).

Średnia mobilność swobodnych nośników w kryształach tlenku galu waha się w zakresie 110-150 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Żadna z przebadanych próbek nie przekroczyła jego górnej granicy, za to kilka z nich wykazało wartości mobilności swobodnych elektronów znacznie poniżej 110 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Wnioskować zatem można, iż próbki te zawierają dużo defektów, które w znacznym stopniu wpływają na mobilność nośników.

W celu poprawy czytelności otrzymane wyniki zostały przedstawione poniżej w postaci Tab. 8.



Rys. 5.4. Koncentracja swobodnych nośników (główny rysunek) oraz ich ruchliwość (inset).



Rys. 5.5. Przewodność próbek posortowana względem rosnącej koncentracji swobodnych nośników.



Tab. 8. Tabela zbiorcza wyników własności elektrycznych uzyskanych przy wykorzystaniu zjawiska Halla.

Próbka	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Przewodność ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
U2	$1.0 \cdot 10^{18}$	124	20.09
U3	$3.8 \cdot 10^{17}$	85	5.18
Sn1	$5.3 \cdot 10^{18}$	48	40.90
Sn2	$5.8 \cdot 10^{17}$	42	3.96
C1	$2.0 \cdot 10^{16}$	114	0.36
C2	$7.2 \cdot 10^{16}$	54	0.63
C3	$1.2 \cdot 10^{17}$	137	2.97
C4	$1.3 \cdot 10^{17}$	132	2.68
C5	$1.7 \cdot 10^{17}$	129	3.5
C6	$1.6 \cdot 10^{17}$	137	3.52
C7	$1.5 \cdot 10^{17}$	129	3.11
S1	$2.0 \cdot 10^{19}$	19	61.56

Niepewności wyznaczenia dopasowanych parametrów są mniejsze niż 5%.



5.2. Pomiary w Instytucie Fizyki UMK

Pomiary przeprowadzone w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu w ramach projektu „GO SCINT” podzielić można na dwa etapy. Każdy dotyczył osobnej serii kryształów tlenku galu. W tej części rozprawy przedstawiono wyniki pomiarów widm wysokości impulsu, profili czasowych scyntylacji oraz widm radio- i termoluminescencji.

Pierwsza seria obejmowała kryształy tlenku galu domieszkowane jonami ceru, krzemu oraz ceru i krzemu jednocześnie. Poniżej przedstawione są wyniki uzyskane dla dziewięciu próbek, po jednej dla każdego kryształu (badanych próbek było znacznie więcej, po kilka na kryształ, lecz różniły się one jedynie wydajnością, co było odzwierciedleniem jakości powierzchni próbki; do prezentacji wybrano próbki o najwyższej wydajności). Niezbędne informacje zamieszczono w tabeli 9. Mimo powtarzających się oznaczeń samych kryształów, wyniki zawarte w tej części rozprawy uzyskano dla innych próbek niż te, które były wykorzystywane w pomiarach własności elektrycznych (chodziło o to, aby przypadkiem historia próbki nie miała wpływu na wynik).

Tab. 9. Lista próbek z pierwszej serii kryształów.

Próbka	Domieszka	n (cm ⁻³)
U1	-	2.5·10 ¹⁶
C1	Ce (0.1m%)	3.3·10 ¹⁶
S1	Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	4.9·10 ¹⁸
C2	Ce (0.25m%)	7.0·10 ¹⁵
S2	Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	4.1·10 ¹⁸
C3	Ce (0.5m%)	3.9·10 ¹⁶
S3	Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	3.8·10 ¹⁸
C4	Ce (1m%)	2.9·10 ¹⁷
S4	Ce (1m%), Si (0.2m%)	5.3·10 ¹⁸

Druga seria próbek była analogiczna do pierwszej, z tą różnicą, iż dodatkowo skorzystano z domieszkowania jonami Al w celu poszerzenia przerwy energii wzbronionych. Domieszkowanie aluminium na poziomie 5% materiału startowego wykorzystanego przy hodowli kryształu zwiększa przerwę energii wzbronionych o około 0.11 eV [66]. Informacje o próbkach z drugiej serii umieszczono w tabeli 10.

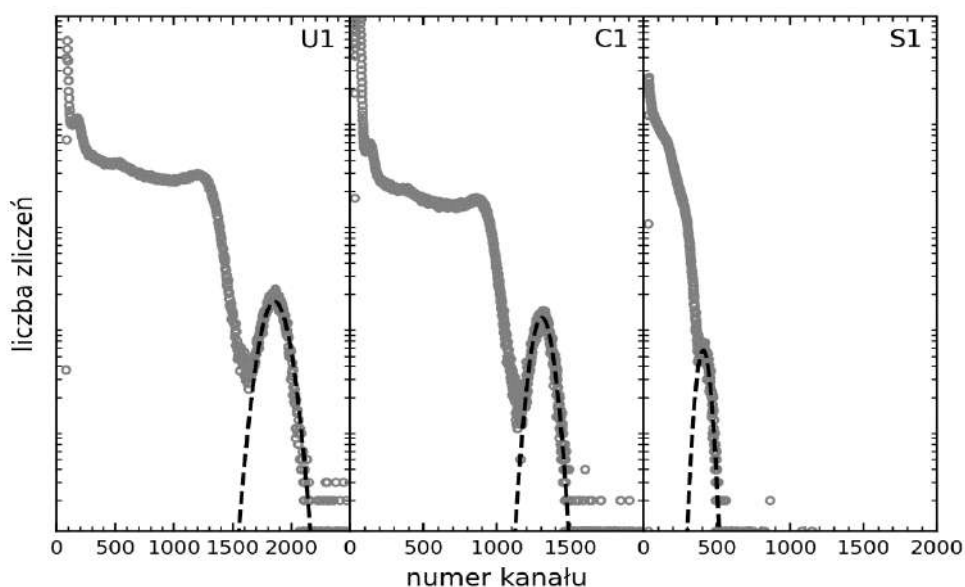


Tab. 10. Lista próbek z drugiej serii kryształów.

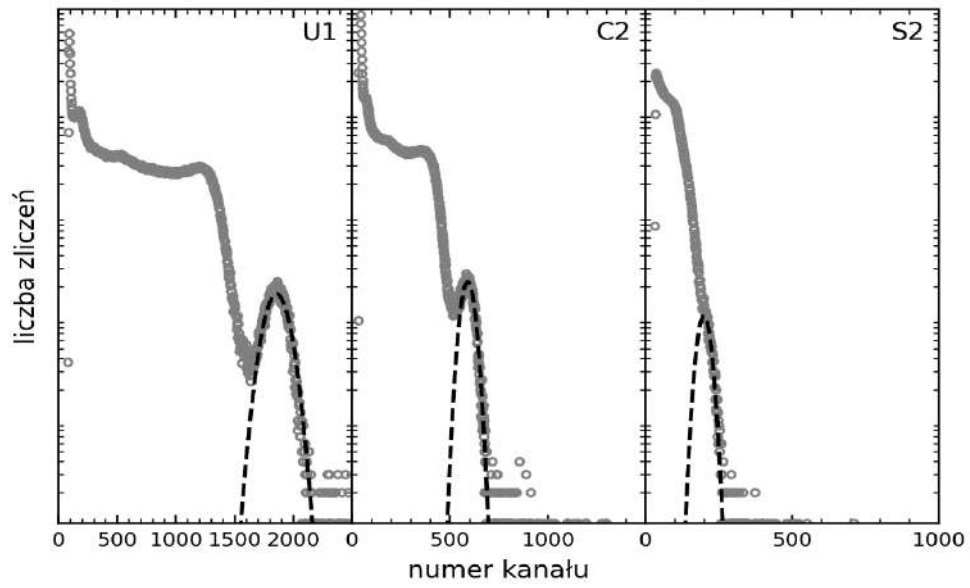
Próbka	Domieszka	n (cm ⁻³)
U1A	Al (5m%)	Izolator
C1A	Al (5m%), Ce (0.1m%)	Izolator
S1A	Al (5m%), Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	3.3·10 ¹⁸
C2A	Al (5m%), Ce (0.25m%)	8.0·10 ¹⁵
S2A	Al (5m%), Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	5.6·10 ¹⁸
C3A	Al (5m%), Ce (0.5m%)	2.8·10 ¹⁶
S3A	Al (5m%), Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	3.1·10 ¹⁸
C4A	Al (5m%), Ce (1m%)	8.6·10 ¹⁵
S4A	Al (5m%), Ce (1m%), Si (0.2m%)	2.5·10 ¹⁸

5.2.1. Widma wysokości impulsu

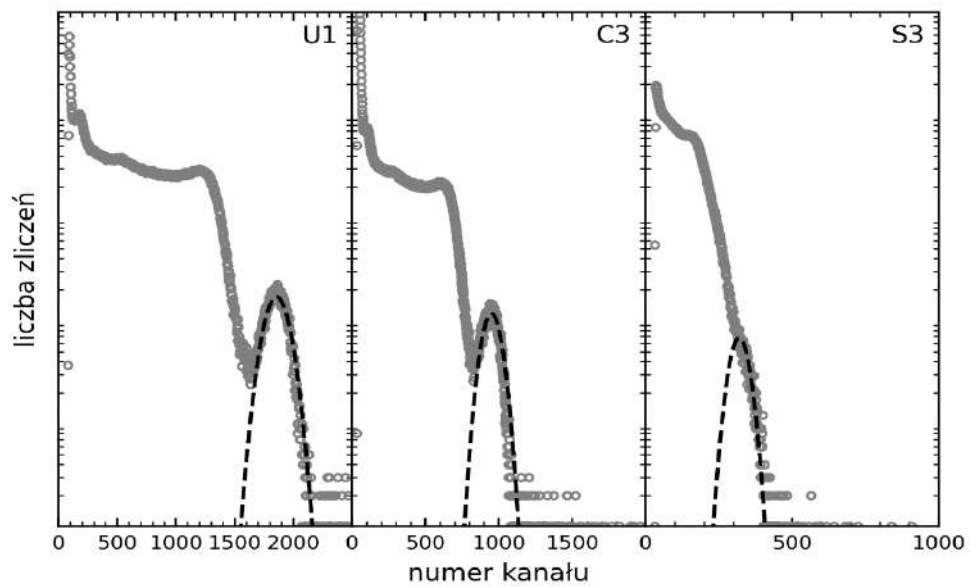
Dla wszystkich pomiarów, których wyniki zamieszczono w tej części pracy, jako źródło wzbudzenia posłużył izotop ¹³⁷Cs, którego energia emitowanego promieniowania γ wynosi 662 keV. Czas kształtowania impulsu ustawiony był na poziomie 2 μ s. Wyniki pomiarów widm wysokości impulsu dla próbek z pierwszej serii kryształów zamieszczono poniżej na wykresach 5.6-5.9. Próbkę U1 potraktowano jako referencyjną, dlatego jej widmo zostało zaprezentowane na wszystkich wykresach dla tej serii kryształów.



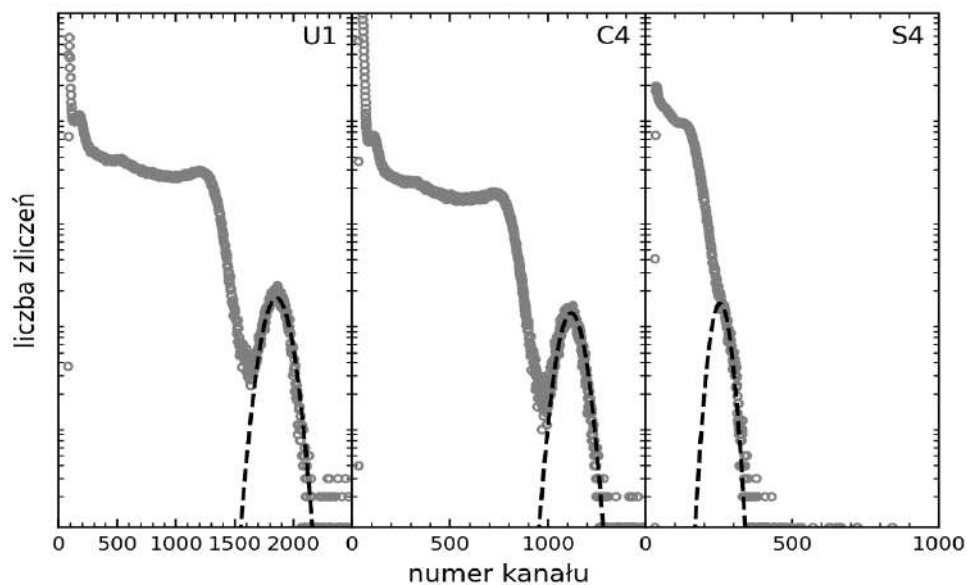
Rys. 5.6. Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C1 oraz S1 przy wzbudzeniu źródłem ¹³⁷Cs (662 keV).



Rys. 5.7. Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C2 oraz S2 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).



Rys. 5.8. Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C3 oraz S3 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).



Rys. 5.9. Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C4 oraz S4 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

Tab. 11. Parametry scyntylicyjne próbek z pierwszej serii kryształów.

Próbka	Domieszka	n (cm^{-3})	LY (ph/MeV)	R (%)
U1	-	$2.5 \cdot 10^{16}$	8920	10.7
C1	Ce (0.1m%)	$3.3 \cdot 10^{16}$	6580	10.5
S1	Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	$4.9 \cdot 10^{18}$	2040	17.3
C2	Ce (0.25m%)	$7.0 \cdot 10^{15}$	3700	13.7
S2	Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	$4.1 \cdot 10^{18}$	970	27.4
C3	Ce (0.5m%)	$3.9 \cdot 10^{16}$	4640	13.5
S3	Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	$3.8 \cdot 10^{18}$	1610	22.2
C4	Ce (1m%)	$2.9 \cdot 10^{17}$	5470	10.8
S4	Ce (1m%), Si (0.2m%)	$5.3 \cdot 10^{18}$	1330	21.4

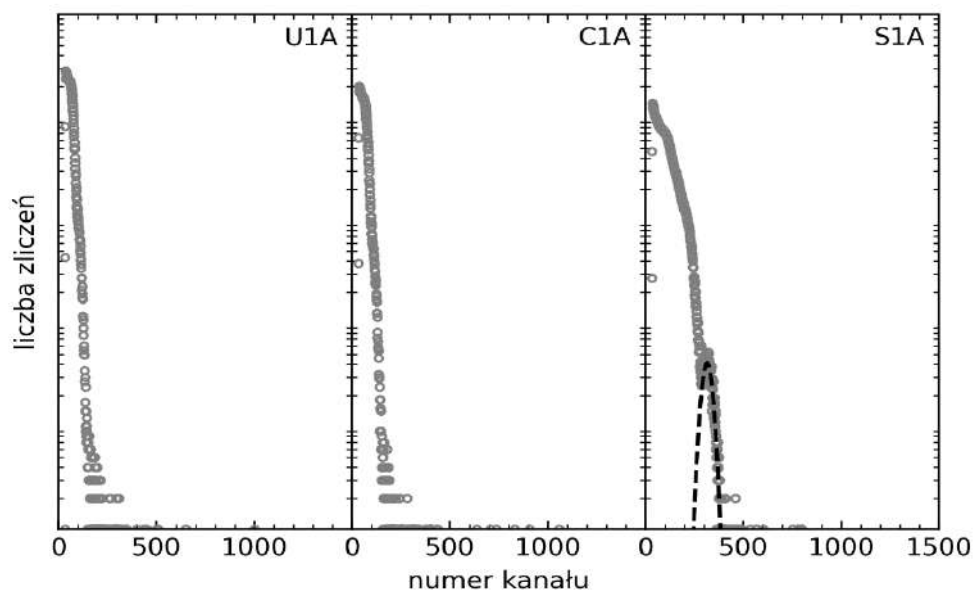
Niepewności wyznaczenia parametrów Y oraz R są mniejsze niż 5%.



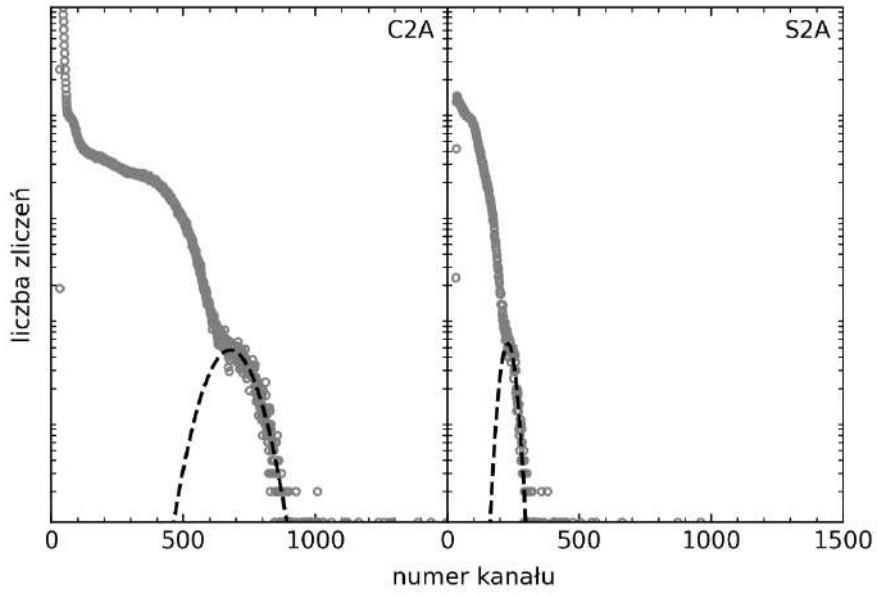
Analiza danych umieszczonych w tabeli 11, pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- próbki wysoko przewodzące, oznaczone symbolami S_j (j = 1,2,3,4), wykazują znacznie niższe wartości wydajności scyntylacji niż próbki o umiarkowanej koncentracji swobodnych nośników,
- najwyższe wartości LY uzyskuje się dla próbek o koncentracji swobodnych nośników na poziomie 10^{16} - 10^{17} cm⁻³,
- rekordową spośród uzyskanych wydajności jest wartość 8920 ph/MeV, przy czym istnieje realna szansa na to, że nie jest to „ostatnie słowo” ze strony kryształów β-Ga₂O₃ wyhodowanych metodą Czochralskiego (jednym z celów projektu „GO SCINT” jest uzyskanie wydajności na poziomie 10000 ph/MeV).

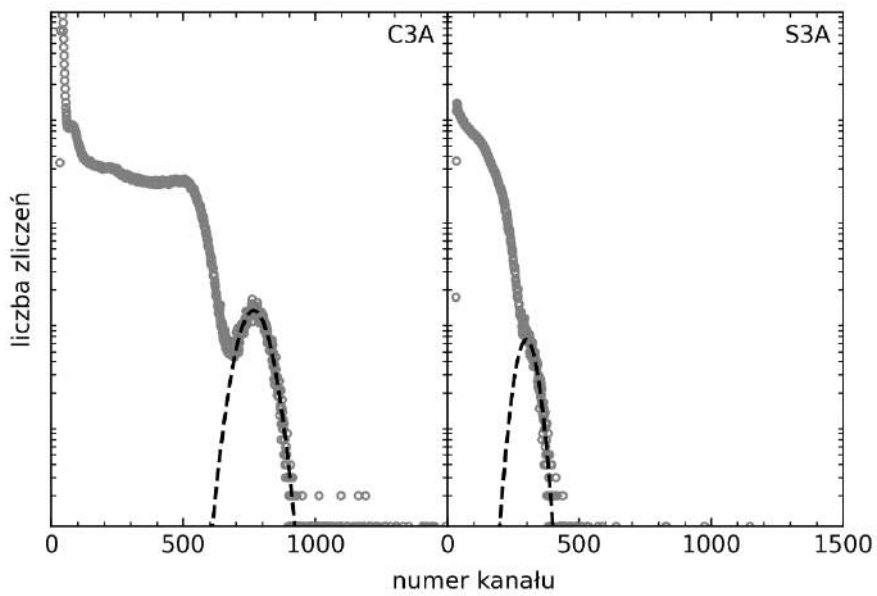
Wyniki pomiarów widm wysokości impulsu dla próbek z drugiej serii kryształów przedstawiono na rysunkach 5.10-5.13. W tym przypadku próbka U1A, jako izolator, nie jest odpowiednią referencją dla pozostałych wyników, w związku z tym jej widmo przedstawiono wyłącznie na rysunku 5.10.



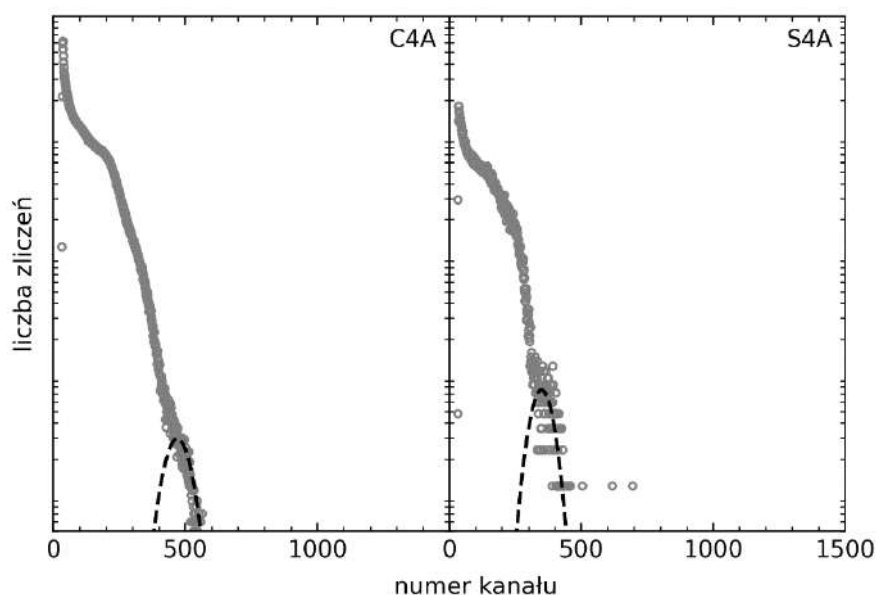
Rys. 5.10. Widma wysokości impulsu dla próbek U1A, C1A oraz S1A przy wzbudzeniu źródłem ¹³⁷Cs (662 keV).



Rys. 5.11. Widma wysokości impulsu dla próbek C2A oraz S2A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).



Rys. 5.12. Widma wysokości impulsu dla próbek C3A oraz S3A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).



Rys. 5.13. Widma wysokości impulsu dla próbek C4A oraz S4A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

Tab. 12. Parametry scyntylacyjne próbek z drugiej serii kryształów.

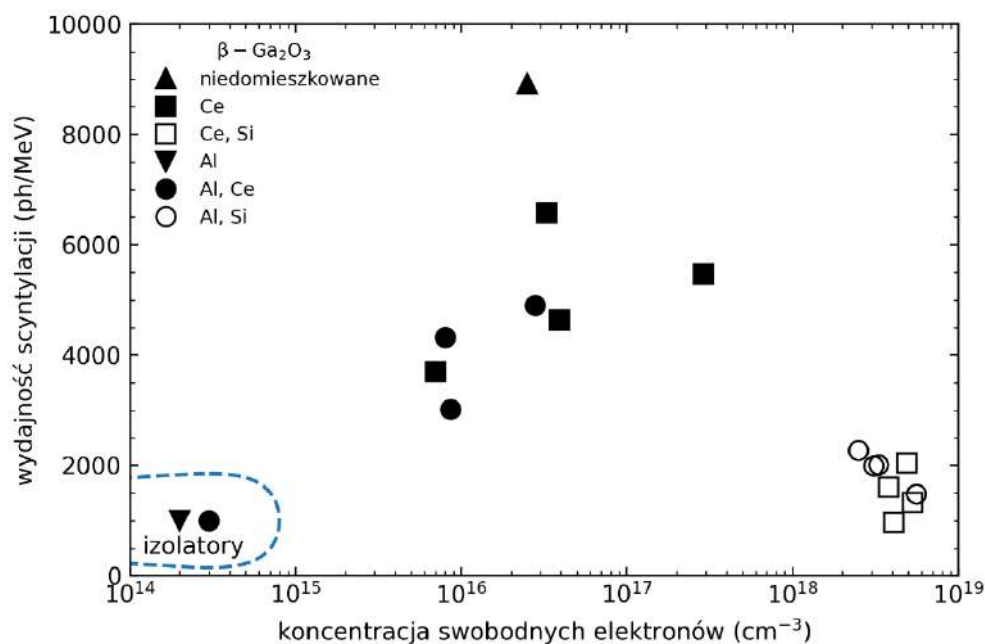
Próbka	Domieszka	n (cm^{-3})	LY (ph/MeV)	R (%)
U1A	Al (5m%)	Izolator	~1000	-
C1A	Al (5m%), Ce (0.1m%)	Izolator	~1000	-
S1A	Al (5m%), Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	$3.3 \cdot 10^{18}$	2010	20.8
C2A	Al (5m%), Ce (0.25m%)	$8.0 \cdot 10^{15}$	4320	20.8
S2A	Al (5m%), Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	$5.6 \cdot 10^{18}$	1480	26.1
C3A	Al (5m%), Ce (0.5m%)	$2.8 \cdot 10^{16}$	4900	14.9
S3A	Al (5m%), Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	$3.1 \cdot 10^{18}$	1990	22.4
C4A	Al (5m%), Ce (1m%)	$8.6 \cdot 10^{15}$	3020	20.5
S4A	Al (5m%), Ce (1m%), Si (0.2m%)	$2.5 \cdot 10^{18}$	2270	20.7

Niepewności wyznaczenia parametrów LY oraz R są mniejsze niż 5%.

Analizując dane dla kryształów półprzewodzących zamieszczone w tabelach 11 oraz 12 można stwierdzić iż kodomieszkowanie kryształów tlenku galu jonami Al nieznacznie zwiększa wydajność scyntylacji. Najprawdopodobniej jest to spowodowane faktem, iż kryształy $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Al}$ charakteryzują się mniejszą koncentracją swobodnych nośników w porównaniu do swoich odpowiedników z serii niedomieszkowanej.



Na podstawie danych zebranych w tej sekcji pracy zbadać można zależność wydajności scyntylacji w funkcji koncentracji swobodnych nośników. Zależność ta została przedstawiona na rysunku 5.14. Wyraźnie widać, że największe wartości LY uzyskano dla próbek o koncentracji swobodnych nośników z zakresu 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} . Spadek wydajności scyntylacji wraz ze wzrostem koncentracji swobodnych nośników (n) można wytłumaczyć faktem, iż prawdopodobieństwo zajścia efektu Augera (pasożytniczego względem scyntylacji) jest proporcjonalne do trzeciej potęgi n [39].



Rys. 5.14. Wydajność scyntylacji w funkcji koncentracji swobodnych nośników.

Porównując próbki o podobnej koncentracji swobodnych można zauważyć, iż domieszka cerowa wpływa raczej negatywnie na wydajność procesu scyntylacji. Wydaje się zatem, że promieniowanie jonizujące nie wzbudza interkonfiguracyjnej luminescencji d-f jonów Ce^{3+} a obserwowana jest wyłącznie emisja własna kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (co zostanie zresztą wykazane i wyjaśnione w podrozdziale 5.2.3). Generalnie należy stwierdzić, iż różnice w wydajności scyntylacji pomiędzy próbkami domieszkowanymi (jonami Ce, Si czy Al) a niedomieszkowanymi pojawiają się przede wszystkim na skutek różnic w koncentracji swobodnych nośników w badanych kryształach.



Dodatkowo, w pierwszej serii kryształów, znajdowała się również półprzewodząca próbka kubiczna (U2) o wymiarach $5 \times 9 \times 7 \text{ mm}^3$ oraz koncentracji swobodnych nośników na poziomie $3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, która z powodu braku piku pełnej energii w widmie wysokości impulsu zdawała się nie przejawiać własności scyntylacyjnych. Posłużyła ona jednak, do sprawdzenia współczynnika strat wewnętrznych zgodnie z modelem 2R (*ang.* two-ray model), zaproponowanym przez Wojtowicza [67]. Model ten zakłada, iż wydajność scyntylacji w funkcji wysokości badanego kryształu można wyrazić przy pomocy wzoru (5.1), gdzie parametry h oraz Y_0 to odpowiednio wysokość próbki i tzw. własna wydajność scyntylacji, tj. wydajność przy założeniu braku wewnętrznych strat (μ) spowodowanych na przykład reabsorpcją czy rozpraszaniem wyemitowanych fotonów.

