

# Nové granátové scintilátory pro detektory se superrychlou odezvou

Článek se zabývá studiem katodoluminiscence (CL) scintilátorů ve formě tenkých monokrystalických vrstev se strukturou granátu. Je zde sledován vliv různé koncentrace hořčíku na CL ve snaze zlepšit časové parametry scintilátoru pro detektory elektronů. Nejrychlejší ze studovaných scintilátorů se vyznačují dobou doznívání pouhých 4,2 ns a relativním dosvitem (intenzitou CL po 500 ns od ukončení excitace) 0,015 %.

**Klíčová slova:** katodoluminiscence, scintilátor, doznívání, epitaxní vrstva, kinetika katodoluminiscence

## 1. ÚVOD

V aplikacích využívajících scintilační detektory pro detekci elektronů (např. elektronová mikroskopie, inspekce elektronovým svazkem aj.) jsou kritickými parametry scintilátoru rychlé doznívání katodoluminiscence (CL) a velký dynamický rozsah.<sup>[1]</sup> V poslední době byly prezentovány nové cerem aktivované granáty, kde nejlepší z nich svým dozníváním CL sahaly k pouhým 28 ns a dosvit měly jen 0,01 % (intenzita CL po 1 μs od ukončení buzení). V multikomponentních granátech (LuGd)<sub>3</sub>(AlGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (LuGAGG:Ce) bylo dosaženo unikátního světelného výtěžku, který dosahoval přes 50 tisíc fotonů MeV<sup>-1</sup>, a výrazného potlačení dosvitu oproti Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (LuAG:Ce) bez přítomnosti Gd a Ga.<sup>[2]</sup> I přes tyto úspěchy však existují aplikace, pro které může být zejména doba doznívání ještě velmi dlouhá.

Další pozornost v poslední době přitáhly monokrystalické vrstvy pěstované epitaxi z kapalně fáze, jejichž velkou výhodou je mj. výrazně menší obsah nežádoucích růstových defektů, protože jsou pěstovány při teplotě asi o 1000 °C nižší než objemové monokrystaly klasicky pěstované Czochralského metodou.<sup>[3]</sup> Jako metoda ke studiu luminiscenčních vlastností tenkých vrstev byla zvolena CL, která má oproti fotoluminiscenci (PL) a radioluminiscenci (RL) mnoho výhod. Oproti PL dochází při CL k excitaci přes zakázaný

pás energií hostitelského krystalu, čímž CL umožňuje studovat mělké elektronové pasti nacházející se v blízkosti dna vodivostního pásu a také neobsazené stavy. Oproti rentgenovému záření v RL je v CL hloubka průniku elektronů velmi malá – pro elektronový svazek o energii 10 keV je veškerá energie absorbována do 1 μm granátu.<sup>[4]</sup> V neposlední řadě jsou rychlé elektrony nativní nástroj pro studium vlastností pro použití do detektoru elektronů.

Studiem vlivu hořčíkové příměsi v LuAG:Ce a LuGAGG:Ce monokrystalických vrstvách vypěstovaných epitaxi z kapalně fáze si tato práce klade za cíl zrychlit doznívání CL a potlačit nežádoucí dosvit. Cílem je tedy jednoduše najít nový perspektivní scintilátor do detektorů elektronů, které by díky zlepšení časových parametrů scintilátoru umožňovaly superrychlou odezvu.

## 2. STUDOVANÉ VZORKY A EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Pomocí epitaxe z kapalně fáze byly na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze vypěstovány tenké monokrystalické vrstvy LuAG:Ce0.7% a LuGAGG:Ce1% s různou koncentrací Mg. Vrstvy byly vypěstovány na nedopovaných substrátech LuAG, resp. GAGG, s krystalografickou orientací (111), resp. (100). Parametry vrstev jsou shrnuty v tab. 1. Původní suroviny

Tab. 1 Parametry LuAG:Ce,Mg (ILM) a LuGAGG:Ce,Mg (ILGM) multikomponentních monokrystalických vrstev vytvořených epitaxi z kapalně fáze