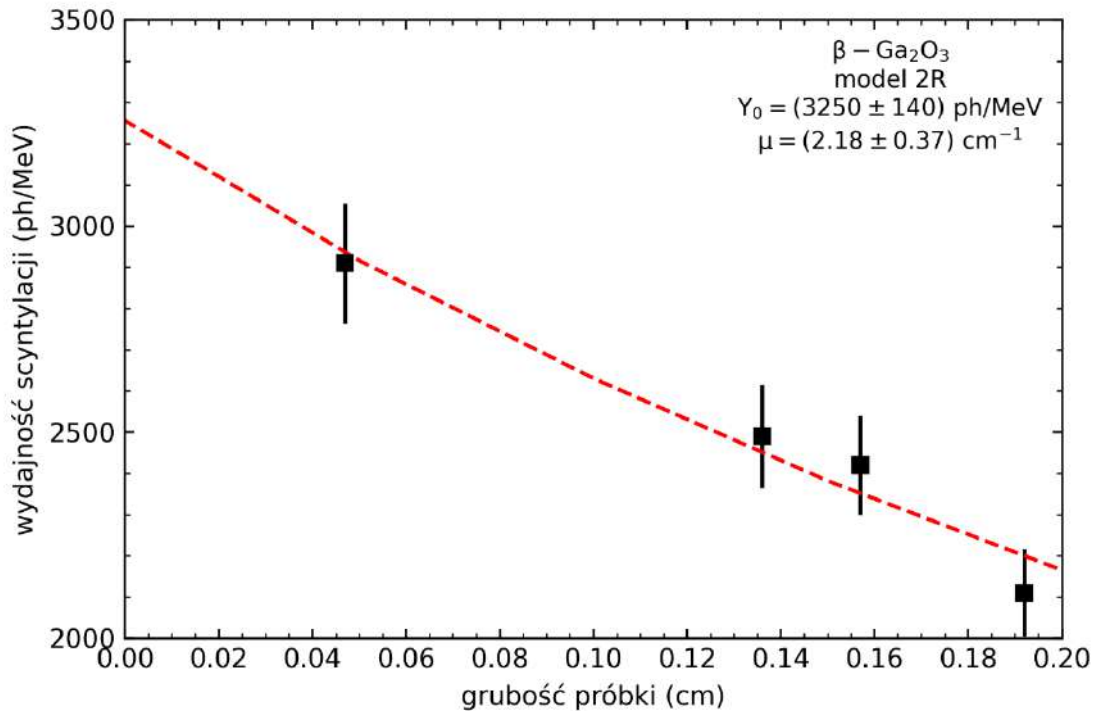
$$Y(h) = Y_0 \frac{1 - e^{-2\mu h}}{2\mu h} \quad (5.1)$$

Aby wyznaczyć współczynnik strat wewnętrznych dla czystego kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, próbkę U2 pocięto na cieńsze płytki. Wymiary oraz wszelkie niezbędne informacje o nowopowstałych płytkach zamieszczono w tabeli 13. Na podstawie tych danych stworzono rysunek 5.18. wraz z dopasowaniem modelu 2R.

Tab. 13. Parametry scyntylacyjne próbek U2ⁱ.

Próbka	Domieszka	$n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$h \text{ (mm)}$	LY (ph/MeV)	R (%)
U2 ¹			0.47	2910	18.7
U2 ²			1.36	2490	19.1
U2 ³	-	$3.5 \cdot 10^{17}$	1.57	2420	21.4
U2 ⁴			1.92	2110	23.4

Niepewności wyznaczenia parametrów Y oraz R są mniejsze niż 5%.



Rys. 5.15. Wydajność scyntylacji dla próbek U^{2+} w funkcji wysokości kryształu.

Parametry dopasowania modelu 2R to odpowiednio 3250 ph/MeV (Y_0) oraz 2.18 cm^{-1} (μ). Wartość współczynnika strat wewnętrznych jest wielokrotnie większa niż na przykład dla dobrze znanych kryształów LuAG:Pr [68]. Fakt ten wyjaśnia znikomą wydajność pełnej kostki i wskazuje na konieczność używania cienkich próbek w pomiarach widm wysokości impulsu kryształów $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

5.2.2. Profile czasowe scyntylacji

W podrozdziale 4.2.1 opisano najprostszy oraz najpowszechniej stosowany sposób dopasowania rejestrowanych profili czasowych scyntylacji – w postaci sumy wykładniczych zaników. Jednakże takie dość wygodne podejście ma również swoje wady, m.in. nie uwzględnia ono odpowiedzi aparaturowej układu (tzw. tła). Poniżej zaprezentowano dwie alternatywne metody analizy STP.

Pierwsza z metod zaproponowana została przez Gundackera oraz jego współpracowników [69]. Autorzy, twierdzą iż rejestrowane profile czasowe to tak naprawdę splot rzeczywistego profilu czasowego badanego kryształu oraz odpowiedzi aparaturowej układu. Dodatkowo, każdą składową dopasowują przy pomocy dwóch charakterystycznych czasów: narastania (τ_r) oraz zaniku (τ_d).



$$I(t) = I(0) + \sum_{i=0}^n \frac{A_i}{2(\tau_{d,i} - \tau_{r,i})} \exp\left(\frac{2\tau_{d,i}(\Delta_M + \theta - t) + \sigma^2}{2\tau_{d,i}^2}\right) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\tau_{d,i}(\Delta_M + \theta - t) + \sigma^2}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \tau_{d,i}}\right)\right] - \sum_{i=0}^n \frac{A_i}{2(\tau_{d,i} - \tau_{r,i})} \exp\left(\frac{2\tau_{r,i}(\Delta_M + \theta - t) + \sigma^2}{2\tau_{r,i}^2}\right) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\tau_{r,i}(\Delta_M + \theta - t) + \sigma^2}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot \tau_{d,i}}\right)\right] + \frac{C}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp\left(-\frac{(t - \theta - \Delta_M)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.2)$$

Znaczenie symboli wykorzystanych we wzorze 5.2 to odpowiednio: $I(0)$ – tło, A_i – amplituda i -tej pary $\{\tau_d; \tau_r\}$, τ_d – czas zaniku, τ_r – czas narastania, Δ_M – możliwe opóźnienie elektroniczne układu, θ – przesunięcie czasowe, σ – odchylenie standardowe funkcji odpowiedzi aparaturowej układu pomiarowego, erf – funkcja błędu. Człon znajdujący się w ostatniej linii równania 5.2 uwzględnia prawdopodobieństwo wystąpienia bardzo szybkiej składowej pochodzącej np. z promieniowania Czerenkowa przybliżonego przy pomocy funkcji Gaussa o amplitudzie C .

Druga z alternatywnych metod dopasowania rejestrowanych profili czasowych scyntytacji również uwzględnia obecność odpowiedzi aparaturowej układu pomiarowego, zaburzającej rejestrowane widmo. Podobnie jak metoda Gundackera zakłada ona, iż wynik pomiaru to splot profilu STP badanego kryształu oraz odpowiedzi aparaturowej układu. Aby analizować jedynie profil czasowy scyntytacji próbki, należy rozpleść oba sygnały. W tym celu niezbędny jest pomiar odpowiedzi aparaturowej układu. Program umożliwiający przeprowadzenie wymaganych obliczeń został przygotowany przez autora rozprawy w oparciu o bibliotekę SciPy języka programowania Python 2.7. Po uzyskaniu czystego sygnału pochodzącego od badanego kryształu, celem analizy wykonano dopasowanie przy pomocy sumy wykładniczych zaników (analogicznie jak opisano w podrozdziale 4.2.1). Przykładowy wynik zastosowania tej metody zamieszczono na rysunku 5.16.

Porównanie trzech wymienionych metod dopasowania profili czasowych scyntytacji dla wybranej próbki β -Ga₂O₃ zaprezentowano na rysunku 5.17. Niezbędne parametry dopasowań umieszczono w tabeli 14.

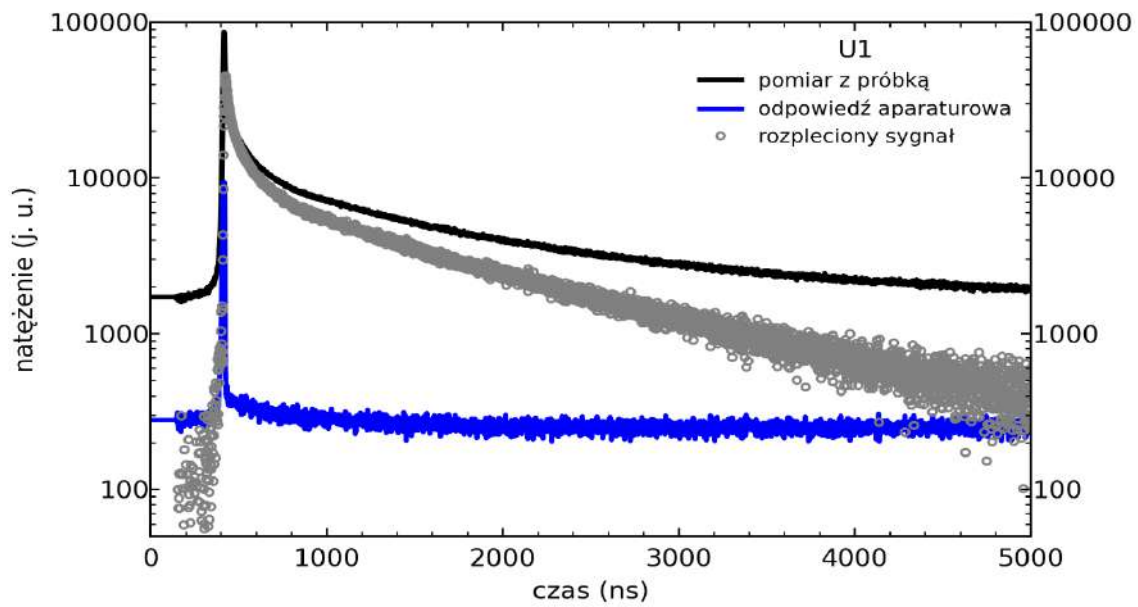


Fig. 5.16. Przykładowy wynik zastosowania metody rozplotu widma STP.

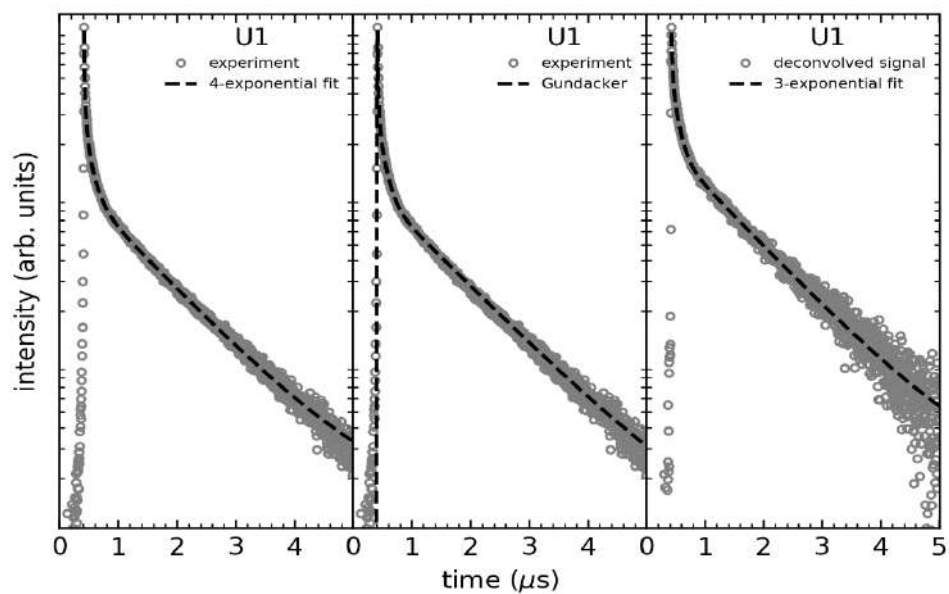


Fig. 5.17. Porównanie metod dopasowania profili czasowych scyntyacji dla niedomieszkowanej próbki tlenku galu (U1).



Tab. 14. Porównanie parametrów dopasowań widma STP dla wybranej próbki β -Ga₂O₃.

Metoda	$\tau_{d,1}$ (ns)	$\tau_{r,1}$ (ns)	$\tau_{d,2}$ (ns)	$\tau_{r,2}$ (ns)	$\tau_{d,3}$ (ns)	$\tau_{r,3}$ (ns)	$\tau_{d,4}$ (ns)	$\tau_{r,4}$ (ns)	τ_m (ns)
Dopasowanie wielowykładnicze	4.50 (1.5%)	-	23.4 (4.6%)	-	117 (14.5%)	-	1167 (79.5%)	-	967
Gundacker	17.6 (6.8%)	3.33	117 (13.2%)	17.3	1235 (80.0%)	17.6	-	-	1004
Rozplot	16.9 (3.1%)	-	107 (14.6%)	-	1182 (82.3%)	-	-	-	989

Analizując dane zamieszczone w tabeli 14 można stwierdzić, iż obie metody alternatywne pozwalają na wyrugowanie jednej ze składowych dopasowania wielowykładniczego zaniku. Zarówno metoda Gundackera, jak i metoda rozplotu, dają porównywalne wyniki pod względem długości oraz udziału składowych, co przekłada się z kolei na porównywalny średni czas zaniku scyntylacji τ_m . Biorąc pod uwagę wszystkie informacje można wywnioskować, że metoda rozplotu jest „najbardziej uczciwa”, gdyż nie korzysta się w niej z dopasowania odpowiedzi aparaturowej układu (co ma miejsce w przypadku zastosowania metody Gundackera), lecz mierzy się ją bezpośrednio, co dodatkowo uwiarygodnia uzyskane parametry dopasowania. Wyniki profili czasowych scyntylacji, zamieszczone w dalszej części rozprawy, przetworzone zostały przy pomocy metody rozplotu a następnie dopasowane jako suma zaników wykładniczych.

Wyniki pomiarów STP dla pierwszej serii kryształów, przy wzbudzeniu źródłem ¹³⁷Cs, zaprezentowano na rysunkach 5.18-5.21. Podobnie jak w przypadku opisu widm PHS dla pierwszej serii kryształów, próbka U1 prezentowana jest na każdym rysunku jako pomiar referencyjny.

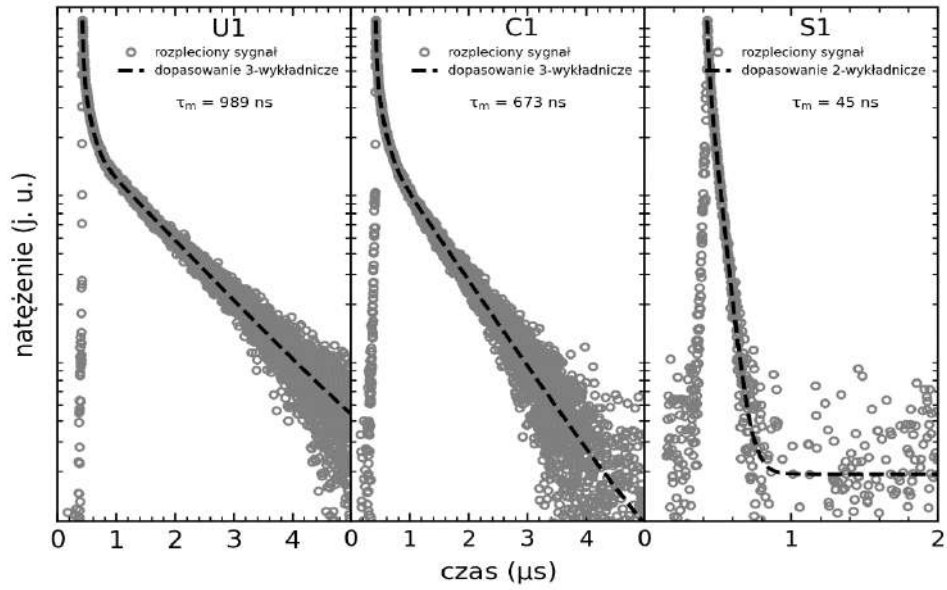


Fig. 5.18. Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C1 oraz S1 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

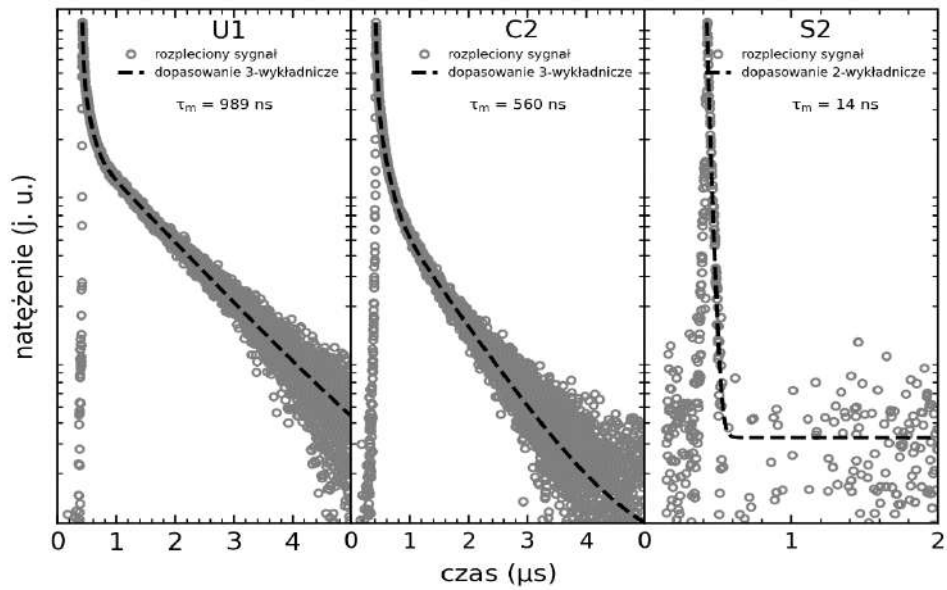


Fig. 5.19. Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C2 oraz S2 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

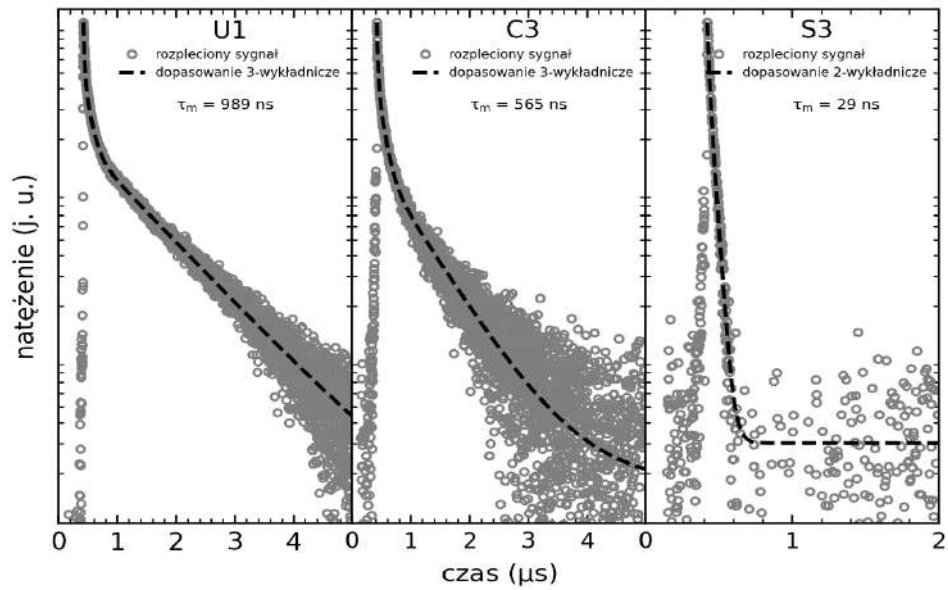


Fig. 5.20. Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C3 oraz S3 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

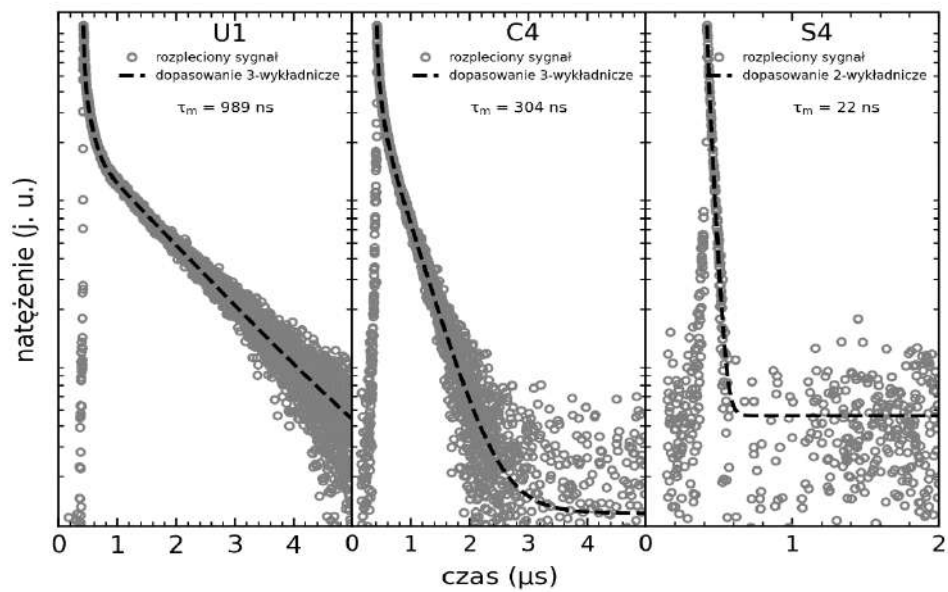


Fig. 5.21. Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C4 oraz S4 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).



W przypadku wyników rozplotu dla próbki niedomieszkowanej oraz kryształów domieszkowanych jonami ceru, udało się osiągnąć odpowiednie dopasowania z wykorzystaniem trójwykładniczych zaników. Natomiast w przypadku próbek domieszkowanych jonami krzemu, otrzymane profile przejawiały charakter dwuwykładniczy.

Zbiorcze wyniki dopasowań wielowykładniczych krzywych do profili czasowych scyntylacji zamieszczono w tabeli 15, gdzie jako τ_i oznaczono poszczególne składowe a w nawiasach podano ich udział procentowy w całości rejestrowanego profilu. Na podstawie tych danych można zauważyć, iż w przypadku kinetyki scyntylacji mamy odwrotną sytuację niż w przypadku wydajności. Okazuje się, że próbki o względnie niskiej wydajności scyntylacji (wysoka koncentracja swobodnych nośników) charakteryzują się jej szybkim zanikiem. Prowadzić to może do wniosku, iż w przypadku próbek $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ trudnym, bądź też niemożliwym zadaniem jest otrzymanie kryształu jednocześnie wysoko wydajnego i szybkiego z punktu widzenia zastosowań scyntylacyjnych.

Tab. 15. Parametry dopasowań widm STP dla próbek z pierwszej serii kryształów.

Próbka	Domieszka	n (cm^{-3})	τ_i (ns)	τ_m (ns)
U1	-	$2.5 \cdot 10^{16}$	16.9 (3.1%)	989
			107 (14.6%)	
			1180 (82.3%)	
C1	Ce (0.1m%)	$3.3 \cdot 10^{16}$	17.4 (3.9%)	673
			113 (18.5%)	
			840 (77.6%)	
S1	Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	$4.9 \cdot 10^{18}$	12.2 (19.5%)	45
			52.5 (80.5%)	
			25.6 (10.9%)	
C2	Ce (0.25m%)	$7.0 \cdot 10^{15}$	137 (28.4%)	560
			853 (60.7%)	
			7.81 (40.1%)	
S2	Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	$4.1 \cdot 10^{18}$	17.9 (59.9%)	14
			17.4 (5.9%)	
			110 (24.9%)	
C3	Ce (0.5m%)	$3.9 \cdot 10^{16}$	775 (69.2%)	565
			9.92 (18.1%)	
			32.9 (81.9%)	
S3	Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	$3.8 \cdot 10^{18}$	13.0 (5.1%)	29
			68.2 (17.8%)	
			378 (77.1%)	
C4	Ce (1m%)	$2.9 \cdot 10^{17}$	8.04 (23.8%)	304
			26.2 (76.2%)	
			8.04 (23.8%)	
S4	Ce (1m%), Si (0.2m%)	$5.3 \cdot 10^{18}$	26.2 (76.2%)	22
			8.04 (23.8%)	
			26.2 (76.2%)	

Niepewności wyznaczenia dopasowanych parametrów są mniejsze niż 5%.



Poniżej zamieszczono widma profili czasowych scyntylacji dla próbek z drugiej serii kryształów. Podobnie jak w przypadku wyżej przedstawionych wyników, do każdego pomiaru zastosowano dopasowanie z wykorzystaniem wielowykładniczego zaniku po uprzednim rozpleceniu sygnału. Parametry dopasowań zamieszczono w tabeli 16.

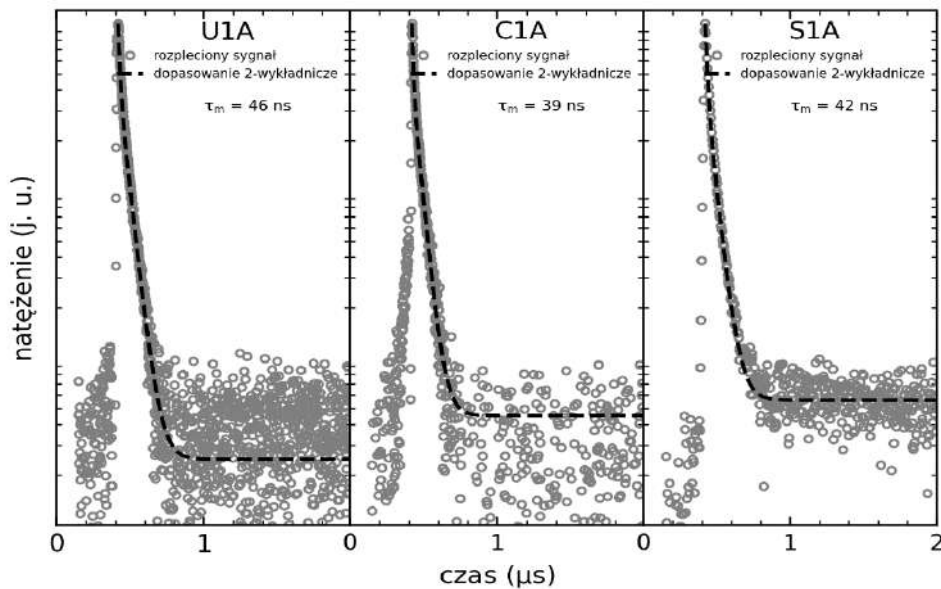


Fig. 5.22. Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C1A oraz S1A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

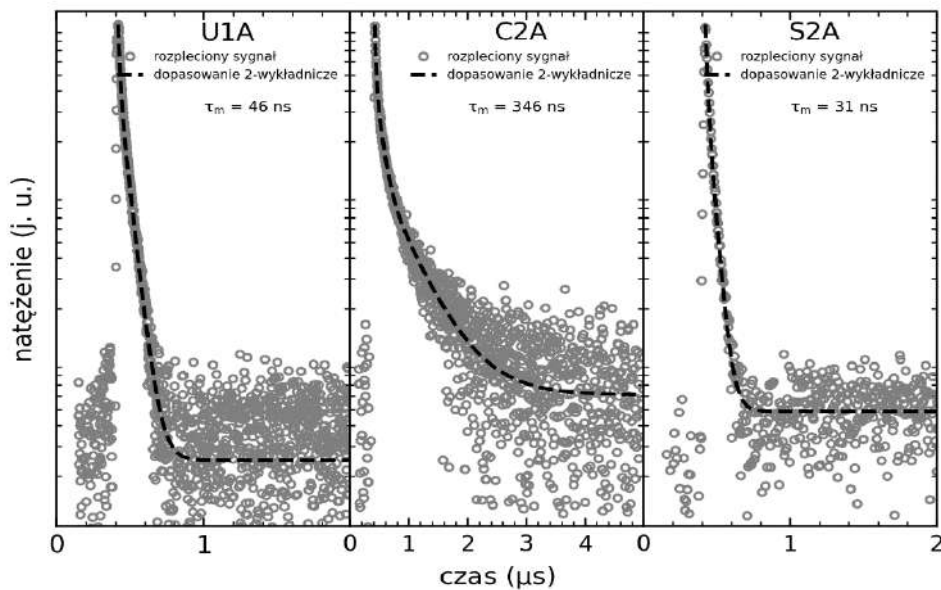


Fig. 5.23. Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C2A oraz S2A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

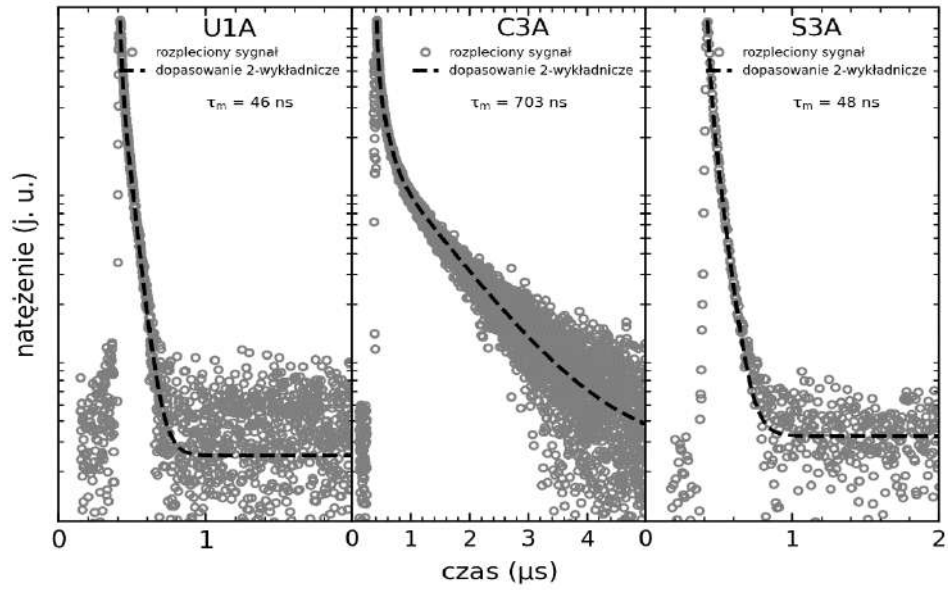


Fig. 5.24. Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C3A oraz S3A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

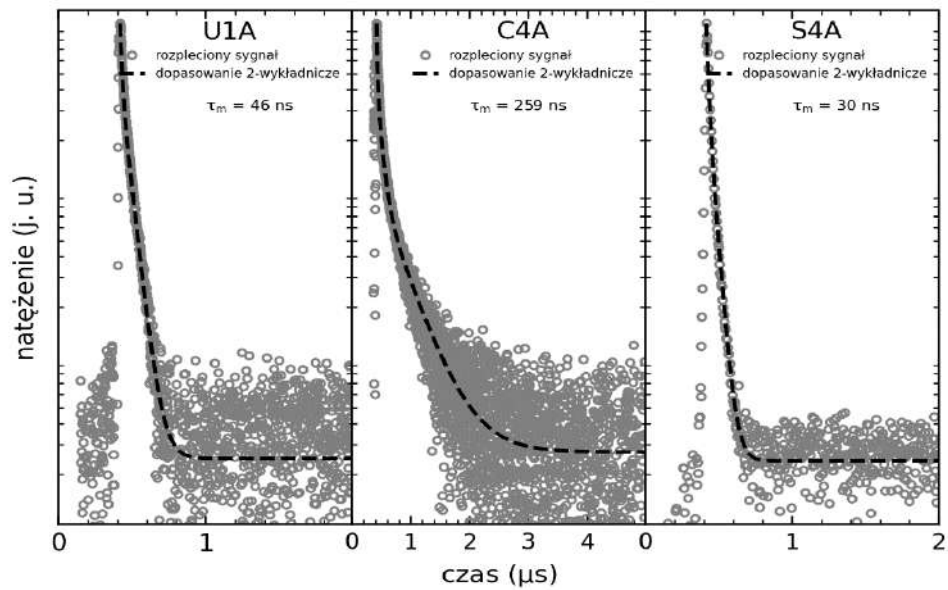


Fig. 5.25. Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C4A oraz S4A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).