Označení vzorku	Tloušťka <sup>a)</sup> [μm]	x <sub>Mg</sub> <sup>b)</sup> [× 10 <sup>-5</sup> ]	Konc. Mg <sup>c)</sup> [ppm]	τ <sub>1</sub> /A <sub>1</sub> <sup>d)</sup> [ns]	τ <sub>2</sub> /A <sub>2</sub> <sup>d)</sup> [ns]	Dosvit <sup>e)</sup> [%]
ILM1	30,0	0	0	14/0,42	63/0,50	4,7
ILM4	22,0	210	700	13/0,37	56/0,57	2,7
ILM5	22,0	430	1500	7,7/0,19	40/0,73	0,97
ILM7	17,0	850	3000	8,2/0,43	41/0,56	0,17
ILM9	9,4	2000	7000	7,5/0,46	34/0,53	0,015
ILGM3	16,3	2 <sup>f)</sup>	7 <sup>f)</sup>	21/0,34	74/0,62	0,72
ILGM7	16,8	80	280	22/0,43	63/0,54	0,35
ILGM8	16,7	200	700	12/0,60	53/0,39	0,11
ILGM10	16,7	660	2200	6,6/0,63	32/0,37	0,054
ILGM11	11,9	1800	6000	4,2/0,93	20/0,072	0,13

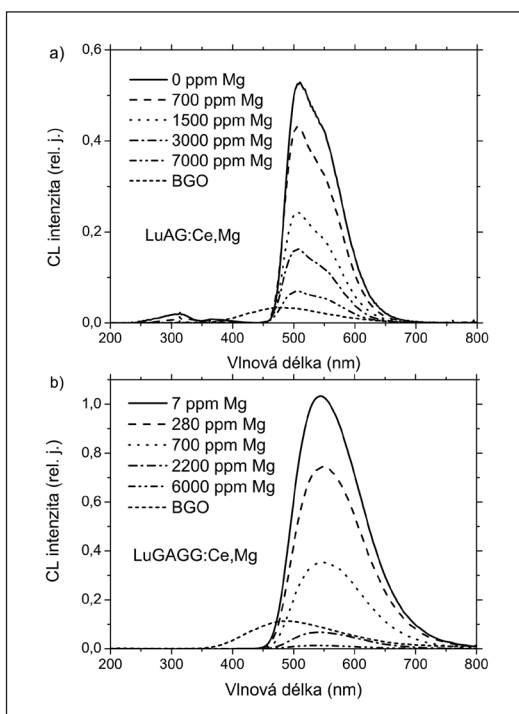
<sup>a)</sup>Tloušťka vrstvy; <sup>b)</sup>Koncentrace prvku – x značí stechiometrický koeficient ve vzorcích (Ce<sub>0,007</sub>Lu<sub>1-3-x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) (ILM) a (Ce<sub>0,01</sub>Lu<sub>0,25</sub>Gd<sub>0,74</sub>3-xMg<sub>x</sub>(Ga<sub>2,48</sub>Al<sub>2,52</sub>)O<sub>12</sub>) (ILGM) vrstev; <sup>c)</sup>Poměrný obsah hořčíku v dodekahedrál ní pozici; <sup>d)</sup>Regresní parametry získané z rovnice (1); <sup>e)</sup>Intenzita CL v čase 500 ns po ukončení buzení elektronovým svazkem; <sup>f)</sup>Náhodná nečistota pod rozlišením experimentu – vzorek lze považovat za bezhořčíkový.

měly čistotu 5N. Podrobnější technické informace o pěstování vrstev byly publikovány dříve.<sup>[5]</sup> Vrstvy byly pěstovány za pomoci taveniny BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaF<sub>2</sub>. Tloušťka vrstev byla v rozsahu (9,4–30) μm a teplota růstu (1030 ± 1) °C. Vzorky zahrnují také referenční monokrystal Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BGO) mající světelný výtěžek 8000 fotonů MeV<sup>-1</sup>. Vzorky byly magnetronovým naprašováním pokoveny vrstvou hliníku o tloušťce 50 nm pro zamezení nabíjení povrchu vzorku.