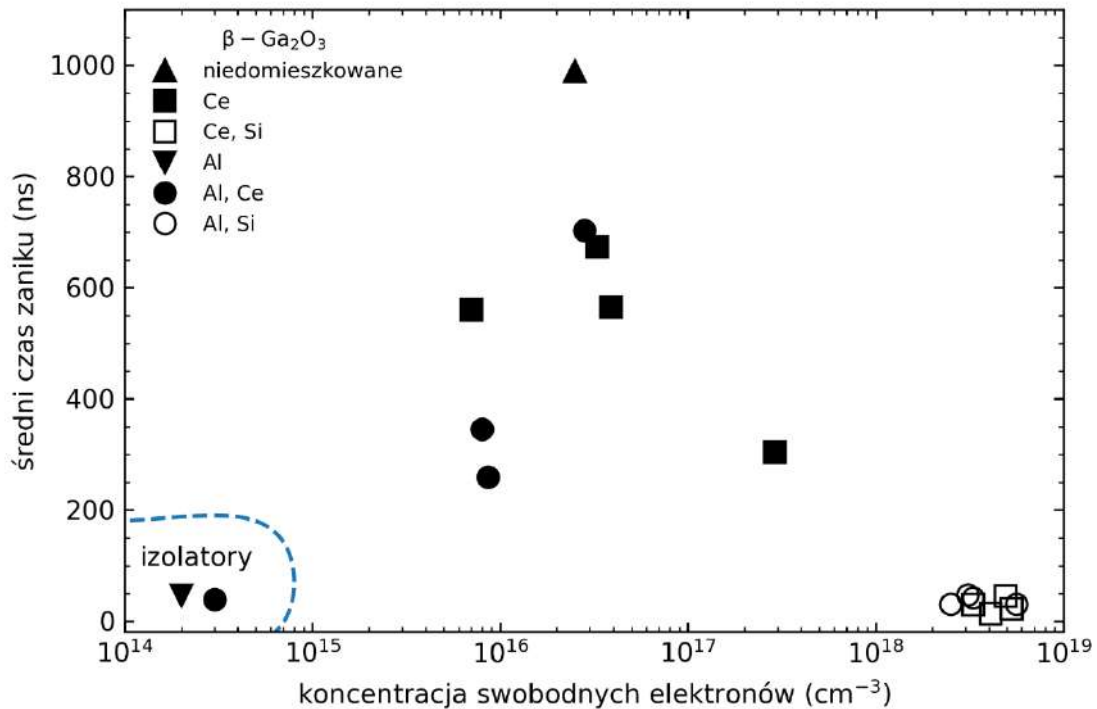


Tab. 16. Parametry dopasowań widm STP dla próbek z drugiej serii kryształów.

Próbka	Domieszka	n (cm ⁻³)	τ_i (ns)	τ_m (ns)
U1A	Al (5m%)	Izolator	12.6 (21.4%) 54.5 (78.6%)	46
C1A	Al (5m%), Ce (0.1m%)	Izolator	9.58 (23.9%) 47.8 (76.1%)	39
S1A	Al (5m%), Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	$3.3 \cdot 10^{18}$	14.7 (29.4%) 54.0 (70.6%)	42
C2A	Al (5m%), Ce (0.25m%)	$8.5 \cdot 10^{15}$	19.8 (8.6%) 98.4 (32.4%) 530 (59.0%)	346
S2A	Al (5m%), Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	$5.6 \cdot 10^{18}$	13.3 (33.2%) 40.4 (66.8%)	31
C3A	Al (5m%), Ce (0.5m%)	$2.8 \cdot 10^{16}$	23.7 (6.1%) 132 (23.8%) 955 (70.1%)	703
S3A	Al (5m%), Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	$3.1 \cdot 10^{18}$	16.5 (26.9%) 60.1 (73.1%)	48
C4A	Al (5m%), Ce (1m%)	$8.6 \cdot 10^{15}$	15.2 (10.3%) 76.3 (34.7%) 421 (55.0%)	259
S4A	Al (5m%), Ce (1m%), Si (0.2m%)	$2.5 \cdot 10^{18}$	15.3 (38.7%) 40.0 (61.3%)	30

Niepewności wyznaczenia dopasowanych parametrów są mniejsze niż 5%.

W przypadku kryształów domieszkowanych jonami Al widać podobne zależności jak w przypadku próbek z pierwszej serii kryształów. Próbki półprzewodzące domieszkowane jonami ceru przejawiały charakter trójwykładniczy, natomiast w przypadku próbek izolacyjnych, bądź wysoko przewodzących, wystarczyło skorzystać z dwuwykładniczego zaniku, aby uzyskać zadawalające dopasowanie. Dodatkowo kryształy wysoko przewodzące, bądź też izolacyjne, wykazują znacznie szybszy zanik scyntylacji, pomimo ich względnie niewielkiej wydajności. Kodomieszkowanie jonami aluminium wpływa na koncentrację swobodnych nośników w kryształach, co powoduje zauważalne różnice w średnim czasie zaniku scyntylacji pomiędzy badanymi seriami próbek (Fig. 5.26). Podobnie jak w przypadku pomiarów PHS, ciężko jest jednoznacznie wskazać bezpośredni wpływ domieszkowania na szybkość zaniku procesu scyntylacji w badanych próbkach, o ile domieszka ta nie wpływa na koncentrację swobodnych nośników w kryształach.



Rys. 5.26. Średni czas zaniku scyntylacji w funkcji koncentracji swobodnych nośników.

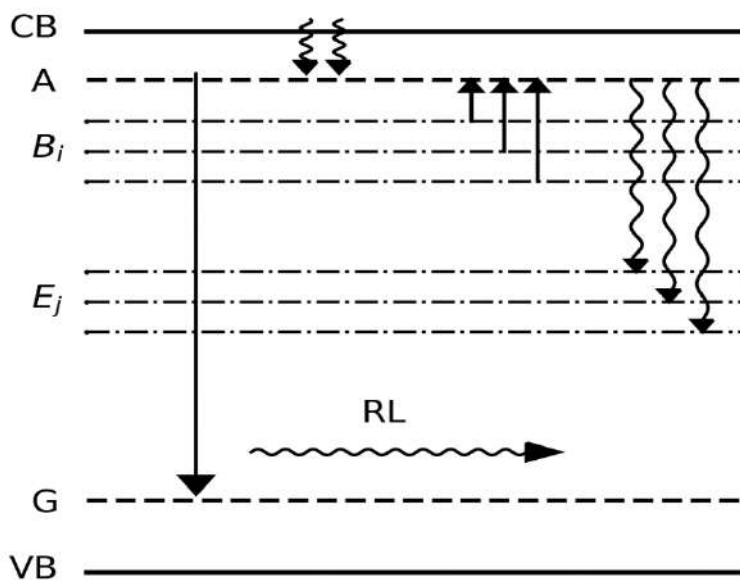
Analizując wykresy 5.14 oraz 5.26 można zauważyć, iż w przypadku kryształów tlenku galu należy skupić się na koncentracji swobodnych nośników na poziomie 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} , co pozwoli na zachowanie względnie wysokich wydajności scyntylacji oraz krótkiego średniego czasu zaniku. Domieszkowanie jonami ceru (jak pokazano w tym rozdziale pracy) nie ma większego wpływu ani na szybkość zaniku scyntylacji ani na wydajność tego procesu, a ewentualne domieszkowanie materiału startowego na etapie hodowli kryształu zwiększa znacznie prawdopodobieństwo wprowadzenia różnego rodzaju zanieczyszczeń.



5.2.3. Radioluminescencja

Wyniki pomiarów widm radioluminescencji dla obu serii kryształów zamieszczono w tej części rozprawy. Dla każdej z próbek stworzono dwa rysunki. Pierwszy przedstawia widma RL uzyskane w pewnych reprezentatywnych temperaturach, tj. 10, 150 oraz 350 K (lewa część rysunku) oraz pole powierzchni pod krzywą RL w funkcji temperatury, czyli tzw. wykres termicznego tłumienia luminescencji (TQ - *ang.* thermal quenching; prawa część rysunku). Drugi rysunek prezentuje wszystkie widma radioluminescencji w funkcji temperatury w postaci mapy spektralnej.

Dodatkowo, korzystając z modelu zaproponowanego przez Shibatę [70], wykonano dopasowania termicznego tłumienia luminescencji (wzór 5.7). Model Shibaty ilustruje rys. 5.27, gdzie A i G to odpowiednio stan początkowy (znajdujący się tuż poniżej dna pasma przewodnictwa) oraz końcowy, pomiędzy którymi zachodzi proces luminescencji. Termicznie wzbudzone elektrony ze stanów B_i zwiększają liczbę obsadzeń stanu A, co skutkuje pojawieniem się dodatkowych pików na wykresach TQ. Sytuację taką nazywa się negatywnym termicznym tłumieniem luminescencji (NTQ - *ang.* negative thermal quenching). Pomiędzy stanem A oraz stanami E_j zachodzą procesy bezpromieniste skutkujące tłumieniem luminescencji wraz ze wzrostem temperatury kryształu.



Rys. 5.27. Poglądowy schemat modelu struktury pasmowej zaproponowany przez Shibatę.

Zmianę obsadzenia stanu A w czasie można opisać wzorem:

$$\frac{\partial A(t,T)}{\partial t} = A^{(0)} + A^{(1)} + A^{(2)} + A^{(3)} \quad (5.3)$$



gdzie $A^{(0)}$, $A^{(1)}$, $A^{(2)}$, $A^{(3)}$ to odpowiednio wkłady pochodzące od relaksacji elektronów na stan A ze wszystkich wyższych stanów ($CB \rightarrow A$), przejść promienistych ($A \rightarrow G$), temperaturowo zależnych przejść bezpromienistych ($A \rightarrow E_j$) oraz termicznych wzbudzeń elektronów z niższych stanów ($B_i \rightarrow A$).

Dla k możliwych przejść promienistych w materiale współczynnik $A^{(1)}$ można wyrazić przy pomocy wzoru:

$$A^{(1)} = -\sum_k \frac{A(t,T)}{\tau_k} \quad (5.4)$$

gdzie τ_k to czas życia k -tej emisji. Dla j możliwych przejść bezpromienistych współczynnik $A^{(2)}$ można wyrazić przy pomocy wzoru:

$$A^{(2)} = -\sum_j \frac{A(t,T)}{\gamma_j}, \quad \text{gdzie } \frac{1}{\gamma_j} = \Gamma_j \exp\left(-\frac{E_j^D}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

gdzie γ_j to czas życia j -tej emisji bezpromienistej, E_j^D to energia aktywacji j -tego przejścia a Γ_j to współczynnik proporcjonalności. Dla i możliwych wzbudzeń termicznych elektronów z niższych stanów energetycznych czynnik $A^{(3)}$ można wyrazić przy pomocy wzoru:

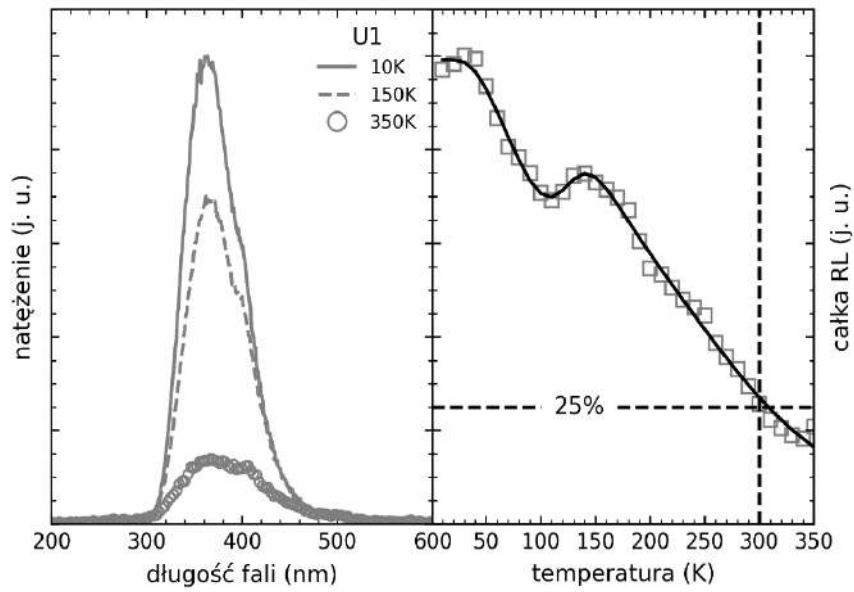
$$A^{(3)} = \sum_i \lambda_i B_i, \quad \text{gdzie } \lambda_i = \Lambda_i \exp\left(-\frac{E_i^N}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

gdzie λ_i oraz Λ_i to współczynniki proporcjonalności a E_i^N to różnica energii pomiędzy stanem A a stanami B_i . Bazując na powyższych wzorach intensywność luminescencji w funkcji temperatury można wyrazić przy pomocy wzoru:

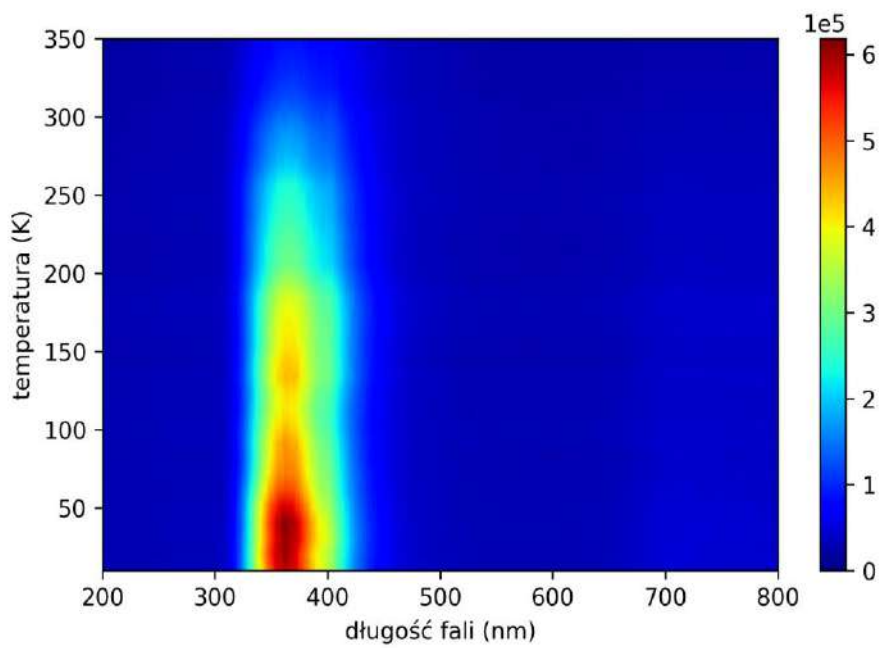
$$A(T) = A(0) \frac{1 + \sum_i D_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i^N}{k_B T}\right)}{1 + \sum_j C_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j^D}{k_B T}\right)} \quad (5.7)$$

gdzie:

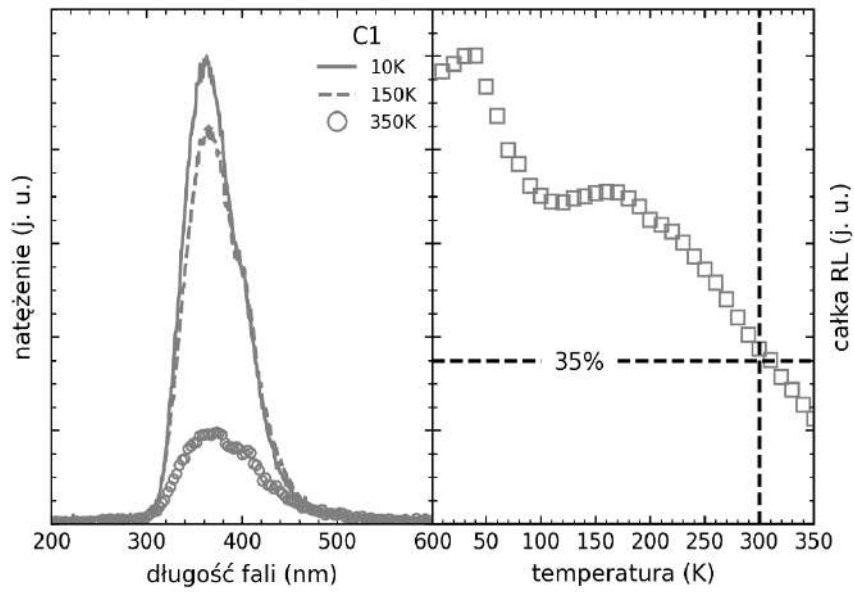
$$A(0) = \frac{A^{(0)}}{\sum_k \tau_k}, \quad D_i = \frac{\lambda_i B_i}{A^{(0)}}, \quad C_j = \frac{\Gamma_j}{\sum_k \tau_k} \quad (5.8)$$



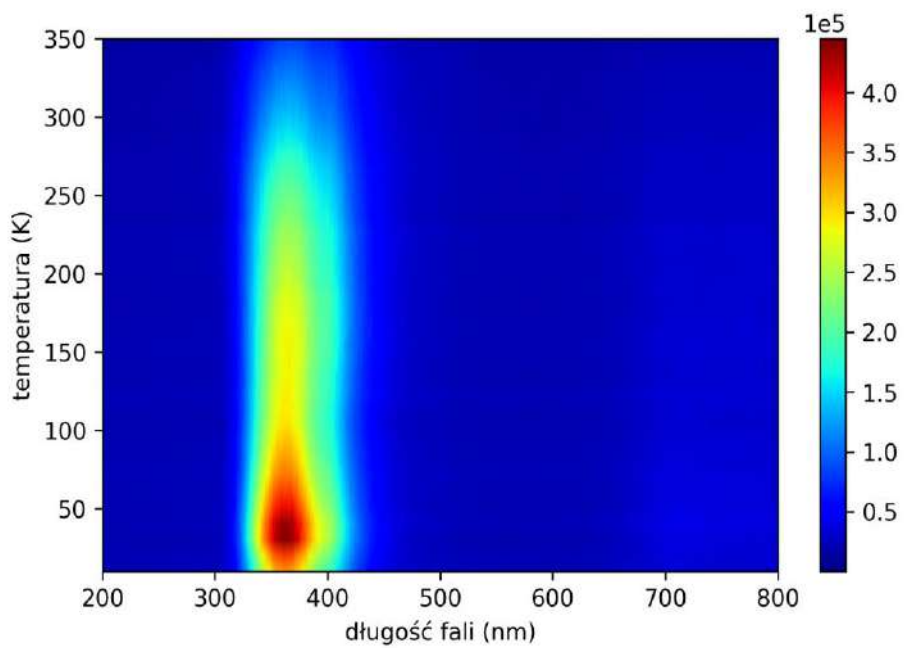
Rys. 5.28. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki U1.



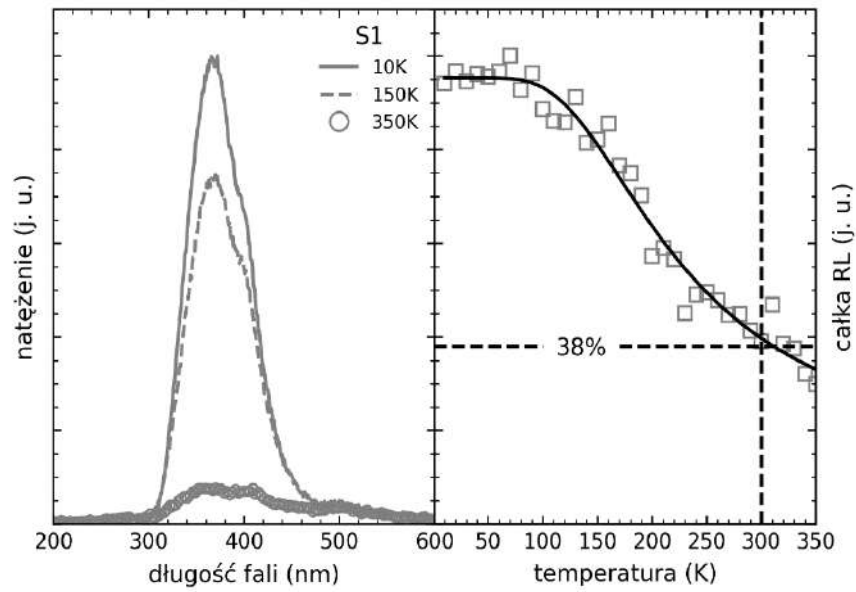
Rys. 5.29. Mapa spektralna dla próbki U1.



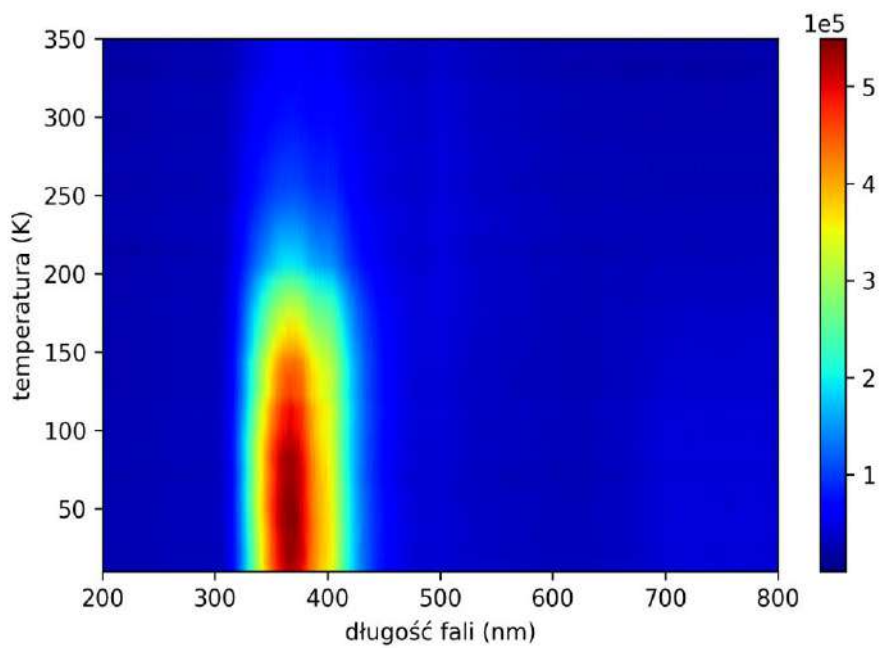
Rys. 5.30. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C1.



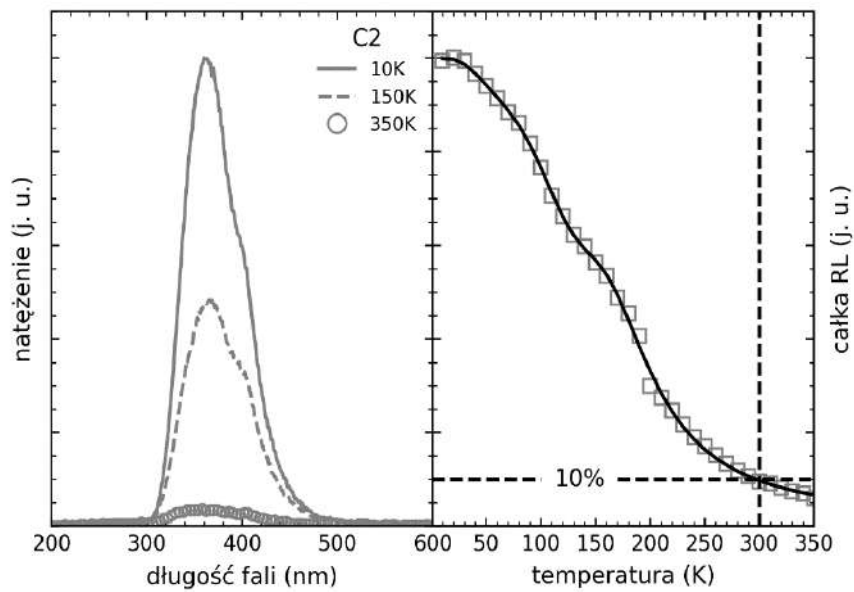
Rys. 5.31. Mapa spektralna dla próbki C1.



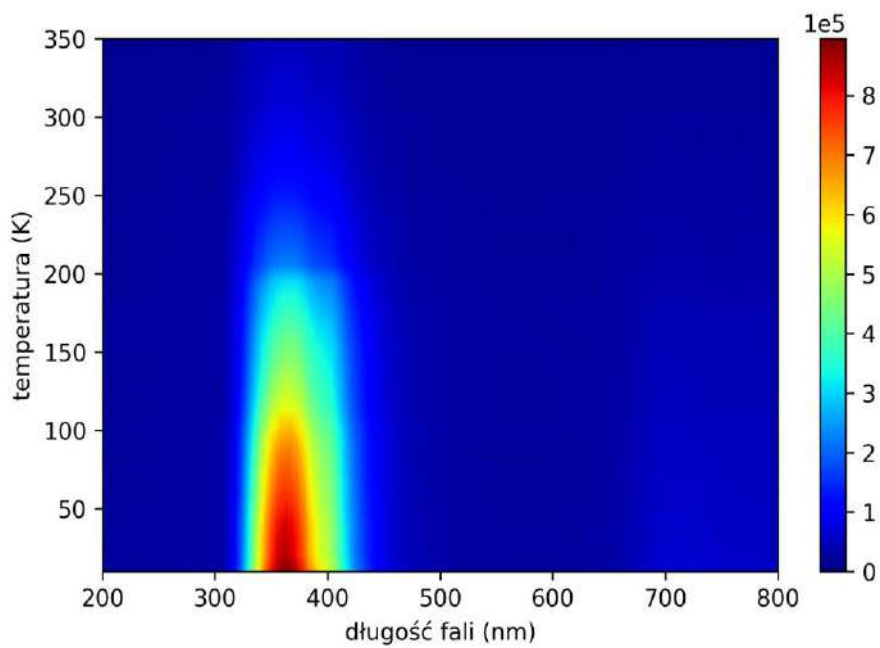
Rys. 5.32. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S1.



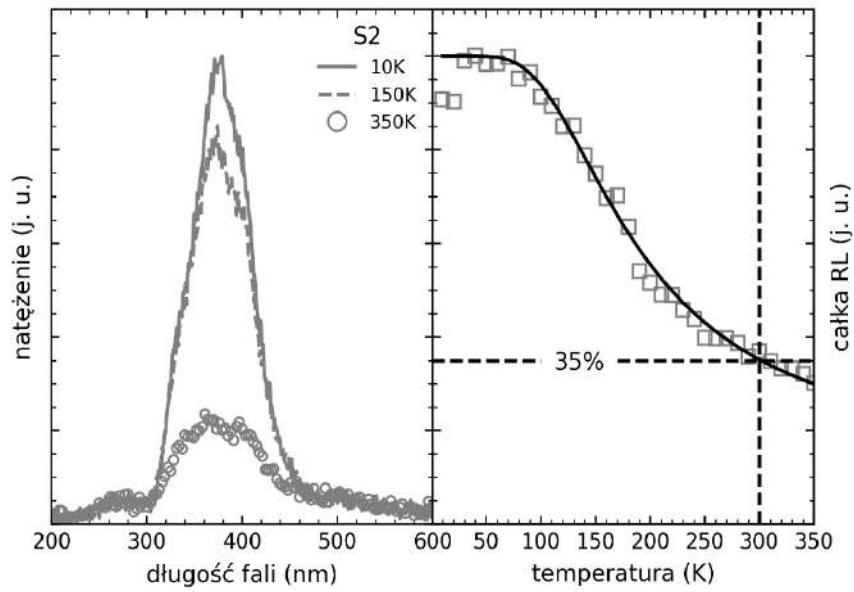
Rys. 5.33. Mapa spektralna dla próbki S1.



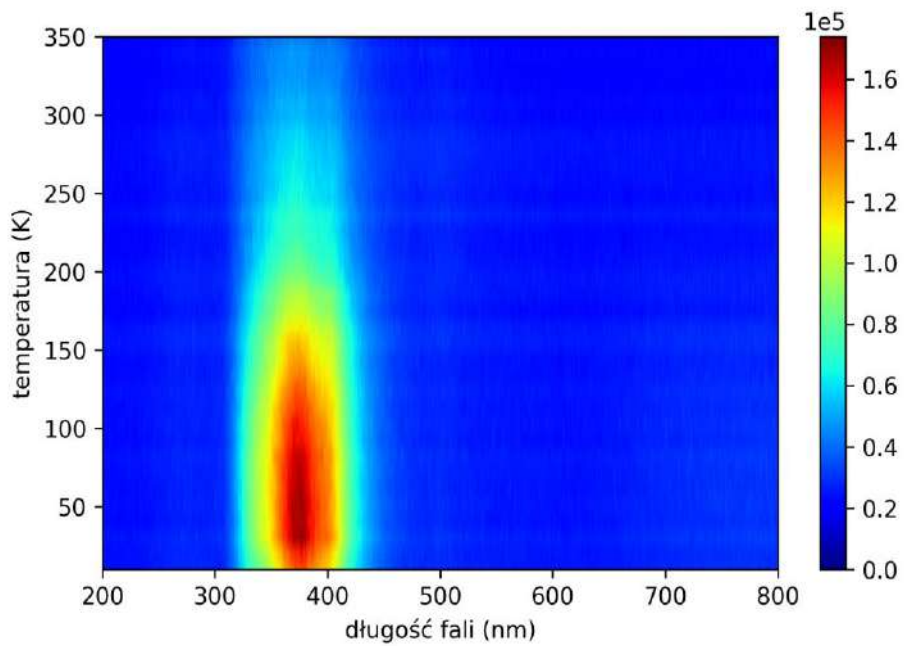
Rys. 5.34. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C2.



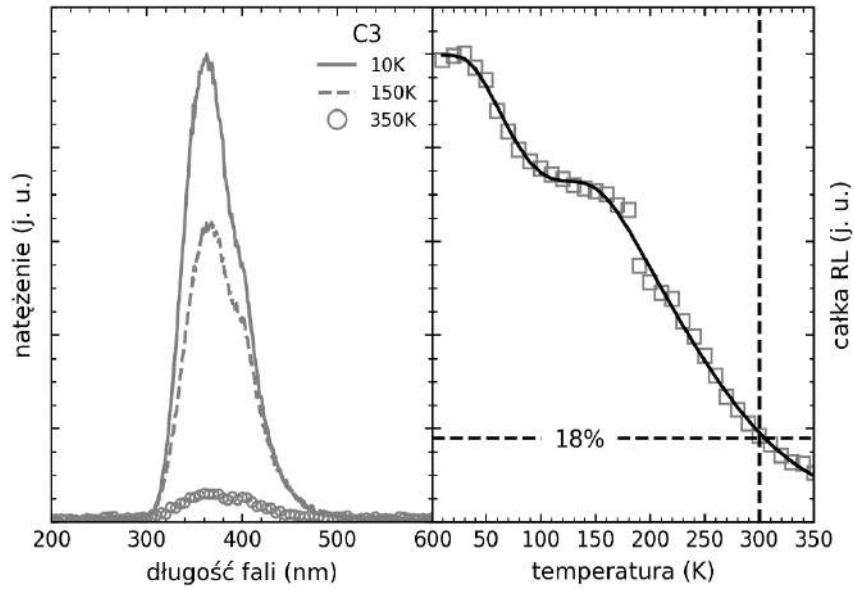
Rys. 5.35. Mapa spektralna dla próbki C2.



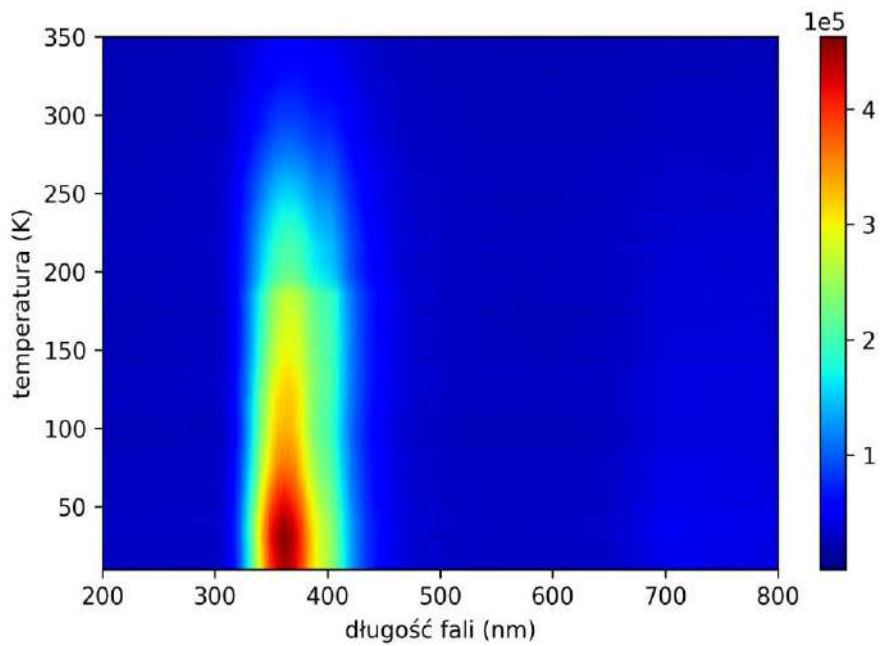
Rys. 5.36. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S2.



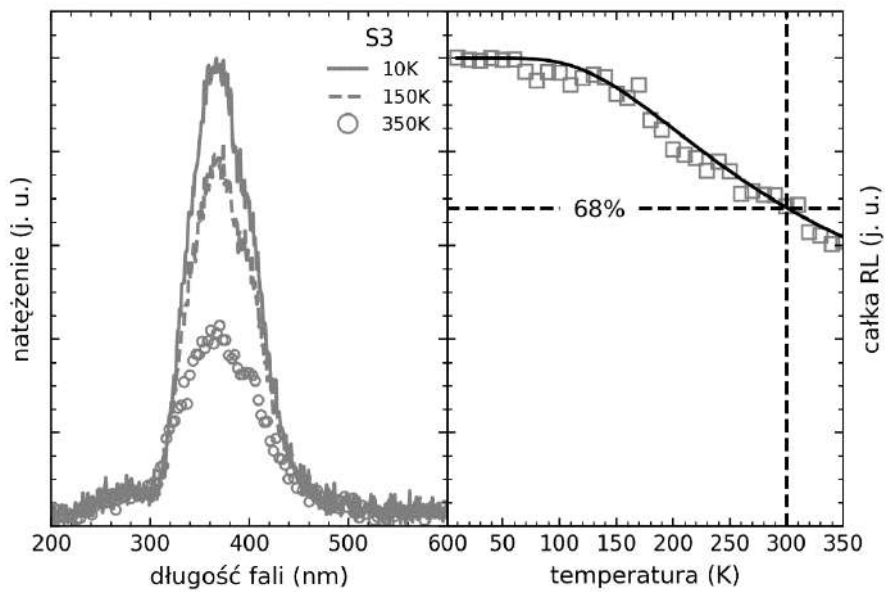
Rys. 5.37. Mapa spektralna dla próbki S2.



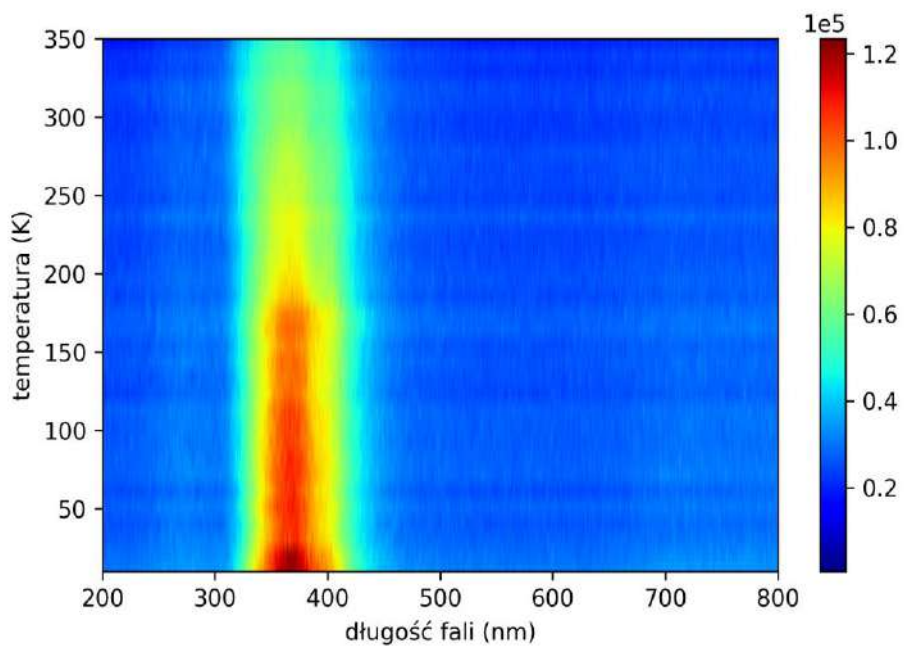
Rys. 5.38. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C3.



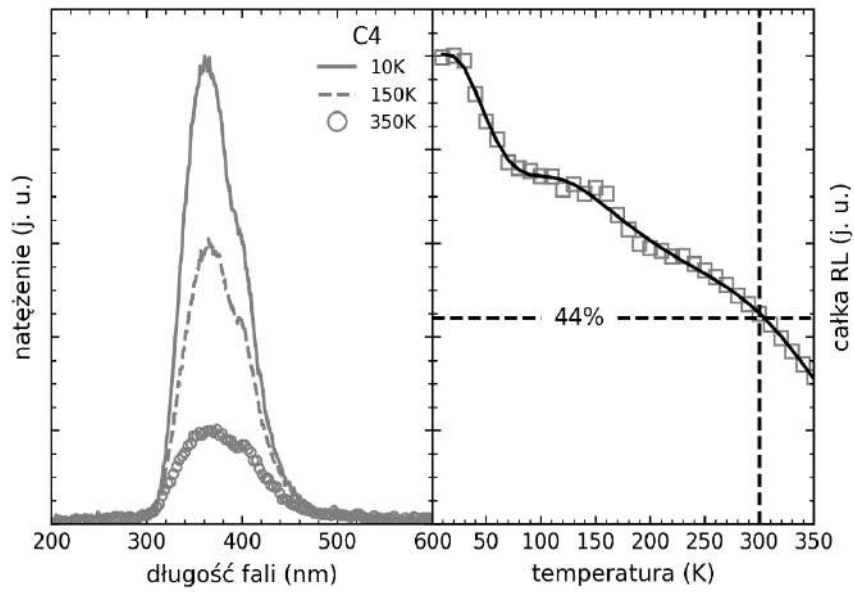
Rys. 5.39. Mapa spektralna dla próbki C3.



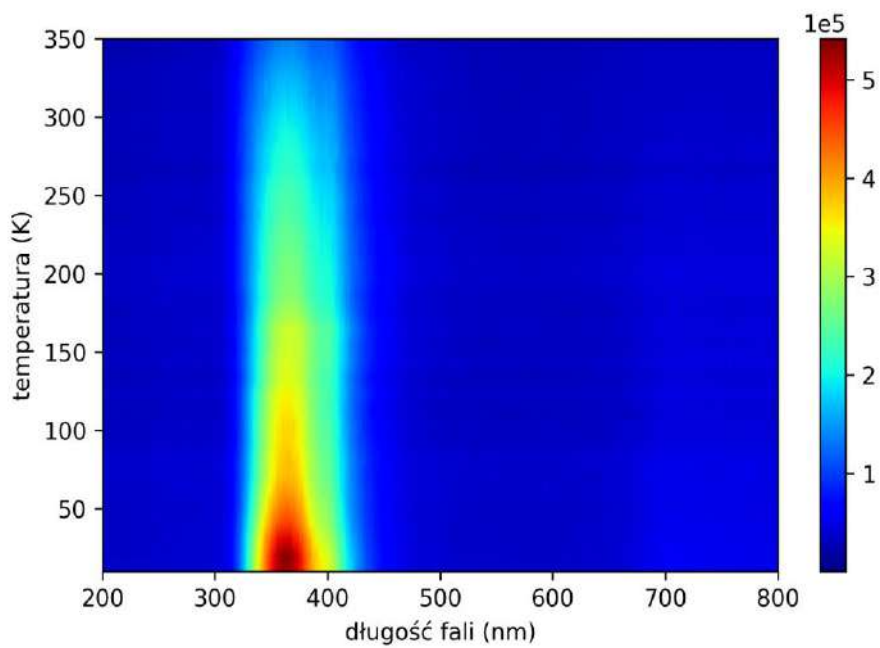
Rys. 5.40. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S3.



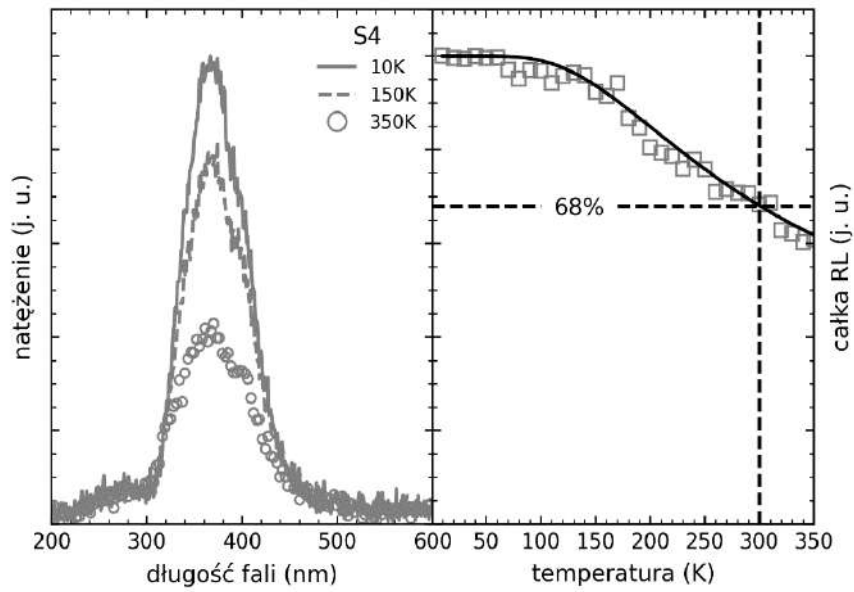
Rys. 5.41. Mapa spektralna dla próbki S3.



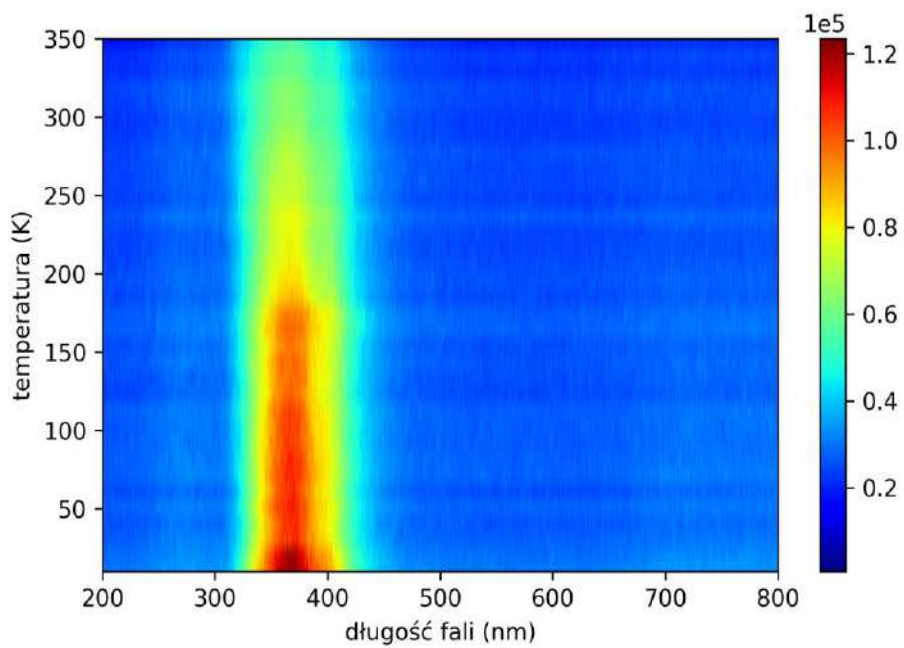
Rys. 5.42. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C4.



Rys. 5.43. Mapa spektralna dla próbki C4.



Rys. 5.44. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S4.



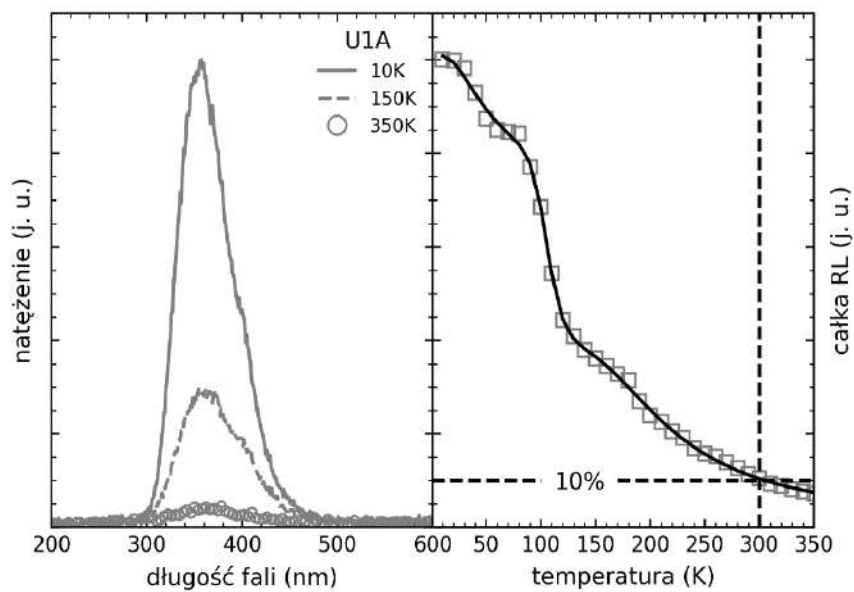
Rys. 5.45. Mapa spektralna dla próbki S4.



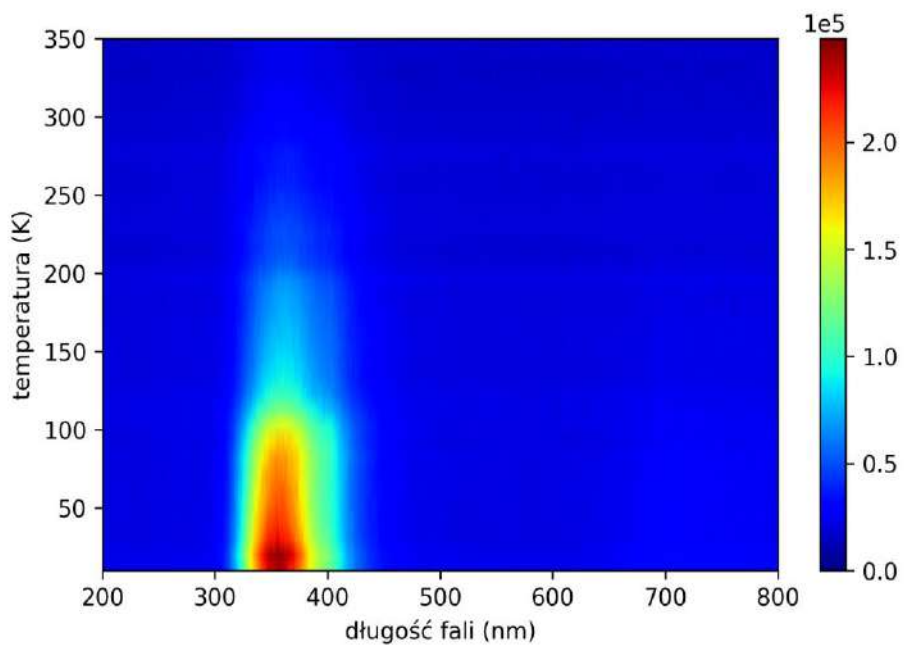
Tab. 17. Parametry dopasowań krzywych NTQ dla próbek z pierwszej serii kryształów.

Próbka	Domieszka	n (cm ⁻³)	A(0)	D1	E_1^N (meV)	C1	E_1^D (meV)	C2	E_2^D (meV)	C3	E_3^D (meV)
U1	-	$2.5 \cdot 10^{16}$	$4.3 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^4$	107	$2.9 \cdot 10^0$	16.2	$5.7 \cdot 10^4$	124	$1.2 \cdot 10^7$	275
C1	Ce (0.1m%)	$3.3 \cdot 10^{16}$	$3.1 \cdot 10^7$	$2.9 \cdot 10^1$	44.3	$5.5 \cdot 10^0$	18.4	$1.9 \cdot 10^2$	79.1	$8.2 \cdot 10^4$	258
S1	Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	$4.9 \cdot 10^{18}$	$3.6 \cdot 10^6$	-	-	$1.1 \cdot 10^1$	54.1	-	-	-	-
C2	Ce (0.25m%)	$7.0 \cdot 10^{15}$	$6.2 \cdot 10^7$	$3.9 \cdot 10^3$	113	$6.3 \cdot 10^0$	10.3	$1.0 \cdot 10^2$	58.5	$5.8 \cdot 10^5$	182
S2	Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	$4.1 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^7$	-	-	$9.8 \cdot 10^0$	43.3	-	-	-	-
C3	Ce (0.5m%)	$3.9 \cdot 10^{16}$	$3.2 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^2$	68.1	$2.0 \cdot 10^0$	15.4	$1.3 \cdot 10^3$	101	$5.4 \cdot 10^5$	265
S3	Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	$3.8 \cdot 10^{18}$	$7.5 \cdot 10^6$	-	-	$3.4 \cdot 10^0$	52.9	-	-	-	-
C4	Ce (1m%)	$2.9 \cdot 10^{17}$	$3.7 \cdot 10^7$	$5.6 \cdot 10^1$	44.2	$1.8 \cdot 10^0$	11.6	$1.2 \cdot 10^2$	56.4	$1.7 \cdot 10^6$	339
S4	Ce (1m%), Si (0.2m%)	$5.3 \cdot 10^{18}$	$7.6 \cdot 10^6$	-	-	$3.2 \cdot 10^0$	50.3	-	-	-	-

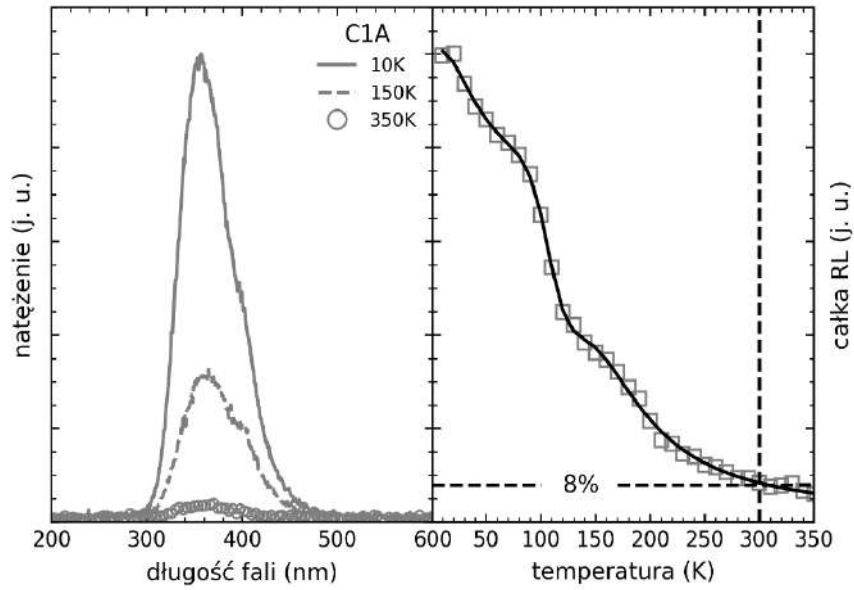
Niepewności wyznaczenia dopasowanych parametrów są mniejsze niż 5%.



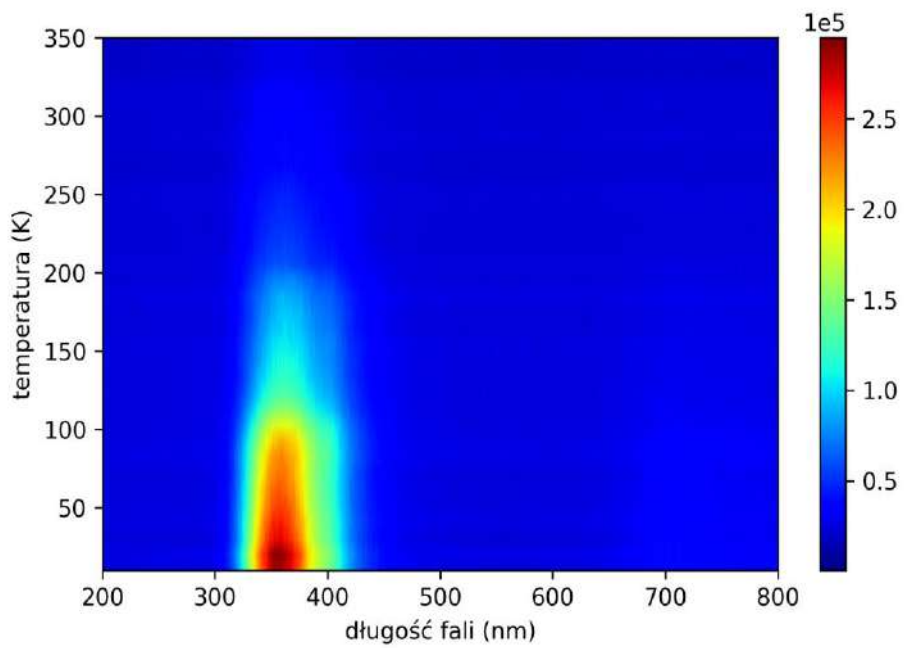
Rys. 5.46. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki U1A.



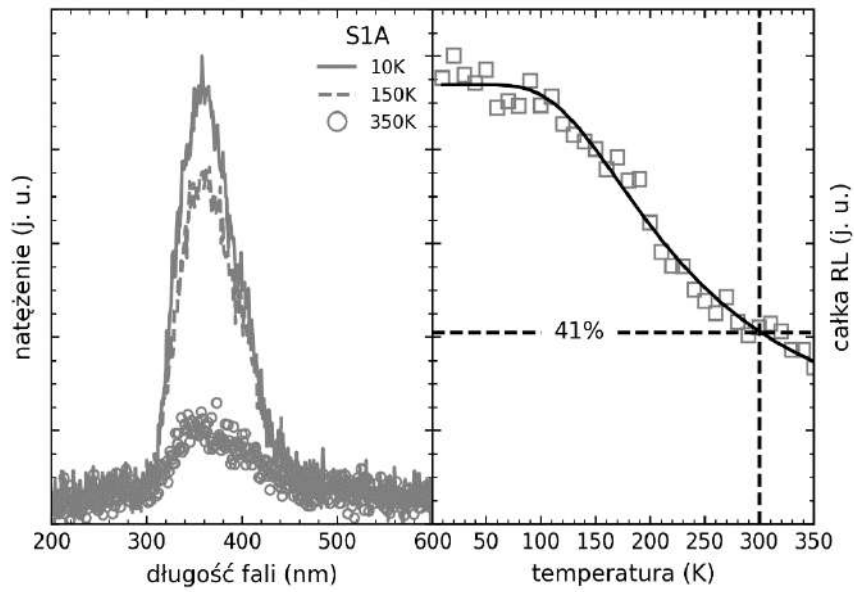
Rys. 5.47. Mapa spektralna dla próbki U1A.



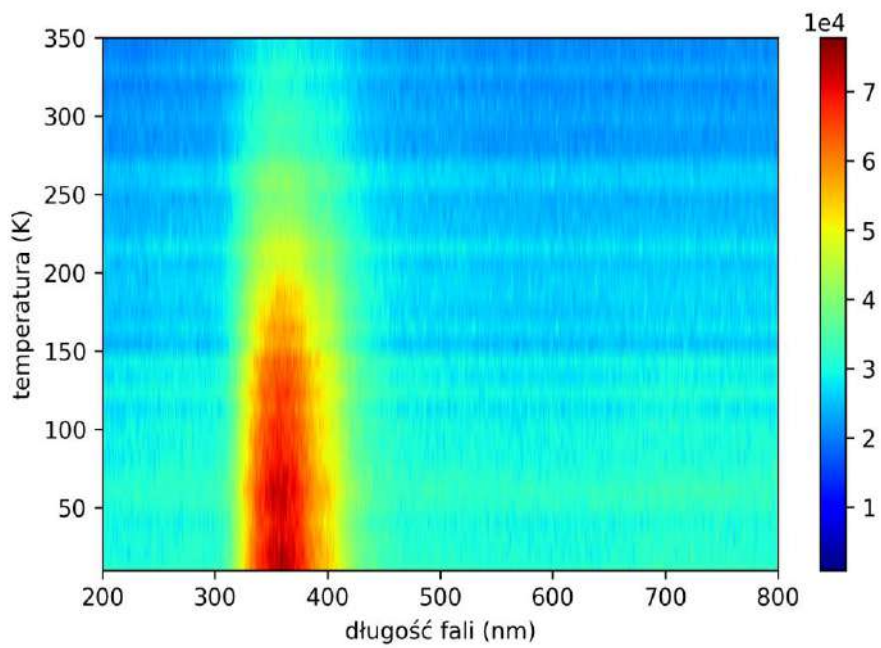
Rys. 5.48. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C1A.