Pro studium katodoluminiscence (CL) bylo využito unikátní CL aparatury na našem pracovišti. Experimentální uspořádání bylo popsáno dříve.<sup>[6,7]</sup> Pro měření CL spekter byl vzorek kontinuálně buzen elektronovým svazkem o energii 10 keV a proudem 30 nA. Stopa svazku měla kruhový tvar o průměru 2 mm. Pro studium časově rozlišené CL byl vzorek pulzně buzen svazkem po dobu 50 ns s proudem 150 nA. Opakovací frekvence byla 1 kHz. Všechna měření byla prováděna při pokojové teplotě.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

CL spektra studovaných vzorků jsou na obr. 1. Na něm lze pozorovat charakteristický dublet s maximem kolem 520 nm. V obou sériích lze pozorovat pokles CL intenzity tohoto pásu při rostoucí koncentraci Mg. V případě LuAG:Ce,Mg vrstev sice klesá CL intenzita, ale i pro nejvyšší koncentraci Mg (7000 ppm, 1LM1) je pořád srovnatelná s CL intenzitou referenčního BGO, viz obr. 1a. V případě LuGAGG:Ce,Mg vrstev je situace odlišná a pro nejvyšší koncentraci Mg (6000 ppm, 1LGM11) CL prakticky vymizí. Dále lze pozorovat pro vzorek 1LM1 slabý emisní pás v oblasti (200 – 400) nm, který zmizí už při 1500 ppm Mg (1LM5) a v LuAGG:Ce,Mg vrstvách se nevyskytuje ani při nulovém obsahu Mg.



Obr. 1 Katodoluminiscenční (CL) emisní spektra monokrystalických epitaxních vrstev a) LuAG:Ce,Mg a b) LuGAGG:Ce,Mg. Spektra byla korigována na spektrální propustnost optické trasy a spektrální citlivost detektoru

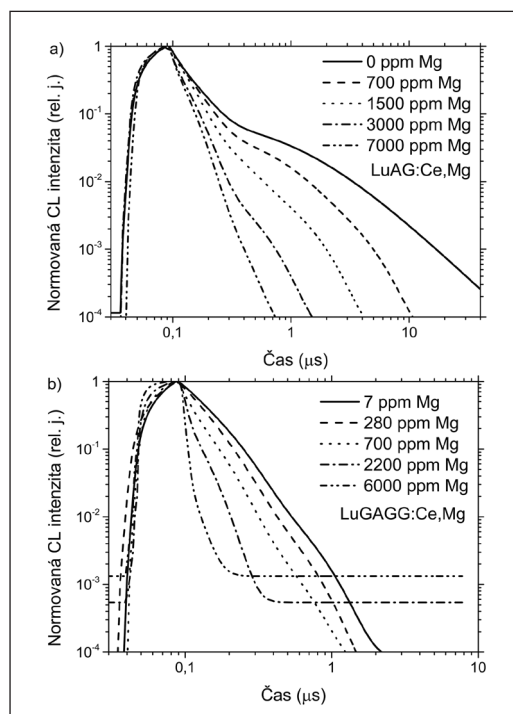
Emisní pás ve viditelné oblasti je způsoben přechodem 5d<sub>1</sub>–4f v iontu Ce<sup>3+</sup>. Oproti tomu pás v UV oblasti, který lze nalézt pouze u slabě dotovaných LuAG:Ce, je pravděpodobně způsoben růstovými defekty vytvářející mělké elektronové pasti. Záměna dvojmocného hořčíku za trojmocné ionty Al<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup> nebo Gd<sup>3+</sup> způsobí kvůli zachování nábojové neutrality změnu valence Ce<sup>3+</sup> na Ce<sup>4+</sup>. Tato centra jsou dlouhodobě stabilní a po uskutečněné

mezipásové excitaci může dojít okamžitě k záchytu elektronu, což je rozdíl oproti stabilnímu Ce<sup>3+</sup>, kdy se musí nejprve záchytem díry vytvořit nestabilní Ce<sup>4+</sup>. Stabilní centra Ce<sup>4+</sup> tedy soupeří s elektronovými pastmi o volný elektron ve vodivostním pásu, a to lépe než stabilní centra Ce<sup>3+</sup>. Tyto nežádoucí pasti pak mají menší vliv na CL a emisní pás v UV oblasti zmizí. Snižování CL intenzity charakteristické emise Ce<sup>3+</sup> při vyšší koncentraci Mg<sup>2+</sup> lze vysvětlit vytvořením jistých nezářivých cest, které vznikají v důsledku Mg příměsi. Povaha cest zatím není přesně zdokumentována, diskutuje se ale o interakci Ce iontu s kyslíkovými vakancemi nebo O<sup>-</sup> centry,<sup>[8]</sup> jelikož Ce<sup>4+</sup> nemusí být jediná možnost nábojové kompenzace.