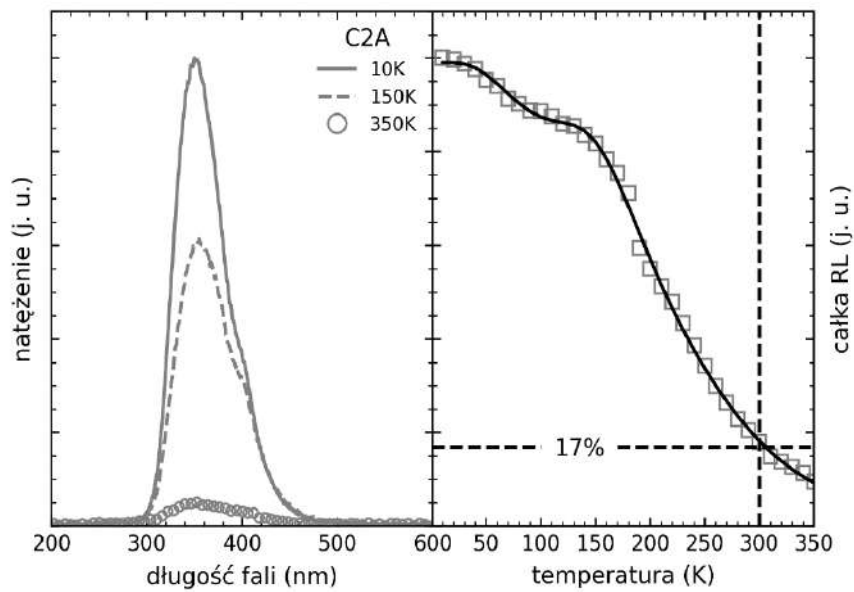
Rys. 5.49. Mapa spektralna dla próbki C1A.



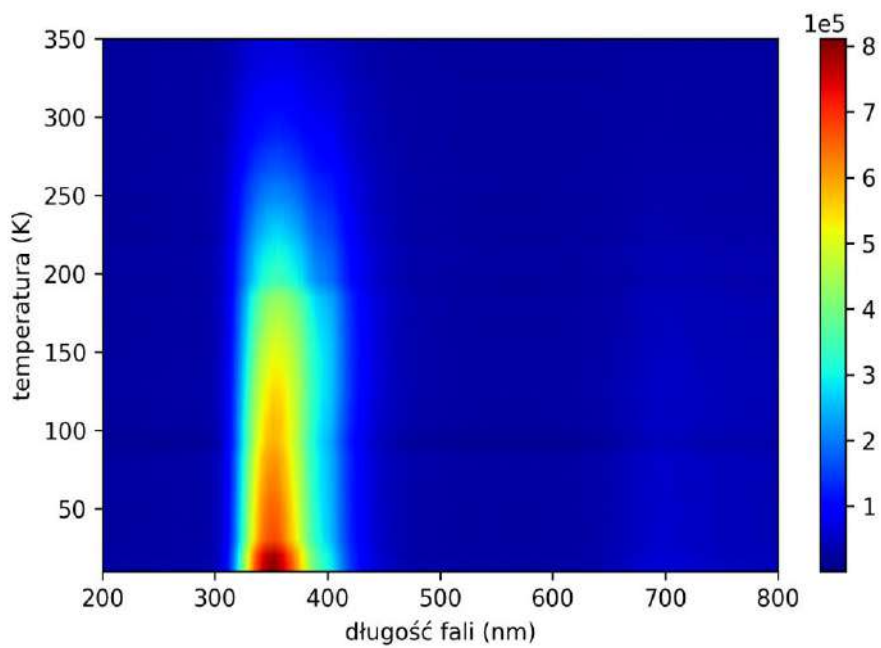
Rys. 5.50. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S1A.



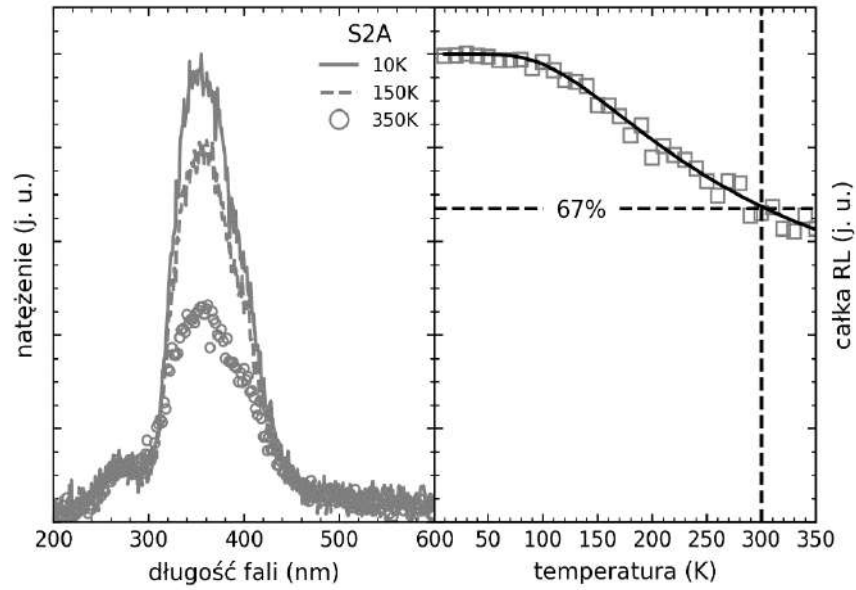
Rys. 5.51. Mapa spektralna dla próbki S1A.



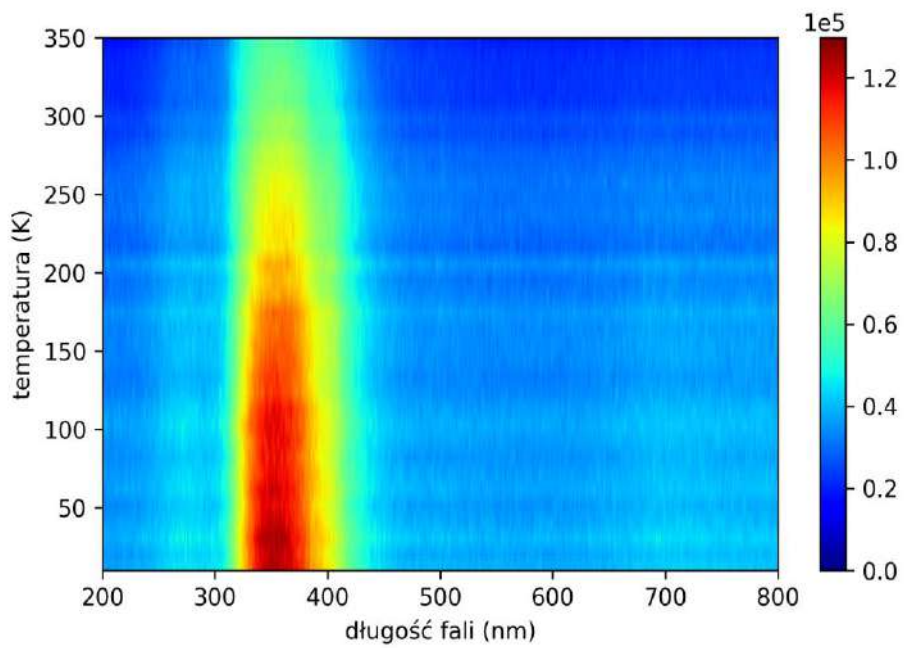
Rys. 5.52. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C2A.



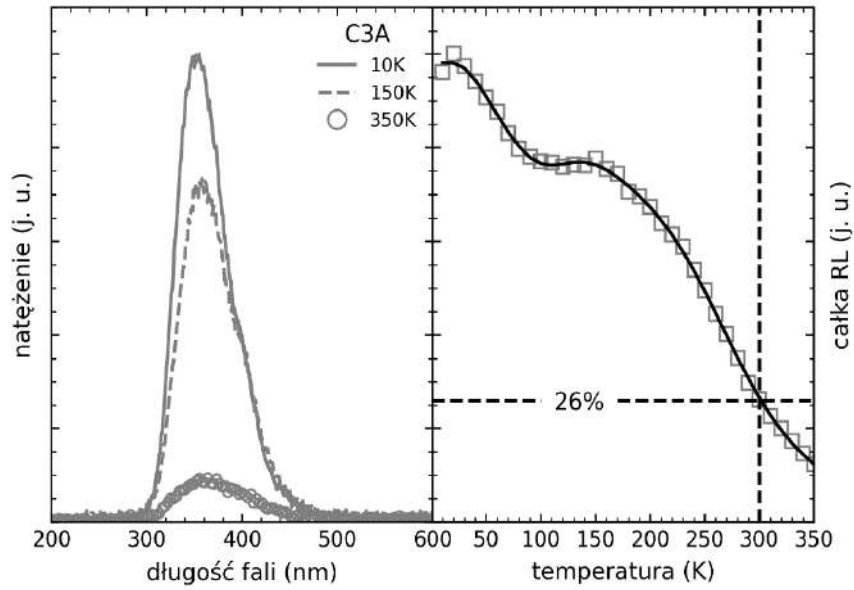
Rys. 5.53. Mapa spektralna dla próbki C2A.



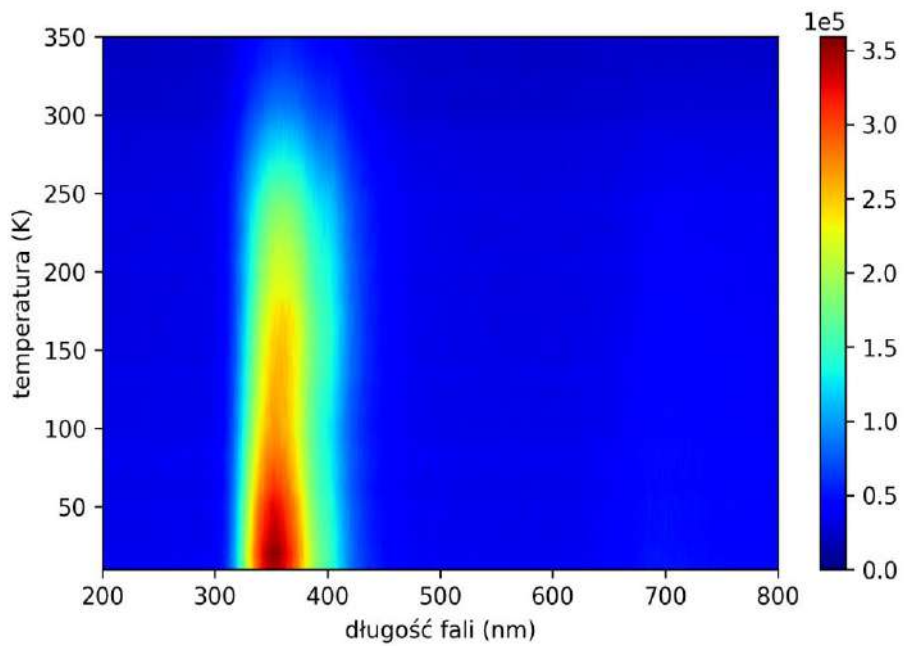
Rys. 5.54. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S2A.



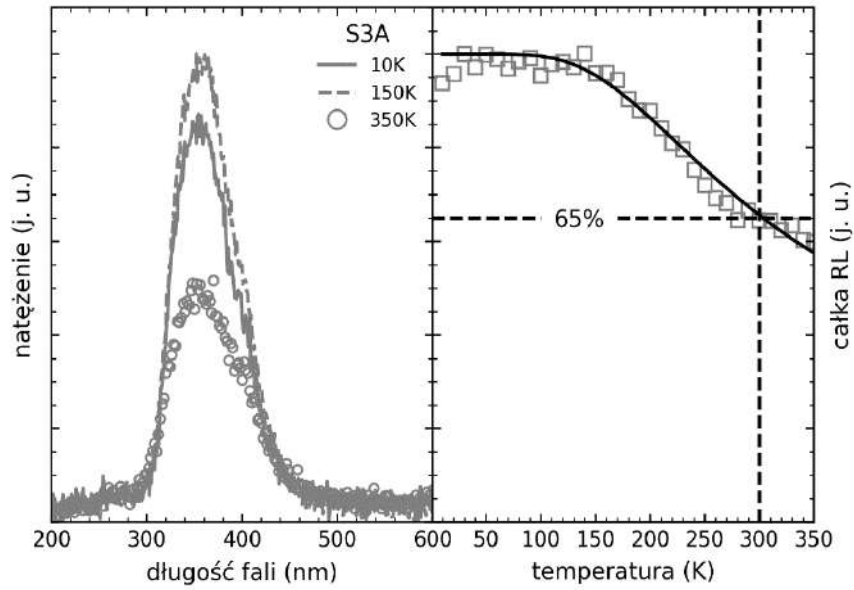
Rys. 5.55. Mapa spektralna dla próbki S2A.



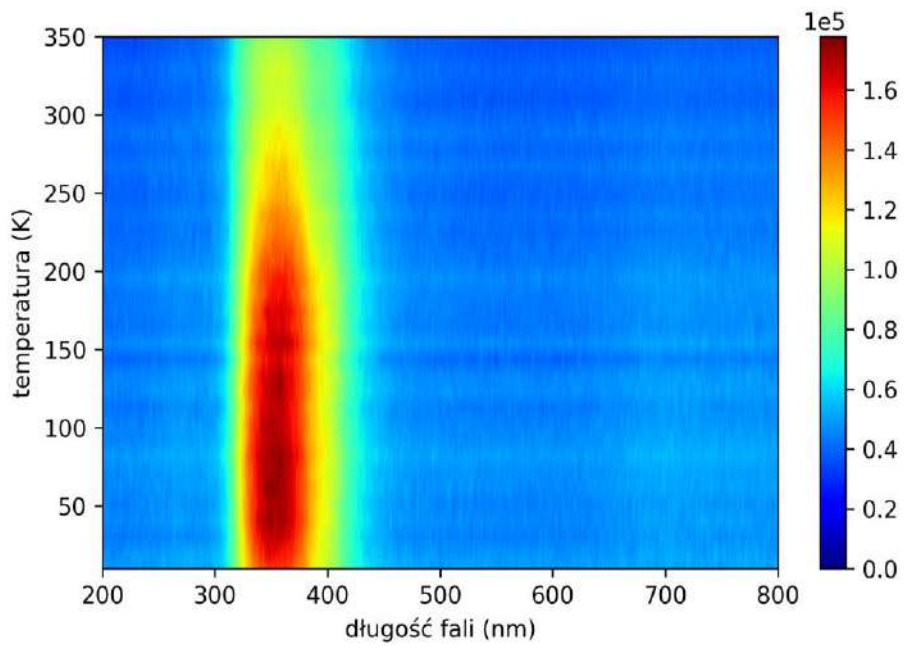
Rys. 5.56. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C3A.



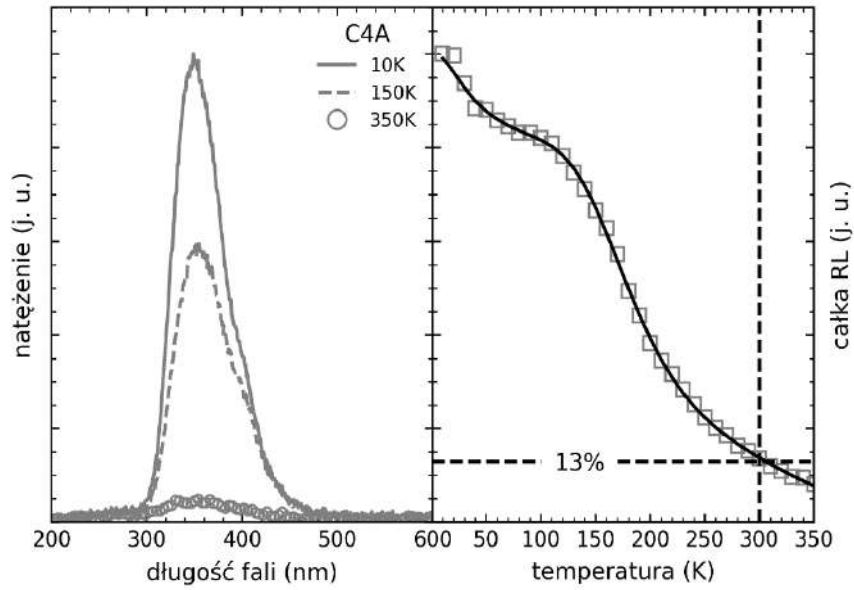
Rys. 5.57. Mapa spektralna dla próbki C3A.



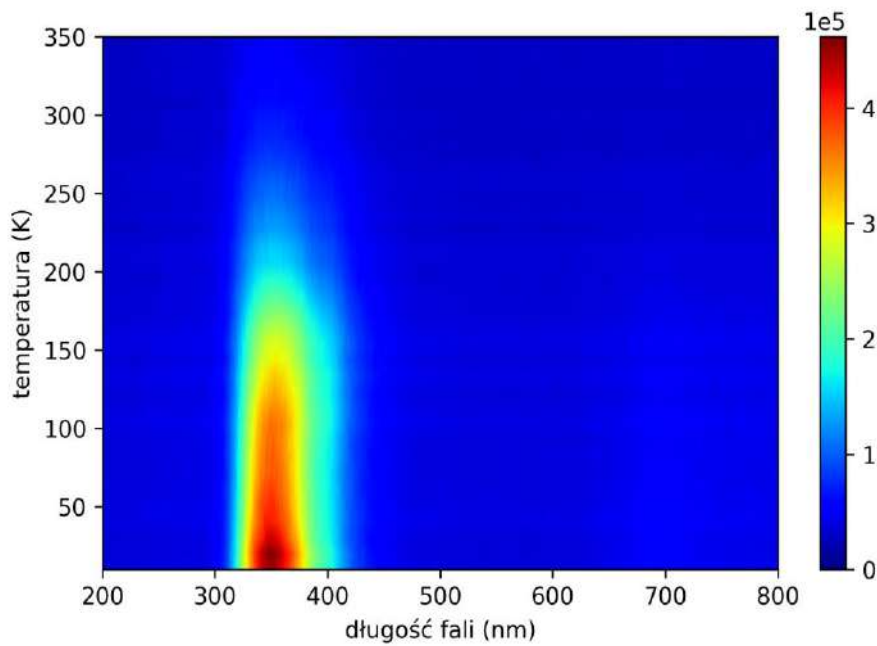
Rys. 5.58. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S3A.



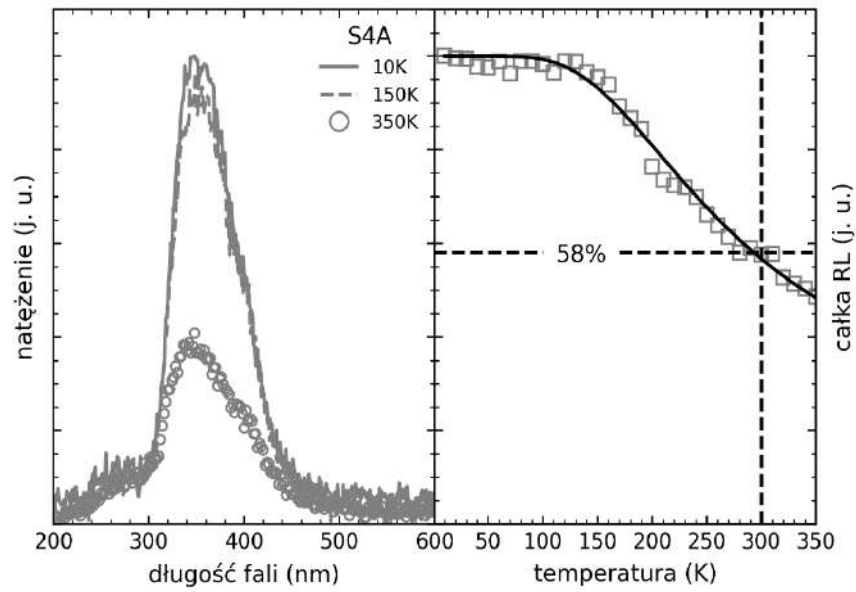
Rys. 5.59. Mapa spektralna dla próbki S3A.



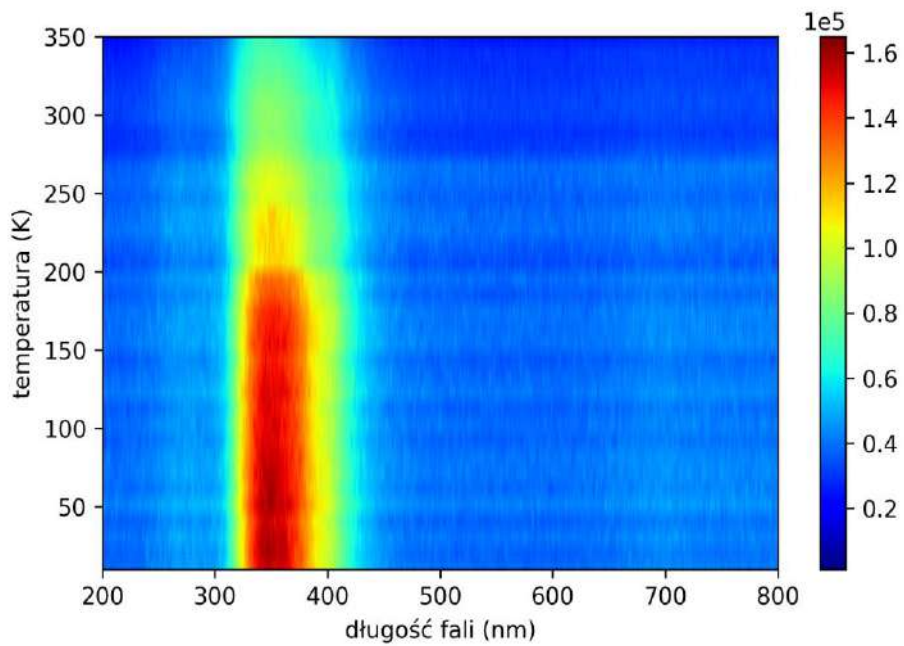
Rys. 5.60. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C4A.



Rys. 5.61. Mapa spektralna dla próbki C4A.



Rys. 5.62. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S4A.



Rys. 5.63. Mapa spektralna dla próbki S4A.



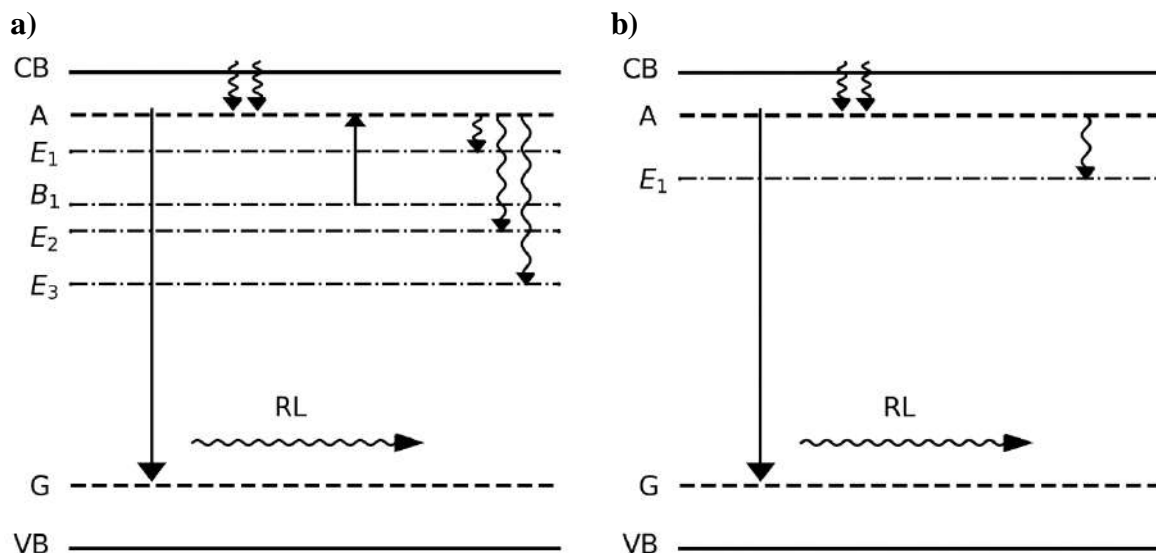
Tab. 18. Parametry dopasowań krzywych NTQ dla próbek z drugiej serii kryształów.

Próbka	Domieszka	n (cm ⁻³)	A(0)	D1	E ₁ ^N (meV)	C1	E ₁ ^D (meV)	C2	E ₂ ^D (meV)	C3	E ₃ ^D (meV)
U1A	Al (5m%)	Izolator	1.6·10 ⁷	1.3·10 ⁶	138	5.8·10 ⁰	6.45	1.7·10 ⁶	131	1.6·10 ⁸	210
C1A	Al (5m%), Ce (0.1m%)	Izolator	1.9·10 ⁷	7.3·10 ⁵	147	6.0·10 ⁰	5.56	2.4·10 ⁴	99.1	6.9·10 ⁷	201
S1A	Al (5m%), Ce (0.1m%), Si (0.2m%)	3.3·10 ¹⁸	4.0·10 ⁶	-	-	9.5·10 ⁰	51.8	-	-	-	-
C2A	Al (5m%), Ce (0.25m%)	8.5·10 ¹⁵	4.6·10 ⁷	6.2·10 ¹	68.1	8.7·10 ⁰	15.7	1.1·10 ³	104	4.3·10 ⁵	273
S2A	Al (5m%), Ce (0.25m%), Si (0.5m%)	5.6·10 ¹⁸	8.0·10 ⁶	-	-	2.2·10 ⁰	39.7	-	-	-	-
C3A	Al (5m%), Ce (0.5m%)	2.8·10 ¹⁶	2.2·10 ⁷	4.3·10 ²	73.8	1.3·10 ⁰	12.1	1.1·10 ³	84.7	2.1·10 ⁶	275
S3A	Al (5m%), Ce (0.5m%), Si (0.2m%)	3.1·10 ¹⁸	1.1·10 ⁷	-	-	5.8·10 ⁰	62.1	-	-	-	-
C4A	Al (5m%), Ce (1m%)	8.6·10 ¹⁵	3.0·10 ⁷	3.1·10 ¹	102	3.4·10 ⁰	4.12	3.1·10 ²	90.7	8.9·10 ⁵	341
S4A	Al (5m%), Ce (1m%), Si (0.2m%)	2.5·10 ¹⁸	1.1·10 ⁷	-	-	8.0·10 ⁰	60.7	-	-	-	-

Niepewności wyznaczenia dopasowanych parametrów są mniejsze niż 5%.



W oparciu o dane zawarte w tabelach 17 oraz 18 zmodyfikowano schemat struktury pasmowej zaproponowany przez Shibate, tak by był on odpowiedni dla kryształów $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (rys. 5.64).



Rys. 5.64. Schemat struktury pasmowej kryształów tlenku galu bez domieszki krzemowej (a) oraz z domieszką krzemową (b).

Warto zaznaczyć, iż w zależności od próbki poziomy B_1 oraz E_2 zmieniają swoje położenie, zamieniając się miejscami. Dodatkowo na podstawie danych zawartych w tabelach 16 oraz 17 można stwierdzić, iż wraz ze wzrostem koncentracji swobodnych nośników w kryształach odległość pomiędzy poziomami B_1 oraz A maleje, co przekłada się na coraz mniejszą energię aktywacji danego przejścia.

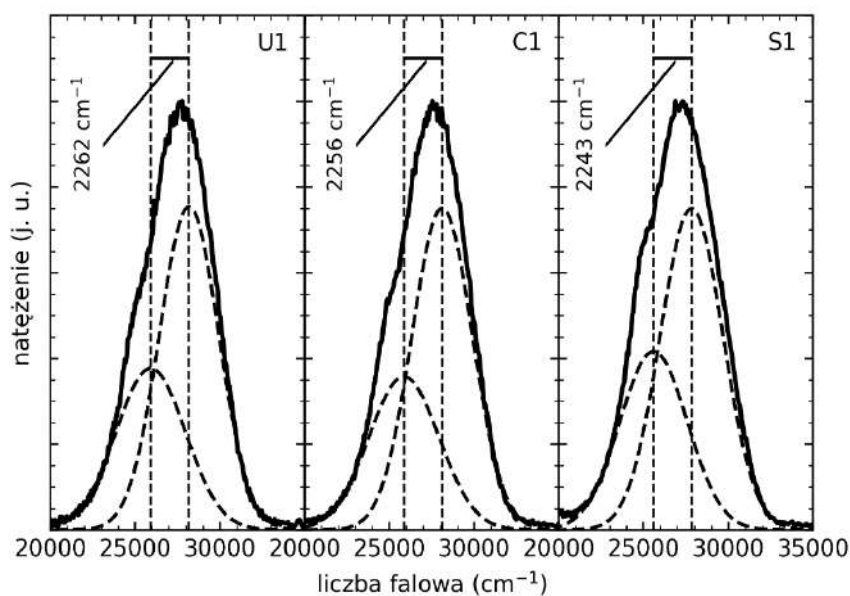
Oprócz przedstawionej analizy ilościowej wypada też spojrzeć na sprawę zależności termicznych w RL od strony jakościowej. Dla każdego z badanych kryształów zaobserwowano, że wydajność RL (mierzona polem powierzchni pod widmem RL) jest w temperaturze pokojowej znacznie niższa niż w temperaturze ciekłego helu czy azotu. Różnica ta jest bardziej wyraźna dla próbek czystych i zawierających cer, natomiast mniejsza, lecz nadal widoczna dla próbek z krzemem. Oznacza to, że pomiar wydajności scyntytacji na podstawie widma wysokości impulsu, gdyby mógł być przeprowadzony w niskiej temperaturze, dałby przypuszczalnie wysoki wynik rzędu nawet kilkudziesięciu tysięcy ph/MeV. Świadczy to o dużym potencjale ukrytym w $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, który w przyszłości uda się wykorzystać, jeśli znajdzie się sposób na osłabienie skali tłumienia termicznego.

Analizując widma RL kryształów czystych i domieszkowanych należy koniecznie zwrócić uwagę na jeszcze jeden aspekt. Otóż ujawniają one bardzo charakterystyczną, podwójną strukturę, typową dla emisji 5d-4f jonów Ce^{3+} , co zostało zaprezentowane na rysunkach 5.65

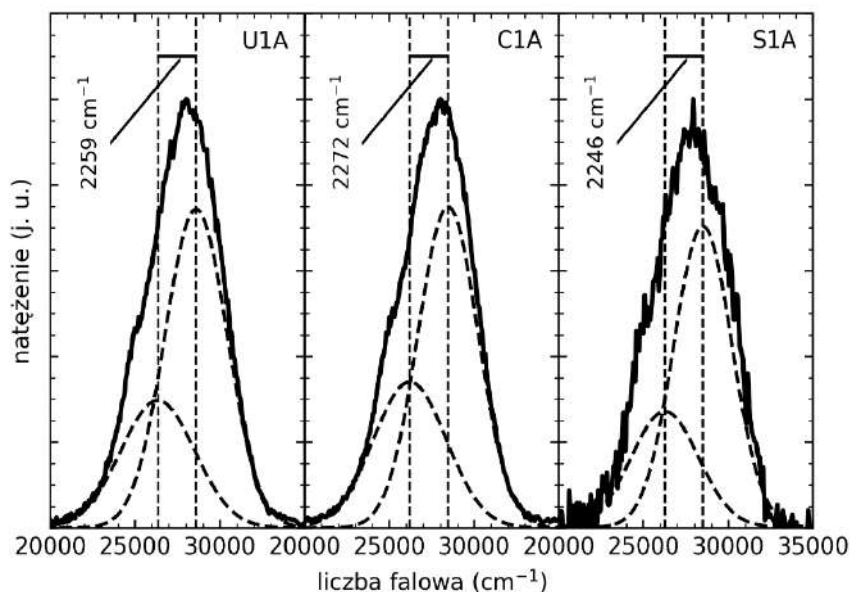


oraz 5.66. Po dopasowaniu kształtu złożonego z dwóch funkcji Gaussa wyznaczono odległość pomiędzy ich maksimami. W każdym przypadku jest ona bardzo zbliżona do wielkości rozszczepienia spin-orbita dla stanu 4f jonów Ce^{3+} ($\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$). Niemniej jednak kształt rejestrowanego widma nie zależy od rodzaju domieszki, dlatego też można stwierdzić, iż zbieżność jest przypadkowa i nie mamy tu do czynienia z emisją 5d-4f jonów Ce^{3+} a z emisją własną kryształów $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Najprawdopodobniej centrum luminescencji składa się z samospułakowanej dziury (STH – *ang.* self trapped hole) zlokalizowanej na jonie tlenu O^- oraz lekko związanego elektronu e_{cb}^* [71]–[73], które tworzą samospułakowany ekscyton. Brak emisji Ce^{3+} 5d-4f jest natomiast spowodowany autojonizacją elektronów 5d do pasma przewodnictwa.

Warto tu wspomnieć, że wyżej opisana zbieżność przyczyniła się do błędnej interpretacji widm radioluminescencji kryształów $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ opublikowanej przez Usui'ego i współpracowników [74]. Pomyłkę tę wskazano oraz zamieszczono poprawną interpretację widm w pracy [10], z udziałem autora niniejszej rozprawy.



Rys. 5.65. Widma radioluminescencji próbek U1, C1, S1 w temperaturze 10 K.



Rys. 5.66. Widma radioluminescencji próbek U1A, C1A, S1A w temperaturze 10 K.

5.2.4. Termoluminescencja

Krzywe jarzenia wraz z dopasowaniami wykonanymi przy pomocy wzoru Randalla-Wilkinsa (4.10) zamieszczono na rysunkach 5.67-5.72. Każdy z rysunków przedstawia wyniki pomiarów dla dwóch odpowiadających sobie próbek z pierwszej i drugiej serii kryształów, niedomieszkowanych (lewa część rysunku) oraz z domieszką Al (prawa część rysunku). Analiza krzywych umożliwiła wyodrębnienie czterech pików termoluminescencyjnych o maksimach dla temperatur około 50, 100, 200 oraz 300 K (oznaczone jako I, II, III oraz IV). W celu poprawy czytelności rysunków, parametry dopasowań zamieszczono w tabeli 19. W przypadku próbek domieszkowanych jonami Si nie zaobserwowano żadnych pików termoluminescencyjnych, dlatego też przedstawiono krzywe jarzenia tylko dla dwóch wybranych próbek (rys. 5.72).

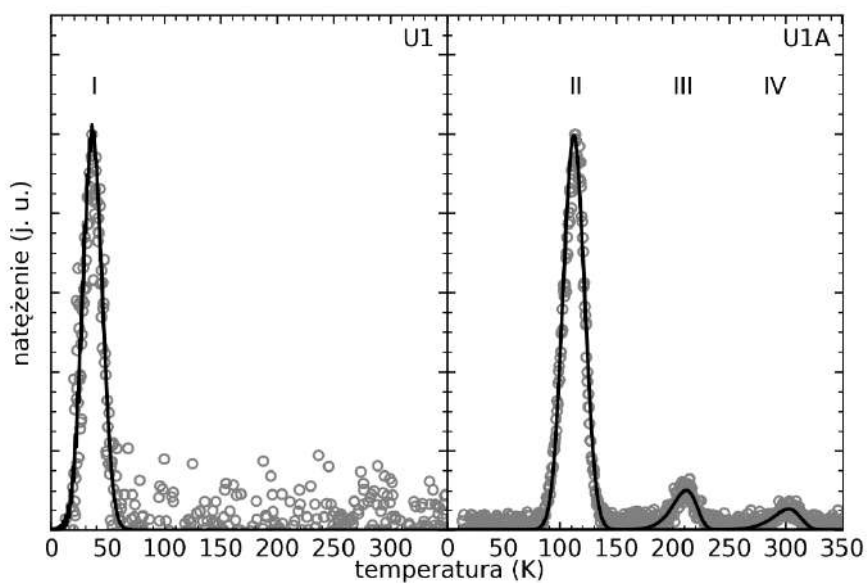
Tab. 19. Parametry dopasowań krzywych jarzenia dla próbek z obu serii kryształów.

Próbka	Domieszka	n (cm ⁻³)	Pułapka	T_{\max} (K)	n (cm ⁻³)	E (meV)	s (s ⁻¹)
U1	-	$2.5 \cdot 10^{16}$	I	37	$1.2 \cdot 10^3$	11.2	$3.0 \cdot 10^1$
			II	114	$7.7 \cdot 10^3$	111	$7.7 \cdot 10^4$
U1A	Al (5m%)	Izolator	III	213	$9.4 \cdot 10^2$	346	$1.4 \cdot 10^8$
			IV	302	$5.7 \cdot 10^2$	623	$1.7 \cdot 10^{10}$

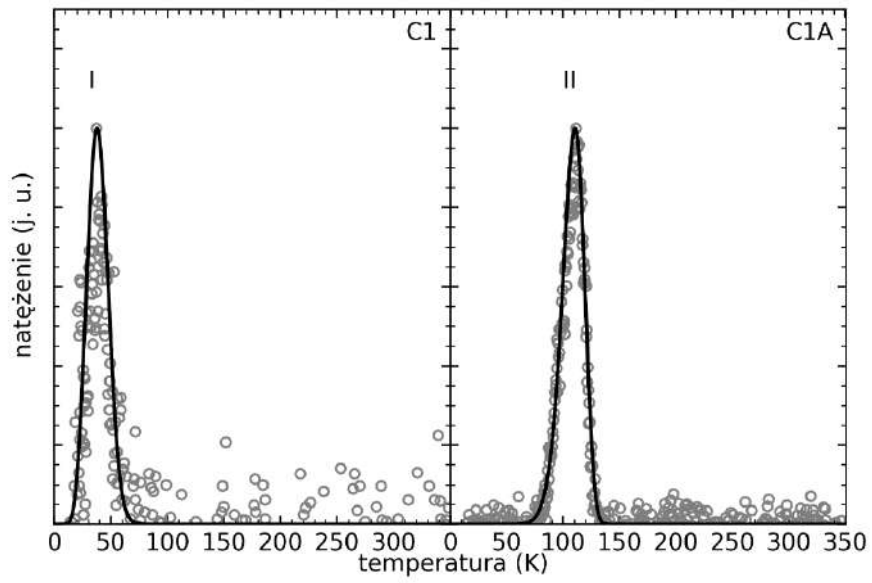


C1	Ce (0.1m%)	$3.3 \cdot 10^{16}$	I	38	$5.3 \cdot 10^2$	10.2	$1.6 \cdot 10^1$
C1A	Al (5m%), Ce (0.1m%)	Izolator	II	112	$3.1 \cdot 10^3$	100	$3.1 \cdot 10^4$
C2	Ce (0.25m%)	$7.0 \cdot 10^{15}$	I	36	$9.1 \cdot 10^2$	15.5	$1.7 \cdot 10^2$
			II	89	$2.3 \cdot 10^3$	74.8	$1.4 \cdot 10^4$
C2A	Al (5m%), Ce (0.25m%)	$8.0 \cdot 10^{15}$	I	36	$3.1 \cdot 10^4$	7.64	$4.9 \cdot 10^0$
			II	107	$1.8 \cdot 10^3$	52.5	$2.2 \cdot 10^2$
C3	Ce (0.5m%)	$3.9 \cdot 10^{16}$	I	35	$4.2 \cdot 10^3$	7.15	$6.4 \cdot 10^0$
C3A	Al (5m%), Ce (0.5m%)	$2.8 \cdot 10^{16}$	I	35	$1.8 \cdot 10^4$	7.42	$1.1 \cdot 10^1$
C4	Ce (1m%)	$2.9 \cdot 10^{17}$	I	55	$8.1 \cdot 10^2$	5.52	$6.6 \cdot 10^0$
			I	41	$1.9 \cdot 10^4$	9.11	$6.8 \cdot 10^0$
C4A	Al (5m%), Ce (1m%)	$8.6 \cdot 10^{15}$	II	110	$2.7 \cdot 10^3$	63.5	$4.1 \cdot 10^2$
			III	208	$2.4 \cdot 10^3$	111	$1.6 \cdot 10^2$

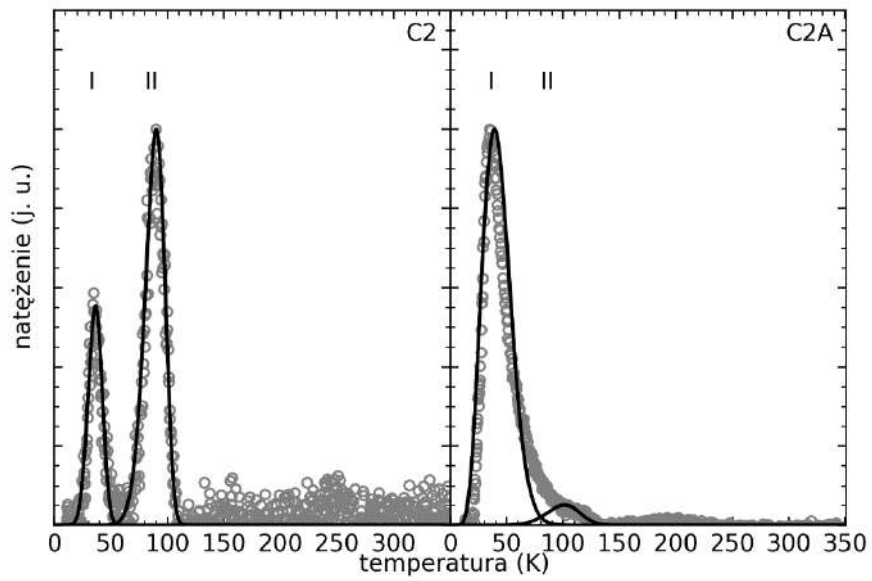
Niepewności wyznaczonych parametrów są mniejsze niż 5%.



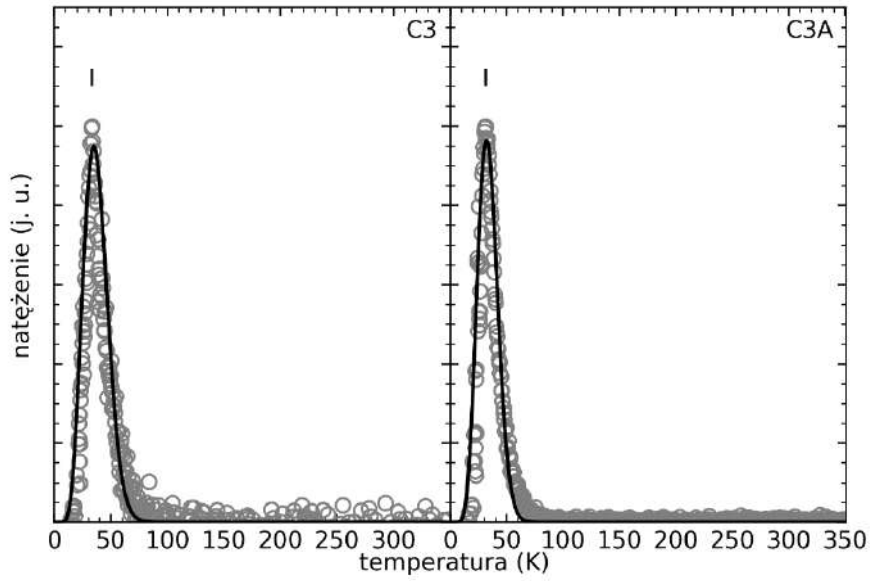
Rys. 5.67. Krzywe jarzenia próbek U1 oraz U1A.



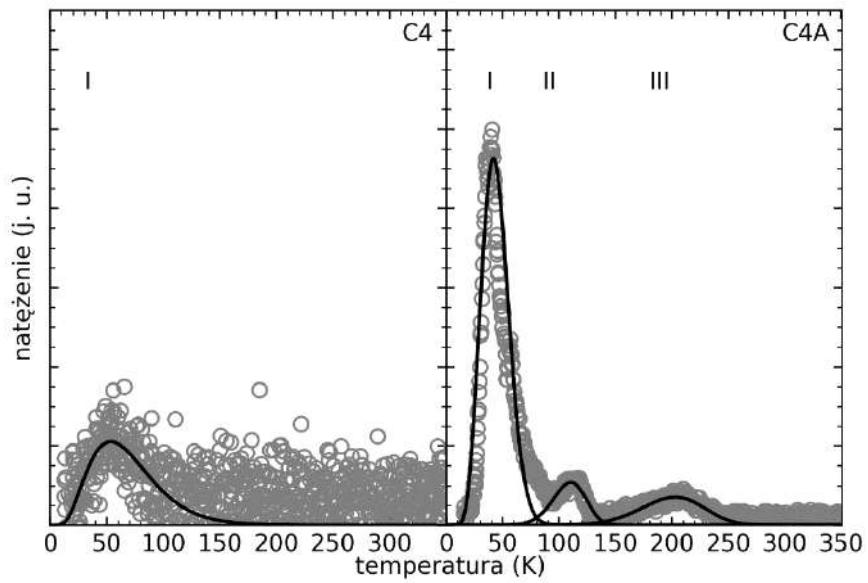
Rys. 5.68. Krzywe jarzenia próbek C1 oraz C1A.



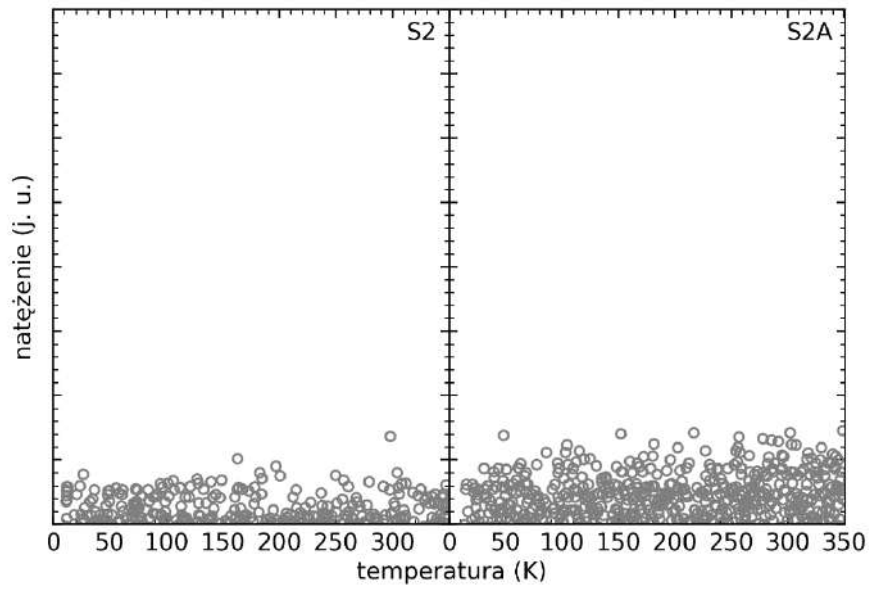
Rys. 5.68. Krzywe jarzenia próbek C2 oraz C2A.



Rys. 5.70. Krzywe jarzenia próbek C3 oraz C3A.



Rys. 5.71. Krzywe jarzenia próbek C4 oraz C4A.



Rys. 5.72. Krzywe jarzenia próbek S2 oraz S2A.



Pomimo faktu, iż dla każdej próbki dopasowanie, z uwzględnieniem niewielkich odchyleń, wiernie oddaje kształt zmierzonej krzywej, wyznaczone wartości parametrów s są nieakceptowanie małe. Czynniki częstotliwościowy powinien zwykle mieścić się w przedziale 10^7 - 10^{14} s^{-1} . Maksymalna wartość tego czynnika może być równa energii fononu w badanym materiale. W przypadku tlenku galu parametr s nie powinien przekraczać granicy 10^{13} s^{-1} (wartość fononu w kryształach β - Ga_2O_3 to 380 cm^{-1}). Ten warunek jest spełniony, ale w związku z faktem, iż czynniki częstotliwościowe dla pułapek oznaczonych jako I oraz II (rys 5.67-5.72) oscylują na bardzo niskim poziomie 10^2 s^{-1} , zdecydowano się na przeprowadzenie tzw. eksperymentu T_{stop} - T_{max} [18], [75].

Eksperyment ten polega na stopniowym opróżnianiu poszczególnych pułapek przy pomocy wzrostu temperatury, z zadaniem krokiem temperaturowym S . Szczegółowy schemat postępowania w przypadku tego typu pomiarów przedstawiono poniżej:

- 1) schłodzenie badanego kryształu do temperatury 10 K oraz naświetlanie promieniowaniem rentgenowskim wraz z pomiarem poświaty, analogicznie jak w przypadku pomiarów termoluminescencji;
- 2) podgrzanie próbki do zadanej temperatury ($T_{stop} = 10$ K + $1 \cdot S$) z pominięciem rejestracji krzywej jarzenia;
- 3) ponowne schłodzenie próbki do temperatury 10 K;
- 4) pomiar termoluminescencji w zakresie temperatur 10 - 350 K, z pominięciem procesu naświetlania i pomiaru poświaty;
- 5) powtórzenie kroku pierwszego;
- 6) powtórzenie kroku drugiego dla temperatury $T_{stop} = 10$ K + $2 \cdot S$;
- 7) powtórzenie kroków 3 oraz 4;
- 8) powtarzanie kroków 3-7 aż do osiągnięcia temperatury $T_{stop} = 350$ K.

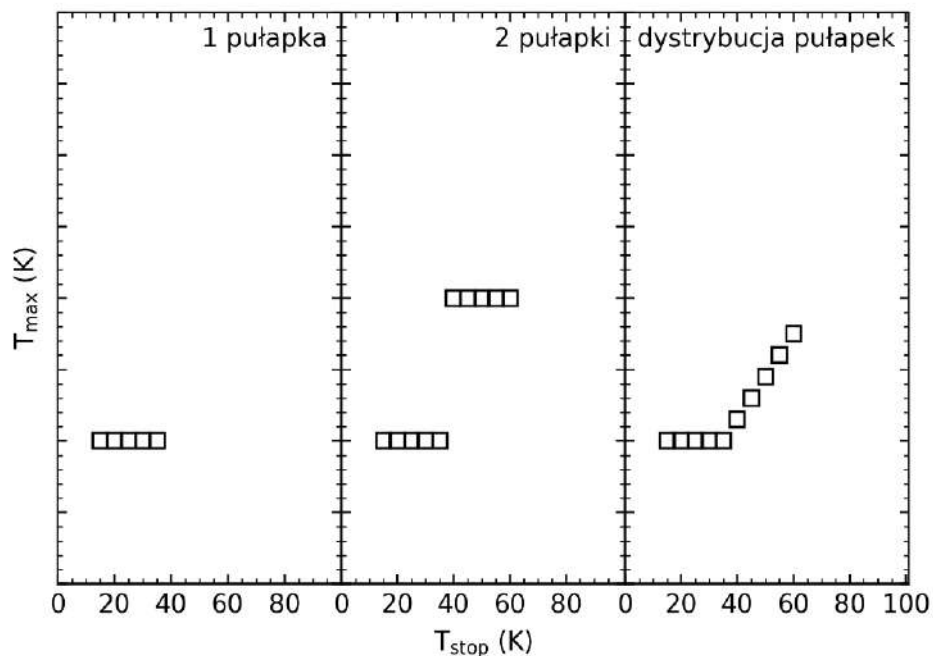
Otrzymuje się w ten sposób serię pomiarów krzywych jarzenia, ze stopniowym opróżnianiem poszczególnych pułapek. Następnie analizując położenie maksimum poszczególnych pików (T_{max}) w funkcji temperatury (T_{stop}) możliwym staje się określenie struktury obserwowanego piku termoluminescencyjnego, czyli stwierdzenie, czy składa się on z zaledwie jednego, czy też większej liczby pików, których nakładanie się na siebie skutkuje pojawieniem się pasma w rejestrowanym widmie. Możliwą jest również sytuacja, w której to obserwowane pasmo składa się z wielu pików pochodzących od kwaziciągłego rozkładu pułapek w badanym materiale, tzw. dystrybucji pułapek. Ilustrację graficzną opisanych możliwości przedstawiono na rysunku 5.73.



W przypadku kwaziciągłej dystrybucji pułapek należy zmodyfikować wzór 4.10 do postaci:

$$I(T) = \int_{E_1}^{E_2} n_0 \cdot s \cdot \exp \left[- \left(\frac{E-E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \exp - \left(\frac{E_0}{kT} \right) \exp \left[- \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E_0}{k\theta} \right) d\theta \right] dE \quad (5.4)$$

gdzie E_i dla $i = 0,1,2$ to odpowiednio środkowa energia, najniższa oraz najwyższa energia rozkładu pułapek liczona względem dna pasma przewodnictwa a σ to szerokość połówkowa rozkładu. Pozostałe oznaczenia są zgodne z tymi wykorzystanymi we wzorze 4.10.

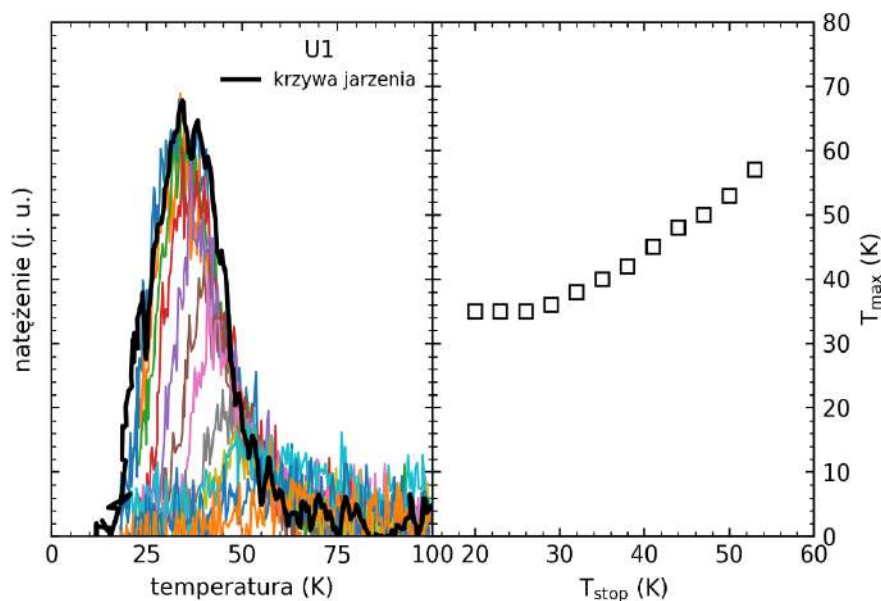


Rys. 5.73. Prezentacja graficzna przykładowych wyników eksperymentu $T_{\text{stop}}-T_{\text{max}}$ [75].

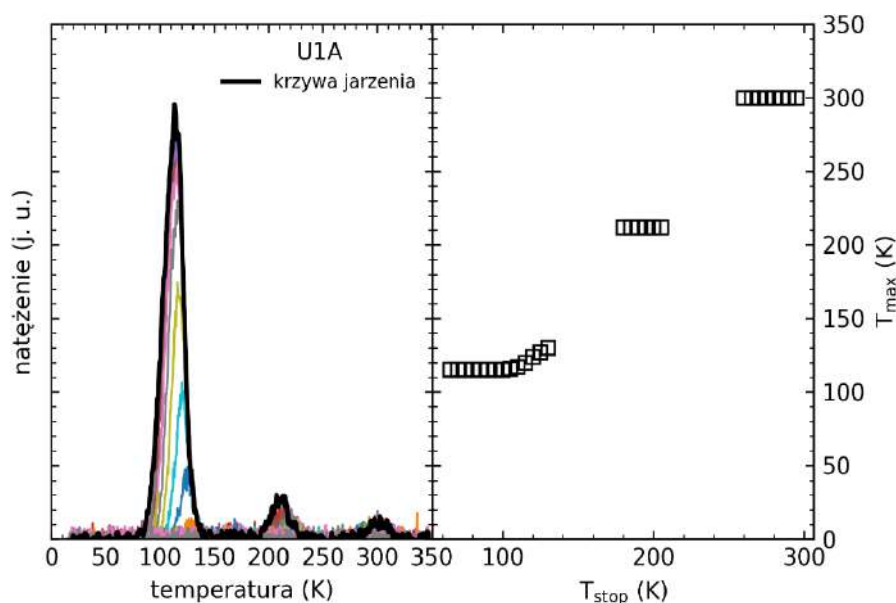
W celu przeprowadzenia eksperymentu $T_{\text{stop}}-T_{\text{max}}$ wytypowano dwie reprezentatywne próbki, tj. U1 oraz U1A. Jak zostało to przedstawione na rysunkach 5.74 oraz 5.75, pułapki oznaczone jako I oraz II okazały się być w istocie kwaziciągłymi dystrybucjami. Implementując wzór 5.4 wykonano ponownie dopasowania krzywych jarzenia, których wyniki przedstawiono na rysunkach 5.76-5.80. Parametry dopasowań dla lepszej przejrzystości przedstawiono w tabeli 19. Dla obu dystrybucji wartość czynnika częstotliwościowego przyjęto na poziomie 10^{13} s^{-1} , co odpowiada energii fononu w tlenku galu. Jako iż wybrano największą możliwą wartość parametru s , w tabeli 20 podano największe możliwe wartości energii środka rozkładu pułapek.



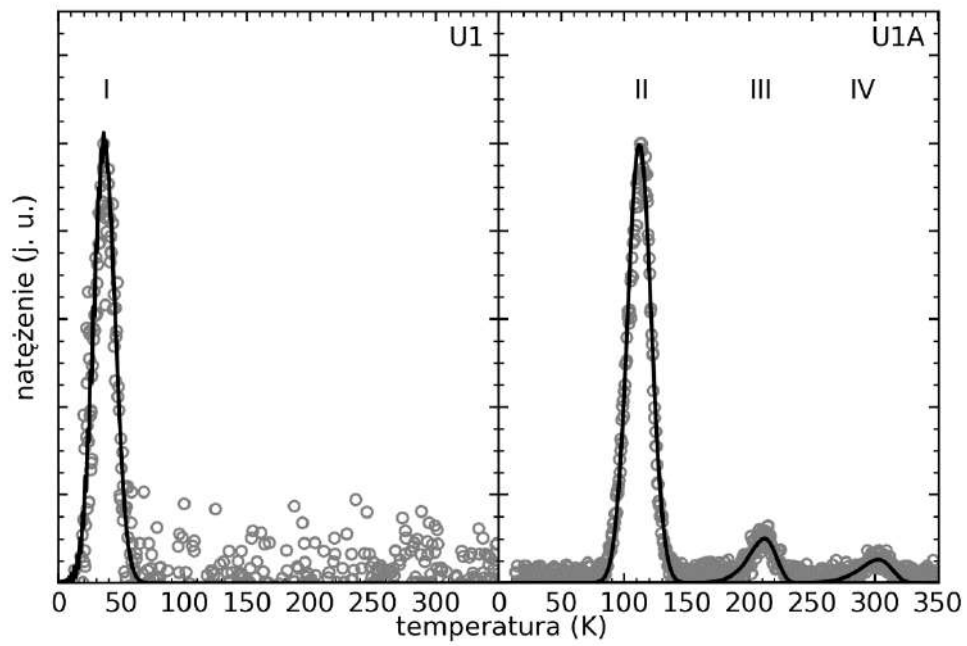
Oprócz wizualnej poprawy jakości dopasowań, wykorzystanie wzoru 5.4 znacznie wpłynęło na otrzymane wartości energii dla pułapek I oraz II. Dodatkowo dla próbek C2A oraz C4A ujawniono, iż pułapka oznaczona jako I składa się nie z jednej, lecz z dwóch dystrybucji, co w tabeli 20 zostało oznaczone jako I'. Sytuacja ta nie ma natomiast miejsca w przypadku pozostałych próbek. Dodatkowo w przypadku próbki C4A pik oznaczony jako III również okazał się być kwaziciągłą dystrybucją pułapek, co również nie miało miejsca w przypadku pozostałych próbek, w których ujawniono obecność tego pik.