Výsledky studia časově rozlišené CL jsou ukázány na obr. 2. Křivky symbolizují konvoluci funkce přístrojové odezvy s excitačním pulzem a fyzikálním modelem, který je reprezentován regresní funkcí ve tvaru

$$I(t) = I_0 + \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

kde I<sub>0</sub> reprezentuje míru elektronického šumu, A<sub>i</sub> značí relativní amplitudu i-té exponenciální složky s dobou doznívání τ<sub>i</sub>. V případě 1LM1 – 1LM5 je i = 4, pro 1LGM10 – 1LGM11 postačuje i = 2, pro ostatní vzorky je i = 3. Parametry týkající se nejrychlejších exponenciál, aplikačně nejdůležitějších, jsou shrnuty v tab. 1. Naměřená data nejsou pro přehlednost ukázána.



Obr. 2 Náběh a doznívání katodoluminiscence (CL) monokrystalických epitaxních vrstev a) LuAG:Ce,Mg a b) LuGAGG:Ce,Mg

Postupné potlačování dosvitu (tj. intenzity CL v čase 500 ns po ukončení buzení elektronovým svazkem) z hodnoty 4,7 % na 0,015 % je možno pro vrstvy LuAG:Ce,Mg pozorovat v tab. 1 a na obr. 2a. Pro vzorek 1LM1 (bez hořčíku) je možno kolem 400 ns vidět zlom, kdy převažují pomalé složky. Tento zlom zmizí až při koncentraci nad 1500 ppm Mg a pro silně dopovaný 1LM9 (7000 ppm Mg) je již dosvit potlačen a doznívání je tvořeno prakticky jen prvními dvěma rychlými složkami. To je možno také ověřit součtem amplitud A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> = 0,99 pro 1LM7 (3000 ppm Mg) a 1LM9 (7000 ppm Mg).

Pomalé složky v doznívání CL jsou způsobeny zpožděnou rekombinací na Ce<sup>3+</sup> v důsledku záchytu elektronu v elektronových pastech. Jak již bylo zmíněno dříve, Mg dotace ve výsledku snižuje vliv pastí na CL, čímž se snižuje i intenzita pomalých složek.

Pro vrstvy LuGAGG:Ce,Mg je situace malinko odlišná. Dosvit je totiž silně potlačen již pro vzorek 1LGM3 (7 ppm Mg), jak je možno vidět v tab. 1, či v součtu amplitud  $A_1 + A_2 = 0,96$  a na obr. 2b. K malému zlepšení sice dochází, ale pro silně dopované vzorky 1LGM10 (2200 ppm Mg) a 1LGM11 (6000 ppm Mg) je hodnota dosvitu tvořena prakticky jen šumem, tj. parametrem  $I_0$  v rovnici (1).

Důvod silně potlačeného dosvitu již při 1LGM3 (7 ppm Mg) je přítomnost  $Gd^{3+}$  a zejména  $Ga^{3+}$  v hostitelském krystalu. Tato strategie potlačení vlivu pastí se často označuje jako „band-gap engineering“.<sup>[9]</sup> Využívá toho, že ionty  $Ga^{3+}$  v granátové struktuře snižují dno vodivostního pásu, čímž do tohoto pásu vnoří hladiny mělkých elektronových pastí, zodpovědných za nežádoucí dosvit. Tím se pak snižuje pravděpodobnost záchytu elektronu na těchto pastech, tudíž i jejich vliv na CL. Jelikož se 5d hladiny  $Ce^{3+}$  také přiblíží dnu vodivostního pásu, může dojít k nežádoucímu uvolnění právě zachyceného elektronu z  $Ce^{3+}$  vlivem termální ionizace. Tento problém řeší dotace pomocí  $Gd^{3+}$ , která v důsledku zesílení krystalového pole snižuje 5d hladiny iontu  $Ce^{3+}$ , čímž tak oddaluje počátek termální ionizace k vyšším teplotám. Při současné dotaci pomocí  $Ga^{3+}$  a  $Gd^{3+}$  je tak vliv pastí potlačený za současného setravní emise 5d<sub>1-4f</sub> v iontu  $Ce^{3+}$ .