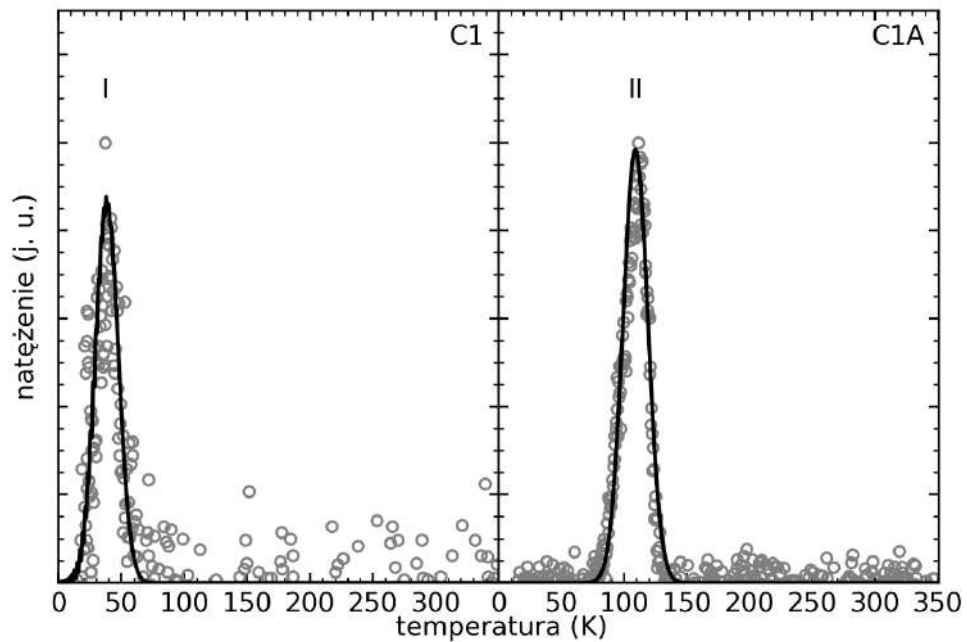
Rys. 5.74. Wyniki pomiaru $T_{\text{stop}}-T_{\text{max}}$ dla próbki U1.



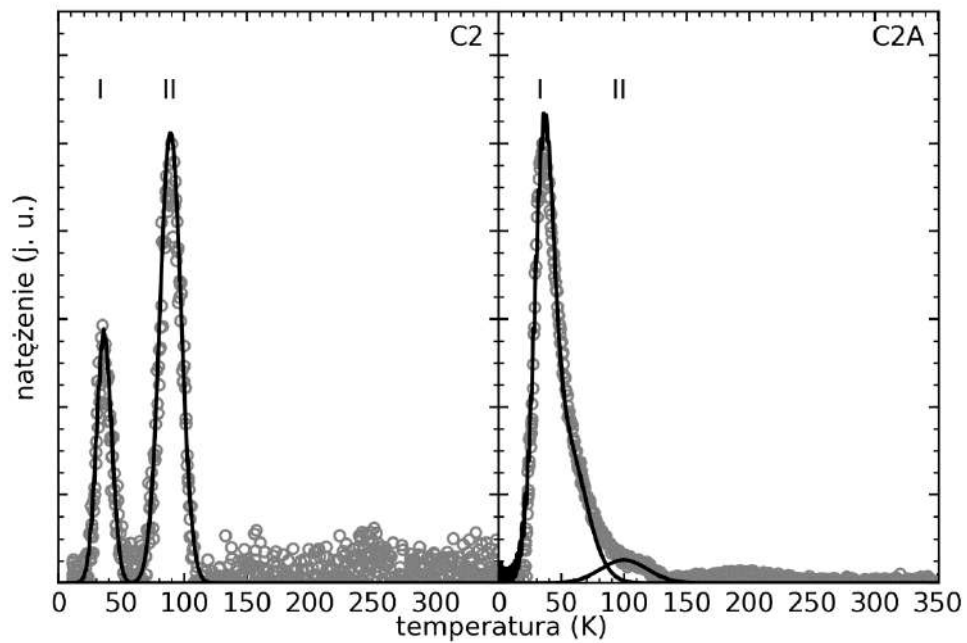
Rys. 5.75. Wynik pomiaru $T_{\text{stop}}-T_{\text{max}}$ dla próbki U1A.



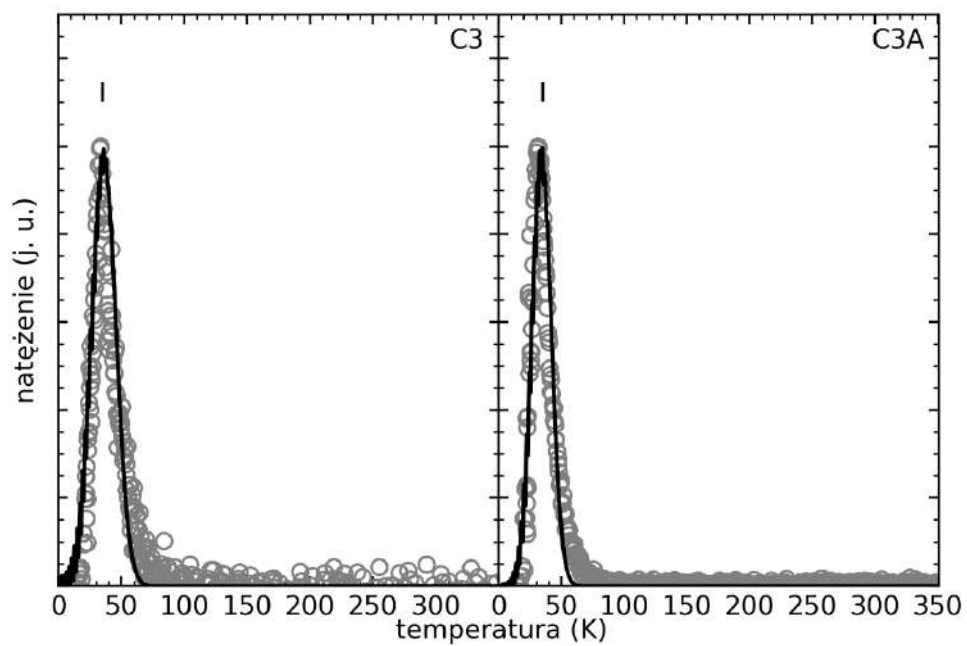
Rys. 5.76. Krzywe jarzenia próbek U1 oraz U1A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.



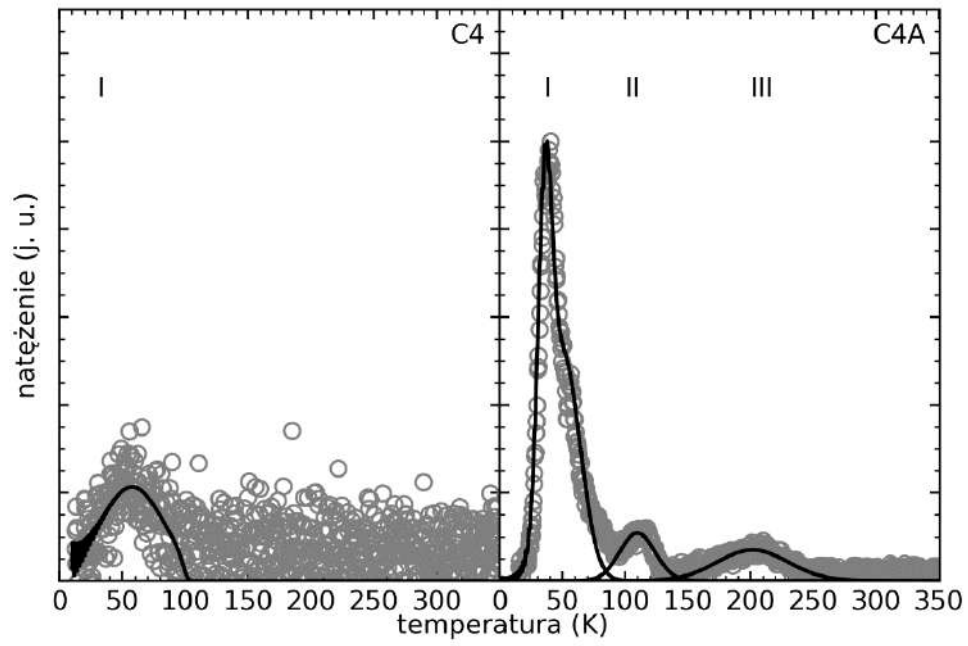
Rys. 5.77. Krzywe jarzenia próbek C1 oraz C1A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.



Rys. 5.78. Krzywe jarzenia próbek C2 oraz C2A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.



Rys. 5.79. Krzywe jarzenia próbek C3 oraz C3A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.



Rys. 5.80. Krzywe jarzenia próbek C4 oraz C4A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.



Tab. 20. Parametry dopasowań krzywych jarzenia dla próbek z obu serii kryształów.

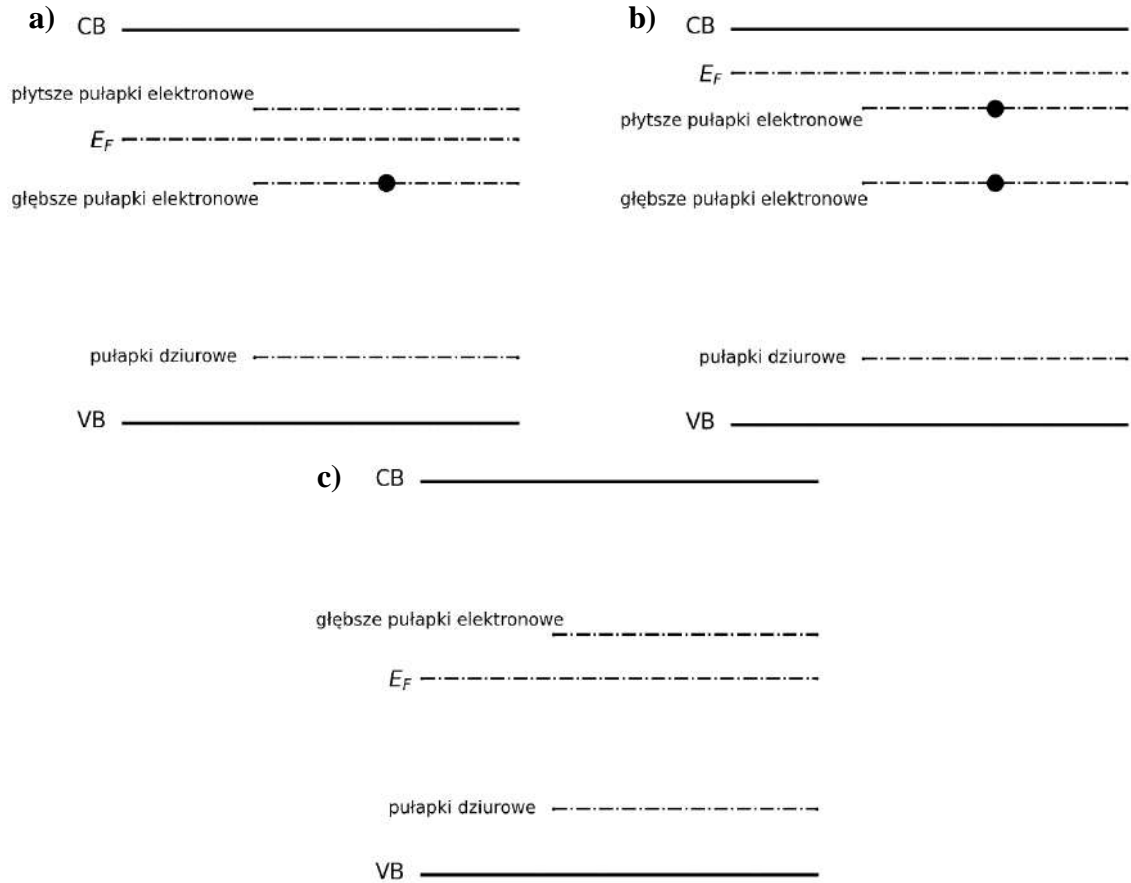
Próbka	Domieszka	n (cm ⁻³)	Pułapka	T_{\max} (K)	n (cm ⁻³)	E (meV)	s (s ⁻¹)	σ (meV)
U1	-	$2.5 \cdot 10^{16}$	I	37	$7.6 \cdot 10^2$	89.6	$1.0 \cdot 10^{13}$	30.1
			II	114	$7.2 \cdot 10^2$	286	$1.0 \cdot 10^{13}$	31.2
U1A	Al (5m%)	Izolator	III	213	$9.4 \cdot 10^2$	346	$1.4 \cdot 10^8$	-
			IV	302	$5.7 \cdot 10^2$	623	$1.7 \cdot 10^{10}$	-
C1	Ce (0.1m%)	$3.3 \cdot 10^{16}$	I	34	$7.1 \cdot 10^2$	86.7	$1.0 \cdot 10^{13}$	31.2
C1A	Al (5m%), Ce (0.1m%)	Izolator	II	112	$2.9 \cdot 10^2$	278	$1.0 \cdot 10^{13}$	33.1
C2	Ce (0.25m%)	$7.0 \cdot 10^{15}$	I	36	$1.3 \cdot 10^2$	89.1	$1.0 \cdot 10^{13}$	21.2
			II	89	$2.5 \cdot 10^2$	225	$1.0 \cdot 10^{13}$	28.3
C2A	Al (5m%), Ce (0.25m%)	$8.0 \cdot 10^{15}$	I	36	$2.2 \cdot 10^3$	89.2	$1.0 \cdot 10^{13}$	26.6
			I'	53	$7.5 \cdot 10^2$	137	$1.0 \cdot 10^{13}$	60.1
			II	100	$1.2 \cdot 10^2$	224	$1.0 \cdot 10^{13}$	66.3
C3	Ce (0.5m%)	$3.9 \cdot 10^{16}$	I	35	$3.2 \cdot 10^2$	88.6	$1.0 \cdot 10^{13}$	34.4
C3A	Al (5m%), Ce (0.5m%)	$2.8 \cdot 10^{16}$	I	35	$1.6 \cdot 10^3$	82.4	$1.0 \cdot 10^{13}$	28.1
C4	Ce (1m%)	$2.9 \cdot 10^{17}$	I	42	$9.9 \cdot 10^2$	89.0	$1.0 \cdot 10^{13}$	33.4
			I	41	$9.4 \cdot 10^2$	89.6	$1.0 \cdot 10^{13}$	18.9
C4A	Al (5m%), Ce (1m%)	$8.6 \cdot 10^{15}$	I'	62	$7.0 \cdot 10^2$	126	$1.0 \cdot 10^{13}$	48.7
			II	110	$1.5 \cdot 10^2$	280	$1.0 \cdot 10^{13}$	49.2
			III	208	$9.5 \cdot 10^1$	524	$1.0 \cdot 10^{13}$	10.5

Niepewności wyznaczonych parametrów są mniejsze niż 5%.



Na podstawie danych zawartych w tabeli 20 przygotowano model tłumaczący kształt obserwowanych krzywych jarzenia [76]. Celem zachowania lepszej czytelności prezentowanego schematu (rys. 5.81) nie zostały zachowane skale energetyczne. Jako iż wszystkie poziomy energetyczne poniżej poziomu Fermiego są zapełnione i nie biorą udziału w obserwowanym procesie termoluminescencji, oznaczono je w dodatkowy sposób. Różnicę w kształcie krzywych jarzenia wytłumaczono następująco:

- W krysztalach półprzewodzących o niskiej koncentracji swobodnych nośników (rys. 5.81 a) poziom Fermiego przesunięty jest w stronę pasma przewodnictwa, przez co poziomy oznaczone jako głębsze pułapki elektronowe (powstające na skutek występowania w krysztale wakansów tlenowych) są zapełnione. Powstające na skutek obecności w krysztale nieintencjonalnych domieszek, tzw. zanieczyszczeń, płytkie poziomy donorowe – płytsze pułapki elektronowe – pozostają niezapełnione, dzięki czemu na skutek oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z badanym krysztalem elektrony wychwycone przez płytkie poziomy pułapkowe i uwolnione podczas ogrzewania rekombinują z samospuławkowanymi dziurami, dając wkład do obserwowanej krzywej jarzenia – piki oznaczone jako I oraz I'. W przypadku skrajnie niskich koncentracji swobodnych nośników (próbka C2) możliwa jest również obserwacja piku oznaczonego jako II, pojawiającego się dla wszystkich próbek izolacyjnych.
- W krysztalach półprzewodzących o wysokiej koncentracji swobodnych nośników (rys. 5.81 b) poziom Fermiego znajduje się najbliżej krawędzi pasma przewodnictwa (w porównaniu z pozostałymi dwoma rodzajami przewodności elektrycznej w krysztalach β -Ga₂O₃ omawianymi w niniejszej rozprawie), dzięki czemu zarówno głębokie, jak i płytkie, poziomy pułapkowe pozostają zapełnione jeszcze przed rozpoczęciem pomiarów. Na skutek naświetlania krysztalu promieniowaniem rentgenowskim następuje bezpośrednia rekombinacja wzbudzonych elektronów z samospuławkowanymi dziurami, co skutkuje brakiem pików w rejestrowanych krzywych jarzenia.
- Krzywe jarzenia dla krysztalów izolacyjnych (rys. 5.81 c) wykazują najbogatszą strukturę ze wszystkich omawianych rodzajów krysztalów. Poziom Fermiego znajduje się dokładnie w połowie pasma energii wzbronionych, przez co głębokie poziomy pułapkowe „deeper electron traps” pozostają niezapełnione przed naświetleniem promieniowaniem rentgenowskim. Po naświetleniu, podczas ogrzewania, rekombinacja wyzwolanych elektronów wcześniej spuławkowanych na tych poziomach z samospuławkowanymi dziurami daje wkład do obserwowanej krzywej w postaci pików oznaczonych jako II, III oraz IV. Brak obecności pików oznaczonych jako I oraz I' może świadczyć o braku płytkich poziomów donorowych w krysztalach izolacyjnych.



Rys. 5.81. Model wyjaśniający różnice między krzywymi jarzenia kryształów tlenku galu: (a) półprzewodzących o niskiej koncentracji swobodnych nośników, (b) półprzewodzących o wysokiej koncentracji swobodnych nośników oraz (c) izolacyjnych.



6. Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było przedstawienie oraz analiza wyników pomiarów dla kryształów $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zebranych w ramach polsko-niemieckiego projektu „ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Ce}$ Semiconductor as a New Scintillator - Investigation of Spectroscopic and Scintillation Properties (GO SCINT)”, nr 2016/23/G/ST5/04048 (NCN) / GA 2057/2-1 (DFG), realizowanego w latach 2017-2020. Wyniki te można podzielić na dwie kategorie. Pierwszą z nich stanowią pomiary własności elektrycznych przeprowadzone podczas stażu autora rozprawy w Leibniz-Institut für Kristallzüchtung w Berlinie. Druga kategoria to pomiary własności scyntylacyjnych i luminescencyjnych przeprowadzone w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. W obu przypadkach obiektem badań były kryształy tlenku galu, czyste oraz domieszkowane jonami ceru, krzemu i aluminium oraz w przypadku pomiarów własności elektrycznych również jonami cyny.

Jednym z eksperymentów przeprowadzonych w Leibniz-Institut für Kristallzüchtung w Berlinie była spektroskopia głębokich poziomów energetycznych defektów (DLTS). Wytypowano pięć próbek, jedną niedomieszkowaną i cztery domieszkowane jonami ceru. Dokładne informacje na temat próbek przedstawiono w tabeli 4 w podrozdziale 5.1.1. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 5.2 oraz 5.3. W każdym widmie DLTS potwierdzono obecność dobrze opisanych w literaturze pików, których pochodzenie przypisuje się poziomom energetycznym w paśmie energii wzbronionych, powstającym na skutek występowania zanieczyszczeń w badanych kryształach. Dodatkowo dla próbek domieszkowanych jonami ceru wykazano obecność dwóch dodatkowych pików dla temperatur 210 i 290 K. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, iż szacowana zawartość ceru w badanych kryształach była na poziomie pomiędzy 100 a 300 ppm oraz to, że rozkłada się on niejednorodnie wewnątrz całego hodowanego kryształu [66], pochodzenie tych dodatkowych struktur można przypisać też dodatkowym zanieczyszczeniom wprowadzonym do materiału startowego wraz z tlenkiem ceru. Dla każdej z wykrytych pułapek wyznaczono wszystkie charakterystyczne parametry, tj. energię aktywacji (odległość poziomu pułapkowego od dna pasma przewodnictwa), koncentrację oraz przekrój czynny na wychwytywanie elektronu. Wszystkie niezbędne informacje umieszczono w tabeli 5, na podstawie której można wywnioskować, iż wraz ze wzrostem energii aktywacji danej pułapki pomiędzy próbkami wzrasta również ich przekrój czynny na wychwytywanie elektronu.

Przeprowadzono również pomiary koncentracji oraz ruchliwości swobodnych nośników z wykorzystaniem zjawiska Halla (podrozdział 5.1.2). W tym celu wytypowano zestaw dwunastu kryształów, w skład którego wchodziły próbki niedomieszkowane oraz domieszkowane jonami ceru, krzemu oraz cyny. Wszelkie niezbędne dane zamieszczono w tabeli 7. Wyniki pomiarów zebrano w tabeli 8. Zmierzone koncentracje swobodnych nośników mieściły się w przedziale $10^{16}\text{--}10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Najwyższe wartości osiągały próbki domieszkowane jonami krzemu oraz cyny. Średnia mobilność elektronów w badanych kryształach wahała się w przedziale od 20 do



$140 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Wyniki poniżej $110 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ uzyskane zostały dla próbek o bardzo złej jakości sieci krystalicznej.

Pomiary własności scyntylacyjnych oraz luminescencyjnych przeprowadzono dla dwóch serii kryształów $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Każda z serii składała się z dziewięciu kryształów, w tym z jednego niedomieszkowanego oraz czterech par domieszkowanych jonami Ce oraz Ce i Si o systematycznie zwiększającym się poziomie domieszkowania. Druga seria kryształów dodatkowo domieszkowana była jonami Al w celu poszerzenia przerwy energii wzbronionych. Wszystkie niezbędne informacje o wykorzystanych próbkach zamieszczono w tabelach 8 oraz 9.

Pierwszym etapem było przeprowadzenie pomiarów widm wysokości impulsu w celu wyznaczenia wydajności scyntylacji poszczególnych kryształów. Wyniki pomiarów zamieszczono w podrozdziale 5.2.1. Analizując dane przedstawione w tabelach 11 oraz 12 można zauważyć, iż największe wartości wydajności scyntylacji osiągnięto dla kryształów o koncentracji swobodnych nośników z zakresu $10^{16}\text{--}10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Spadek wartości LY wraz ze wzrostem koncentracji swobodnych nośników spowodowany jest występowaniem, pasożytniczego względem scyntylacji efektu Augera ($\sim n^3$). Najwyższy wynik wydajności scyntylacji na poziomie 8920 ph/MeV uzyskano dla próbki niedomieszkowanej U1. Próbka ta charakteryzowała się również najlepszą rozdzielczością energetyczną spośród badanych kryształów ($R = 10.7\%$). Wykazano również brak pozytywnego wpływu domieszkowania jonami ceru na wydajność scyntylacji badanych kryształów, co wytłumaczono brakiem obecności emisji 5d-4f jonów Ce^{3+} . Dodatkowo dla jednej z próbek przeprowadzono pomiary wydajności scyntylacji w funkcji wysokości badanego kryształu z wykorzystaniem modelu 2R [67]. Wartość współczynnika strat wewnętrznych (μ) na poziomie 2.18 cm^{-1} jest wyższa niż dla innych powszechnie stosowanych scyntylatorów, co wskazuje na konieczność stosowania próbek $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ o względnie małej grubości.

Kolejnym etapem były pomiary profili czasowych scyntylacji (podrozdział 5.2.2). W celu poprawnej analizy skorzystano z metody rozplotu, tak aby z rejestrowanego widma otrzymać profil czasowy pochodzący jedynie od badanej próbki. Dla półprzewodzących próbek niedomieszkowanych oraz domieszkowanych jonami Ce i Al+Ce otrzymano trójwykładniczy zanik scyntylacji, natomiast dla próbek wysoko przewodzących bądź izolacyjnych dwuwykładnicze zaniki wystarczyły do odpowiedniego dopasowania uzyskanych wyników rozplotu. Parametry dopasowań dla obu serii kryształów zamieszczono w tabelach 15 oraz 16. Dla każdej z próbek wyznaczono również wartość średniego czasu zaniku (τ_m), co znacznie ułatwia porównanie pomiędzy sobą wielowykładniczych zaników. Jak zostało przedstawione na rysunku 5.26, najniższe wartości parametru τ_m uzyskano dla próbek o koncentracji swobodnych nośników wyższych niż 10^{18} cm^{-3} bądź też izolacyjnych, jednakże próbki te charakteryzują się niewielką wydajnością scyntylacji. Należy zatem znaleźć kompromis pomiędzy wydajnością a szybkością procesu scyntylacji. Najlepszym rozwiązaniem może być skupienie uwagi na kryształach o koncentracji swobodnych nośników na poziomie



10^{16} - 10^{18} cm⁻³, co pozwoli na zachowanie względnie wysokiej wydajności oraz szybkiego czasu zaniku scyntylacji.

Wyniki pomiarów widm radioluminescencji dla obu serii kryształów zamieszczono w podrozdziale 5.2.3. Wszystkie próbki, niezależnie od domieszkowania, wykazywały obecność podwójnej struktury w widmie, charakterystycznej dla emisji 5d-4f jonów Ce³⁺. Dla wybranych próbek wykonano dopasowanie widm RL w temperaturze 10 K przy pomocy podwójnej funkcji Gaussa. Pokazano, iż odległość pomiędzy maksimami dopasowanych funkcji, w granicach błędu, odpowiada rozszczepieniu spin-orbita stanu 4f jonów Ce³⁺, co szczególnie w przypadku braku próbek niedomieszkowanych mogłoby znacznie utrudnić określenie pochodzenia obserwowanej luminescencji. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, iż występowała ona we wszystkich widmach, można było jednoznacznie stwierdzić, iż jest to emisja własna kryształów β -Ga₂O₃, która ma charakter ekscytonowy i zachodzi pomiędzy samospułapkowaną dziurą zlokalizowaną na jonie tlenu O⁻ oraz lekko związanym elektronem e_{cb}* [71]–[73]. Dla każdej z próbek, bez domieszki krzemowej, wykazano obecność negatywnego termicznego tłumienia luminescencji zgodnie z teorią zaproponowaną przez Shibatę [70]. Wykazano obecność jednego poziomu B_i (rys. 5.25) zwiększającego natężenie rejestrowanej luminescencji dla temperatur około 120 K dla próbek bez domieszki krzemowej. Analizując dane zawarte w tabelach 16 oraz 17 można dostrzec, iż wraz ze wzrostem koncentracji swobodnych nośników w badanym materiale energia aktywacji przejścia B_i → A maleje, co świadczy o zmniejszaniu się odległości pomiędzy tymi poziomami. Próbki domieszkowane jonami Si nie wykazywały jednak tej zależności, charakteryzując się w miarę jednorodnym tłumieniem luminescencji wraz ze wzrostem temperatury kryształu. Pokazano również, że dla próbek dobrze scyntylujących w temperaturze pokojowej obserwujemy zaledwie niewielki ułamek natężenia luminescencji obserwowanej w temperaturze 10 K. Na rysunku 5.26 przedstawiano zmodyfikowany schemat Shibaty dla struktury pasmowej odpowiadającej kryształom tlenku galu. Brak jakichkolwiek różnic w widmach luminescencji pomiędzy próbkami domieszkowanymi jonami ceru a pozostałymi tłumaczy brak obserwacji wpływu tego domieszkowania na parametry scyntylacyjne badanych kryształów. Jony ceru, nawet jeśli wkomponowują się w sieć krystaliczną tlenku galu, nie biorą udziału w procesach luminescencji.

Ostatnim etapem badań były pomiary termoluminescencji niskotemperaturowej w zakresie od 10 do 350 K. Uzyskane wyniki zamieszczono w podrozdziale 5.2.4. Wykazano obecność czterech charakterystycznych pików w krzywych jarzenia. Dzięki zastosowaniu modelu zaproponowanego przez Randalla i Wilkinsa [62] (wzór 4.10) uzyskano dopasowania krzywych eksperymentalnych. Wyniki dopasowań zamieszczono w tabeli 19, jednakże spojrzenie na otrzymane wartości poddało w wątpliwość prawidłowość wykorzystania równania 4.10. W szczególności uwagę zwróciły bardzo niskie wartości parametru s dla pików I oraz II, na poziomie 10² s⁻¹. Standardowe wartości czynnika częstotliwościowego powinny mieścić się w granicach 10⁷-10¹⁴ s⁻¹. Dzięki wykorzystaniu eksperymentu T_{stop}-T_{max} udowodniono, iż piki oznaczone jako I oraz II to tak naprawdę kwaziciągłe dystrybucje pułapek. Dzięki tej informacji udało się uzyskać o wiele lepsze dopasowania krzywych



eksperymentalnych, przy założeniu największej możliwej wartości parametru s na poziomie 10^{13} s^{-1} , odpowiadającej energii fononu kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (380 cm^{-1}). Parametry dopasowań krzywych jarzenia z uwzględnieniem dystrybucji pułapek dla obu serii kryształów zamieszczono w tabeli 20. Dodatkowo, w przypadku niektórych próbek, pik oznaczony jako I okazał się być tak naprawdę sumą dwóch kwaziciągłych dystrybucji pułapek (w tabeli 20 druga z dystrybucji została oznaczona jako I'). Porównując dane zawarte w tabelach 17, 18 oraz 20, dla większości próbek zauważa się, że wartości energii uzyskane z dopasowań negatywnego termicznego tłumienia luminescencji, z uwzględnieniem niewielkich odchyłeń, powtarzają się również w przypadku dopasowań krzywych jarzenia. Sugeruje to zatem, iż poziomy pułapkowe wykryte w pomiarach termoluminescencji odpowiadają za tłumienie intensywności radioluminescencji. Wyeliminowanie części pułapek, choćby poprzez poprawienie jakości sieci krystalicznej, może poprawić stosunek $I_{300\text{K}}/I_{10\text{K}}$, co z kolei może korzystnie wpłynąć na wydajność scyntytacji badanych materiałów w temperaturze pokojowej.

Dla większej przejrzystości, poniżej przedstawiono najważniejsze osiągnięcia związane z realizacją niniejszej rozprawy i projektu „ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Ce}$ Semiconductor as a New Scintillator - Investigation of Spectroscopic and Scintillation Properties (GO SCINT)”:

- Wykazano obecność dwóch dodatkowych pików w widmach spektroskopii głębokich poziomów pułapkowych, pochodzących najprawdopodobniej od niekontrolowanych zanieczyszczeń, wprowadzonych do procesu hodowli kryształu wraz ze sproszkowanym tlenkiem ceru.
- Najwyższą wydajność scyntytacji (8920 ph/MeV) uzyskano dla próbki niedomieszkowanej o koncentracji swobodnych nośników na poziomie $2.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.
- Pokazano, iż w celu maksymalizacji wydajności scyntytacji należy skupić się na kryształach o koncentracji swobodnych nośników na poziomie $10^{16}\text{-}10^{17} \text{ cm}^{-3}$.
- Nie zaobserwowano korzystnego wpływu domieszkowania jonami ceru na parametry scyntyłacyjne.
- Pomiar widm profili czasowych scyntytacji wykazały, iż wzrost koncentracji swobodnych nośników w kryształach z mniejszą wartością średniego czasu zaniku scyntytacji. Należy zatem znaleźć kompromis pomiędzy szybkością a wydajnością procesów scyntyłacyjnych w badanym materiale.
- Widma radioluminescencji wykazały brak szybkiej emisji 5d-4f jonów Ce^{3+} , co tłumaczy brak wpływu domieszkowania cerem na parametry scyntyłacyjne badanych kryształów. Dodatkowe poszerzenie przerwy energii wzbronionych, dzięki domieszkowaniu jonami aluminium, również nie przyniosło zamierzonych efektów. Znalezienie sposobu poprawienia inkorporacji jonów Ce^{3+} w kryształach $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, o ile jest w ogóle możliwe, mogłoby poprawić zarówno wydajność, jak i szybkość scyntytacji.
- Dzięki pomiarom termoluminescencji niskotemperaturowej wykazano obecność czterech poziomów pułapkowych. Poprawienie jakości struktury krystalicznej hodowanego kryształu powinno przełożyć się na zmniejszenie tej liczby, co z kolei mogłoby poprawić



wydajność scyntytacji. Zaproponowano również model struktury pasmowej na podstawie zgromadzonych danych.

Większość uzyskanych wyników została opublikowana w czterech pracach, w przygotowaniu których autor niniejszej rozprawy odegrał istotną rolę:

W. Drozdowski, **M. Makowski**, M.E. Witkowski, A.J. Wojtowicz, Z. Galazka, K. Irscher, R. Schewski, “ β -Ga₂O₃:Ce as a Fast Scintillator: an Unclear Role of Cerium”, *Radiation Measurements*, vol. 121, pp. 49–53, 2019

M. Makowski, W. Drozdowski, M.E. Witkowski, A.J. Wojtowicz, K. Irscher, R. Schewski, Z. Galazka, “Tailoring the Scintillation Properties of β -Ga₂O₃ by Doping with Ce and Codoping with Si”, *Optical Materials Express*, vol. 9, pp. 3738–3743, 2019

Z. Galazka, R. Schewski, K. Irscher, W. Drozdowski, M.E. Witkowski, **M. Makowski**, A.J. Wojtowicz, I.M. Hanke, M. Pietsch, T. Schulz, D. Klimm, S. Ganschow, A. Dittmar, A. Fiedler, T. Schroeder, M. Bickermann, “Bulk β -Ga₂O₃ Single Crystals Doped with Ce, Ce+Si, Ce+Al, and Ce+Al+Si for Detection of Nuclear Radiation”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 818, pp. 152842/1-7, 2020

W. Drozdowski, **M. Makowski**, M.E. Witkowski, A.J. Wojtowicz, R. Schewski, K. Irscher, Z. Galazka, “Semiconductor Scintillator Development: Pure and Doped β -Ga₂O₃”, *Optical Materials*, vol. 105, pp. 109856/1-6, 2020

W przygotowaniu są dwie kolejne publikacje.

Podsumowując wszystkie wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej można jednoznacznie stwierdzić, że kryształy tlenku galu, po optymalizacji procesu wzrostu, mają duży potencjał, aby stać się nowoczesnym materiałem scyntylicyjnym o szerokich możliwościach aplikacyjnych.



Bibliografia

- [1] D. L. Bailey, D. W. Townsend, P. E. Valk, and M. N. Maisey, *Positron Emission Tomography: Basic Sciences*. Springer-Verlag London, 2005.
- [2] P. Dorenbos, “The quest for high resolution γ -ray scintillators,” *Opt. Mater. X*, vol. 1, no. April, pp. 100021/1–11, 2019.
- [3] J. Rajchman and E. W. Pike, “Electrostatic Focusing in Secondary Emission Multipliers,” 1937.
- [4] K. Takagi and T. Fukazawa, “Cerium-activated Gd_2SiO_5 single crystal scintillator,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 42, pp. 42–45, 1982.
- [5] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. Kramer, and H. U. Gudel, “High-energy-resolution scintillator : Ce^{3+} activated LaCl_3 ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, no. 77, pp. 1467–1468, 2000.
- [6] L. de Boisbaudran, “On the chemical and spectroscopic characters of a new metal (gallium),” *Philos. Mag.*, vol. 50, no. 332, pp. 414–416, 1875.
- [7] Z. Galazka, “ β - Ga_2O_3 bulk crystal growth for wide-bandgap electronics and optoelectronics,” *Semicond. Sci. Technol.*, no. 33, pp. 113001/1–61, 2018.
- [8] S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, and A. E. Romanov, “Gallium oxide: Properties and applications - A review,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 63–86, 2016.
- [9] T. Yanagida, G. Okada, T. Kato, D. Nakauchi, and S. Yanagida, “Fast and high light yield scintillation in the Ga_2O_3 semiconductor material,” *Appl. Phys. Express*, vol. 9, no. 4, pp. 1–4, 2016.
- [10] W. Drozdowski *et al.*, “ β - Ga_2O_3 :Ce as a fast scintillator: An unclear role of cerium,” *Radiat. Meas.*, vol. 121, pp. 49–53, 2019.
- [11] M. Eisenbud and T. Gesell, *Environmental Radioactivity from Natural, Industrial and Military Sources*, 4th ed. Academic Press, 1997.
- [12] C. Kittle, *Wstęp do Fizyki Ciała Stałego*, 1st ed. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
- [13] Y. Y. Peter and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, 4th ed. Springer, 2010.
- [14] K. W. Szalimowa, *Fizyka Półprzewodników*. Państwowe Wydaw. Naukowe, 1974.
- [15] W. Drozdowski *et al.*, “33000 photons per MeV from mixed $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Pr scintillator crystals,” *Opt. Mater. Express*, vol. 4, no. 6, pp. 1207–1212, 2014.
- [16] W. Drozdowski *et al.*, “A preliminary assessment of $\text{Lu}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_9$:Pr (LuYAM:Pr) as a potential scintillator,” *Radiat. Meas.*, vol. 93, pp. 41–45, 2016.
- [17] W. Drozdowski *et al.*, “A deeper insight into (Lu,Y)AG:Pr scintillator crystals,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 169, no. 1, pp. 1–6.
- [18] W. Drozdowski, M. E. Witkowski, P. Solarz, P. Głuchowski, M. Głowacki, and K. Brylew, “Scintillation properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$:Ce (GAGG:Ce): a comparison between monocrystalline and nanoceramic samples,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 79, pp. 227–231, 2018.
- [19] D. Luckey, “A fast inorganic scintillator,” *Nucl. Instruments Methods*, vol. 62, no. 1, pp. 119–120, 1968.
- [20] J. Ji *et al.*, “ZnO Luminescence and scintillation studied via photoexcitation, X-ray excitation, and gamma-induced positron spectroscopy,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–9, 2016.
- [21] M. Makowski *et al.*, “Tailoring the scintillation properties of β - Ga_2O_3 by doping with



- Ce and codoping with Si,” *Opt. Mater. Express*, vol. 9, no. 9, p. 3738, 2019.
- [22] V. Petrova-Koch, R. Hezel, and A. Goetzberger, *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics*. Springer, 2009.
- [23] W. Smith, “Effect of light on selenium during the passage of an electric current,” *Nature*, vol. 7, no. 173, p. 303, 1873.
- [24] H. Hertz, “Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung,” *Ann. Phys.*, vol. 267, no. 8, pp. 983–1000, 1887.
- [25] H. A. Zinszer, “Note on photo-electric phenomena,” *Proc. Ind. Acad. Sci.*, vol. 40, pp. 291–293, 1931.
- [26] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [27] N. Tsoulfanidis, *Measurement and Detection Radiation*, 2nd ed. Taylor & Francis, 1995.
- [28] A. H. Compton, “A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements,” *Phys. Rev.*, vol. 21, no. 5, pp. 483–502, 1923.
- [29] A. Strzałkowski, *Wstęp do fizyki jądra atomowego*, 3rd ed. Państwowe Wydaw. Naukowe, 1979.
- [30] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [31] A. Lempicki, A. J. Wojtowicz, and E. Berman, “Fundamental limits of scintillator performance,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, vol. 333, pp. 304–311, 1993.
- [32] D. J. Robbins, “On Predicting the Maximum Efficiency of Phosphor Systems Excited by Ionizing Radiation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 12, pp. 2694–2702, 1980.
- [33] K. Lark-Horovitz and V. A. Johnson, *Solid State Physics: Electrical, Magnetic, and Optical Properties*, vol. 6. 1959.
- [34] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford Science Publications, 2006.
- [35] D. J. Robbins and P. J. Dean, “The effects of core structure on radiative and non-radiative recombinations at metal ion substituents in semiconductors and phosphors,” *Adv. Phys.*, vol. 27, no. 4, pp. 499–532, 1978.
- [36] M. Nikl *et al.*, “The Stable Ce⁴⁺ Center: A New Tool to Optimize Ce-Doped Oxide Scintillators,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 63, no. 2, pp. 433–438, 2016.
- [37] A. J. Wojtowicz, A. Lempicki, D. Wisniewski, M. Balcerzyk, and C. Brecher, “The carrier capture and recombination processes in Ln³⁺-activated scintillators,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 2168–2173, 1996.
- [38] M. Drozdowski, *Spektroskopia ciała stałego*, 1st ed. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2001.
- [39] Y. R. Wu, C.-Y. Huang, Y. Zhao, and J. S. Speck, “Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs),” *Mater. Technol. Appl.*, no. 1, p. 250, 2014.
- [40] A. Suchocki and J. M. Langer, “Auger effect in the Mn²⁺ luminescence of CdF₂:(Mn,Y) crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 11, pp. 7905–7916, 1989.
- [41] J. Czocharlski, “Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, pp. 219–221, 1917.
- [42] P. Tomaszewski, *Jan Czocharlski i jego metoda*, Oficyna Wydawnicza ATUT, Wrocław 2003.
- [43] Z. Galazka *et al.*, “Scaling-Up of Bulk β-Ga₂O₃ Single Crystals by the Czocharlski Method,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. Q3007–Q3011, 2017.



- [44] J. C. Brice and P. Rudolph, "Crystal Growth," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007.
- [45] P. W. Bridgman, "Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin," *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, vol. 60, no. 6, pp. 305–383, 1925.
- [46] W. G. Pfann, "Techniques of Zone Melting and Crystal Growing," *Solid State Phys.*, pp. 423–521, 1957.
- [47] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, "Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga₂O₃ single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 26, pp. 3561–3563, 1997.
- [48] Y. Tomm, J. M. Ko, A. Yoshikawa, and T. Fukuda, "Floating zone growth of β -Ga₂O₃: A new window material for optoelectronic device applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 66, no. 1–4, pp. 369–374, 2001.
- [49] E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose, "Large-size β -Ga₂O₃ single crystals and wafers," *J. Cryst. Growth*, vol. 270, no. 3–4, pp. 420–426, 2004.
- [50] S. J. Pearton, J. Yang, F. Ren, and J. Kim, *Progress in semiconductor β -Ga₂O₃*. 2019.
- [51] K. A. Mengle and E. Kioupakis, "Vibrational and electron-phonon coupling properties of β -Ga₂O₃ from first-principles calculations: Impact on the mobility and breakdown field," *AIP Adv.*, vol. 9, pp. 1–13, 2019.
- [52] B. E. Kananen, L. E. Halliburton, K. T. Stevens, G. K. Foundos, and N. C. Giles, "Gallium vacancies in β -Ga₂O₃ crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 20, pp. 1–6, 2017.
- [53] K. Irmscher, Z. Galazka, M. Pietsch, R. Uecker, and R. Fornari, "Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 6, pp. 1–8, 2011.
- [54] D. Schroder, *Semiconductr Material adn Device Characterization*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [55] D. Lang, "Space-Charge Spectroscopy in Semiconductors," in *Thermally stimulated relaxation in solids*, vol. 37, no. 5, P. Braunlich, Ed. Springer-Verlag, 1979, pp. 93–132.
- [56] M. Mohamed *et al.*, "The electronic structure of β -Ga₂O₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 21, 2010.
- [57] Z. Guzik, S. Borsuk, K. Traczyk, and M. Płomiński, "TUKAN - An 8K pulse height analyzer and multi-channel scaler with a PCI or a USB interface," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 231–235, 2006.
- [58] J. T. M. De Haas, P. Dorenbos, and C. W. E. Van Eijk, "Measuring the absolute light yield of scintillators," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 537, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 97–100, 2005.
- [59] L. M. Bollinger and G. E. Thomas, "Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 32, no. 9, pp. 1044–1050, 1961.
- [60] G. A. Morton, H. M. Smith, and R. Wasserman, "Afterpulses in photomultipliers," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. NS-14, no. 1, pp. 443–448, 1967.
- [61] W. Kryszicki and L. Włodarski, *Analiza Matematyczna w Zadaniach I*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
- [62] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, "Phosphorescence and electron traps - I. The study of trap distributions," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 184, no. 999, pp. 365–389, 1945.



- [63] K. Levenberg and F. Arsenal, “A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares,” *Q. Appl. Math.*, vol. 2, no. 2, pp. 164–168, 1944.
- [64] D. W. Marquardt, “An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters,” *J. Soc. INDUST. APPL. MATH.*, vol. 11, no. 2, pp. 431–441, 1963.
- [65] M. E. Ingebrigtsen *et al.*, “Iron and intrinsic deep level states in Ga₂O₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 4, 2018.
- [66] Z. Galazka *et al.*, “Doping of Czochralski-grown bulk β-Ga₂O₃ single crystals with Cr, Ce and Al,” *J. Cryst. Growth*, vol. 486, pp. 82–90, 2018.
- [67] A. J. Wojtowicz, Drozdowski, W., M. Ptaszyk, Galazka, Z., and J. L. Lefaucheur, “Scintillation light yield of Ce-doped LuAP and LuYAP pixel crystals,” *Proc. 8th Int. Conf. Inorg. Scintill. Their Use Sci. Ind. Appl.*, pp. 473–476, 2006.
- [68] W. Drozdowski *et al.*, “Scintillation properties of praseodymium activated Lu₃Al₅O₁₂ single crystals,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 55, no. 4, pp. 2420–2424, 2008.
- [69] S. Gundacker, R. M. Turtos, E. Auffray, and P. Lecoq, “Precise rise and decay time measurements of inorganic scintillators by means of X-ray and 511 keV excitation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 891, no. November 2017, pp. 42–52, 2018.
- [70] H. Shibata, “Negative thermal quenching curves in photoluminescence of solids,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 2, pp. 550–553, 1998.
- [71] T. Harwig, F. Kellendonk, and S. Slappendel, “The ultraviolet luminescence of β-galliumsesquioxide,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 39, no. 6, pp. 675–680, 1978.
- [72] J. B. Varley, A. Janotti, C. Franchini, and C. G. Van De Walle, “Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 8, pp. 2–5, 2012.
- [73] M. Yamaga, T. Ishikawa, M. Yoshida, T. Hasegawa, E. G. Villora, and K. Shimamura, “Polarization of optical spectra in transparent conductive oxide β-Ga₂O₃,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 8, no. 9, pp. 2621–2624, 2011.
- [74] Y. Usui, T. Oya, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, “Ce-doped Ga₂O₃ single crystalline semiconductor showing scintillation features,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 143, pp. 150–157, 2017.
- [75] S. W. S. McKeever, “On the analysis of complex thermoluminescence. Glow-curves: Resolution into individual peaks,” *Phys. Status Solidi*, vol. 62, no. 1, pp. 331–340, 1980.
- [76] W. Drozdowski *et al.*, “Semiconductor Scintillator Development: Pure and Doped β-Ga₂O₃,” *Opt. Mater. (Amst.)*, 2020.



Spis rysunków

Rys. 1.1. Uproszczony podział promieniowania elektromagnetycznego.	8
Rys. 1.2. Poglądowy schemat struktury pasmowej ciała stałego z uwzględnieniem poziomu Fermiego.	10
Rys. 1.3. Poglądowy schemat zjawiska Comptona.	13
Rys. 2.1. Uproszczony schemat rekombinacji Augera.	20
Rys. 3.1. Poglądowy schemat sekwencji kroków w metodzie Czochralskiego.	23
Rys. 3.2. Poglądowy schemat zawartości tygła w wertykalnej metodzie Bridgmana.	23
Rys. 3.3. Poglądowy schemat metody OFZ.	24
Rys. 4.1. Blokowy schemat układu do pomiarów widm DLTS.	28
Rys. 4.2. Poglądowy schemat pojemności z łącza w funkcji przyłożonego napięcia (a), schemat powstawania pików w pomiarach DLTS (b) [55].	29
Rys. 4.3. Schemat próbki z naniesionymi kontaktami omowymi.	30
Rys. 4.4. Schemat blokowy układu do pomiarów parametrów elektrycznych kryształów półprzewodnikowych z wykorzystaniem zjawiska Halla.	32
Rys. 4.5. Schemat blokowy układu do pomiarów widm wysokości impulsu.	33
Rys. 4.6. Przykładowe widmo wysokości impulsu dla kryształu $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AG:Pr}$ zmierzone w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.	34
Rys. 4.7. Schemat blokowy układu do pomiarów widm profili czasowych scyntylacji.	36
Rys. 4.8. Przykładowe widmo profilu czasowego scyntylacji dla kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zmierzone w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.	37
Rys. 4.9. Schemat blokowy układu do pomiarów widm radio- i termoluminescencji.	39
Rys. 4.10. Przykładowe widma radioluminescencji w funkcji temperatury dla kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ zmierzone w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.	40
Rys. 4.11. Przykładowa krzywa jarzenia dla kryształu $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Al,Ce}$ zmierzona w Katedrze Fizyki Stosowanej IF UMK.	42
Rys. 5.1. Charakterystyka pojemnościowo-napięciowa złącza Schottky'ego.	44
Rys. 5.2. Widma DLTS dla wybranych próbek.	45
Rys. 5.3. Widma DLTS w powiększeniu.	45
Rys. 5.4. Koncentracja swobodnych nośników (główny rysunek) oraz ich ruchliwość (inset).	48



- Rys. 5.5.** Przewodność próbek posortowana względem rosnącej koncentracji swobodnych nośników. 48
- Rys. 5.6.** Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C1 oraz S1 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 51
- Rys. 5.7.** Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C2 oraz S2 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 52
- Rys. 5.8.** Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C3 oraz S3 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 52
- Rys. 5.9.** Widma wysokości impulsu dla próbek U1, C4 oraz S4 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 53
- Rys. 5.10.** Widma wysokości impulsu dla próbek UA1, C1A oraz S1A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 54
- Rys. 5.11.** Widma wysokości impulsu dla próbek C2A oraz S2A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 55
- Rys. 5.12.** Widma wysokości impulsu dla próbek C3A oraz S3A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 55
- Rys. 5.13.** Widma wysokości impulsu dla próbek C4A oraz S4A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 56
- Rys. 5.14.** Wydajność scyntylacji w funkcji koncentracji swobodnych nośników. 57
- Rys. 5.15.** Wydajność scyntylacji dla próbek U_2^i w funkcji wysokości kryształu. 59
- Fig. 5.16.** Przykładowy wynik zastosowania metody rozplotu widma STP. 61
- Fig. 5.17.** Porównanie metod dopasowania profili czasowych scyntylacji dla niedomieszkowanej próbki tlenku galu (U1). 61
- Fig. 5.18.** Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C1 oraz S1 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 63
- Fig. 5.19.** Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C2 oraz S2 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 63
- Fig. 5.20.** Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C3 oraz S3 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 64
- Fig. 5.21.** Profile czasowe scyntylacji próbek U1, C4 oraz S4 przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 64
- Fig. 5.22.** Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C1A oraz S1A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV). 66



Fig. 5.23. Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C2A oraz S2A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).	66
Fig. 5.24. Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C3A oraz S3A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).	67
Fig. 5.25. Profile czasowe scyntylacji próbek U1A, C4A oraz S4A przy wzbudzeniu źródłem ^{137}Cs (662 keV).	67
Rys. 5.26. Średni czas zaniku scyntylacji w funkcji koncentracji swobodnych nośników.	69
Rys. 5.27. Poglądowy schemat modelu struktury pasmowej zaproponowany przez Shibatę.	70
Rys. 5.28. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki U1.	72
Rys. 5.29. Mapa spektralna dla próbki U1.	72
Rys. 5.30. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C1.	73
Rys. 5.31. Mapa spektralna dla próbki C1.	73
Rys. 5.32. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S1.	74
Rys. 5.33. Mapa spektralna dla próbki S1.	74
Rys. 5.34. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C2.	75
Rys. 5.35. Mapa spektralna dla próbki C2.	75
Rys. 5.36. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S2.	76
Rys. 5.37. Mapa spektralna dla próbki S2.	76
Rys. 5.38. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C3.	77
Rys. 5.39. Mapa spektralna dla próbki C3.	77
Rys. 5.40. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S3.	78
Rys. 5.41. Mapa spektralna dla próbki S3.	78
Rys. 5.42. Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C4.	79
Rys. 5.43. Mapa spektralna dla próbki C4.	79



- Rys. 5.44.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S4. 80
- Rys. 5.45.** Mapa spektralna dla próbki S4. 80
- Rys. 5.46.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki U1A. 82
- Rys. 5.47.** Mapa spektralna dla próbki U1A. 82
- Rys. 5.48.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C1A. 83
- Rys. 5.49.** Mapa spektralna dla próbki C1A. 83
- Rys. 5.50.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S1A. 84
- Rys. 5.51.** Mapa spektralna dla próbki S1A. 84
- Rys. 5.52.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C2A. 85
- Rys. 5.53.** Mapa spektralna dla próbki C2A. 85
- Rys. 5.54.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S2A. 86
- Rys. 5.55.** Mapa spektralna dla próbki S2A. 86
- Rys. 5.56.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C3A. 87
- Rys. 5.57.** Mapa spektralna dla próbki C3A. 87
- Rys. 5.58.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S3A. 88
- Rys. 5.59.** Mapa spektralna dla próbki S3A. 88
- Rys. 5.60.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki C4A. 89
- Rys. 5.61.** Mapa spektralna dla próbki C4A. 89
- Rys. 5.62.** Widma radioluminescencji dla trzech wybranych temperatur (lewa część rysunku) oraz wykres NTQ wraz z dopasowaniem (prawa część rysunku) dla próbki S4A. 90
- Rys. 5.63.** Mapa spektralna dla próbki S4A. 90
- Rys. 5.64.** Schemat struktury pasmowej kryształów tlenku galu bez domieszki krzemowej (a) oraz z domieszką krzemową (b). 92
- Rys. 5.65.** Widma radioluminescencji próbek U1, C1, S1 w temperaturze 10 K. 93



Rys. 5.66. Widma radioluminescencji próbek U1A, C1A, S1A w temperaturze 10 K.	94
Rys. 5.67. Krzywe jarzenia próbek U1 oraz U1A.	95
Rys. 5.68. Krzywe jarzenia próbek C1 oraz C1A.	96
Rys. 5.68. Krzywe jarzenia próbek C2 oraz C2A.	96
Rys. 5.70. Krzywe jarzenia próbek C3 oraz C3A.	97
Rys. 5.71. Krzywe jarzenia próbek C4 oraz C4A.	97
Rys. 5.72. Krzywe jarzenia próbek S2 oraz S2A.	98
Rys. 5.73. Prezentacja graficzna przykładowych wyników eksperymentu $T_{\text{stop}}-T_{\text{max}}$.	100
Rys. 5.74. Wyniki pomiaru $T_{\text{stop}}-T_{\text{max}}$ dla próbki U1.	101
Rys. 5.75. Wynik pomiaru $T_{\text{stop}}-T_{\text{max}}$ dla próbki U1A.	101
Rys. 5.76. Krzywe jarzenia próbek U1 oraz U1A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.	102
Rys. 5.77. Krzywe jarzenia próbek C1 oraz C1A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.	102
Rys. 5.78. Krzywe jarzenia próbek C2 oraz C2A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.	103
Rys. 5.79. Krzywe jarzenia próbek C3 oraz C3A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.	103
Rys. 5.80. Krzywe jarzenia próbek C4 oraz C4A wraz z dopasowaniem uwzględniającym dystrybucję pułapek.	104
Rys. 5.81. Model wyjaśniający różnice między krzywymi jarzenia kryształów tlenku galu: (a) półprzewodzących o niskiej koncentracji swobodnych nośników, (b) półprzewodzących o wysokiej koncentracji swobodnych nośników oraz (c) izolacyjnych.	107



Spis tabel

Tab. 1. Podstawowe własności elektryczne kryształów β -Ga ₂ O ₃ wyhodowanych metodą Czochralskiego.	26
Tab. 2. Podstawowe własności optyczne kryształów β -Ga ₂ O ₃ wyhodowanych metodą Czochralskiego.	26
Tab. 3. Podstawowe własności chemiczne kryształów β -Ga ₂ O ₃ wyhodowanych metodą Czochralskiego.	27
Tab. 4. Lista próbek wykorzystanych przy pomiarach DLTS.	43
Tab. 5. Parametry dopasowań charakterystyk pojemnościowo-napięciowych złącz Schottky'ego.	43
Tab. 6. Parametry pułapek w widmie DLTS.	46
Tab. 7. Lista próbek wykorzystana w pomiarach przy pomocy zjawiska Halla.	47
Tab. 8. Tabela zbiorcza wyników własności elektrycznych uzyskanych przy wykorzystaniu zjawiska Halla.	49
Tab. 9. Lista próbek z pierwszej serii kryształów.	50
Tab. 10. Lista próbek z drugiej serii kryształów.	51
Tab. 11. Parametry scyntylicyjne próbek z pierwszej serii kryształów.	53
Tab. 12. Parametry scyntylicyjne próbek z drugiej serii kryształów.	56
Tab. 13. Parametry scyntylicyjne próbek U ²ⁱ .	58
Tab. 14. Porównanie parametrów dopasowań widma STP dla wybranej próbki.	62
Tab. 15. Parametry dopasowań widm STP dla próbek z pierwszej serii kryształów.	65
Tab. 16. Parametry dopasowań widm STP dla próbek z drugiej serii kryształów.	68
Tab. 17. Parametry dopasowań krzywych NTQ dla próbek z pierwszej serii kryształów.	81
Tab. 18. Parametry dopasowań krzywych NTQ dla próbek z drugiej serii kryształów.	91
Tab. 19. Parametry dopasowań krzywych jarzenia dla próbek z obu serii kryształów.	94
Tab. 20. Parametry dopasowań krzywych jarzenia dla próbek z obu serii kryształów.	105