Obecně zrychlování doznívání CL je možné pozorovat na obr. 2 a v tab. 1, a to jak u série LuAG:Ce,Mg, tak u LuGAGG:Ce,Mg. U série LuAG:Ce,Mg tak s rostoucí koncentrací Mg klesá doba doznívání  $\tau_1$  až na 7,5 ns pro 1LM9 (7000 ppm Mg), u série LuGAGG:Ce,Mg dokonce až na 4,2 ns pro 1LGM11 (6000 ppm Mg), přičemž v 1LGM11 má exponenciála s dobou doznívání 4,2 ns drtivou převahu oproti druhé složce kvůli její relativní intenzitě 0,93, viz tab. 1.

Efekt zkracování dob doznívání  $\tau$  je pravděpodobně způsoben nezářivou rekombinací v centrech vytvořených v důsledku nábojové kompenzace kvůli přítomnosti  $Mg^{2+}$ , jak bylo popsáno výše. Tento efekt přetrvává i pro vyšší koncentrace Mg a je v souladu se snižující se intenzitou CL v obr. 1 a s narůstající mírou šumu v obr. 2.

V porovnání se vzorkem 1LM1 je doznívání CL vzorku 1LGM3 pomalejší, viz  $\tau_1$  a  $\tau_2$  v tab. 1. Tyto komponenty jsou přisuzovány emisi na  $Ce^{3+}$  bez předchozích záchytů v pastech. Pomalejší doznívání bylo dříve v podobných strukturách vysvětleno migrací energie v  $Gd^{3+}$  pod mířší s následnou emisí na  $Ce^{3+}$ .<sup>[10]</sup>

Se zrychlováním doznívání CL ubývá počet exponenciálních složek nutných pro jeho popis. Při ubývání složek se však může stát, že parametry zbývajících exponenciál mohou být odlišné, než by napovídala trend. To je dozajista situace u vzorku 1LM7 (tříexponenciální regrese), jehož doby doznívání CL by měly být kratší než  $\tau_1$  předchozího vzorku (1LM5, čtyřexponenciální regrese), avšak jsou s nimi srovnatelné, ačkoliv u obr. 2 je zrychlení doznívání CL mezi těmito vzorky očividné. Tuto teorii potvrzuje také relativní intenzita nejrychlejší složky  $A_1$ , která je u vzorku 1LM7 více než dvojnásobná oproti vzorku 1LM5. U vzorků 1LGM10 a 1LGM11 může být snížený počet exponenciál také způsoben tím, že další složky mohly zaniknout v narůstajícím šumu kvůli nízké intenzitě CL.

Jako jeden z efektů dotace Mg zmiňují předchozí publikace v podobných strukturách také výrazné zkrácení doby náběhu až na desítky ps.<sup>[11, 12]</sup> Kvalitativně lze tento efekt pozorovat zejména na obr. 2b. Kvantitativní studie nebyla provedena, jelikož doba excitace nemohla být kratší než 50 ns, což je až příliš na nějakou přesnější studii. Zkrácení doby náběhu souvisí s narůstající koncentrací stabilních center  $Ce^{4+}$ , jež nejsou limitována záchytem díry, který by u stabilních center  $Ce^{3+}$  nutně předcházel záchytu elektronu. To prakticky zkracuje dobu potřebnou k vytvoření excitovaného centra  $Ce^{3+}$ , což snižuje dobu náběhu.

## 4. ZÁVĚR

V tomto článku byly studovány katodoluminiscenční (CL) vlastnosti monokrystalických vrstev LuAG:Ce,Mg a LuGAGG:Ce,Mg vytvořených epitaxi z kapalně fáze. Bylo ukázáno, že zavedením iontů  $Mg^{2+}$  do granátové struktury vrstvy dochází na jednu stranu k částečnému úbytku CL intenzity, na druhou stranu však k výraznému zlepšení časových parametrů materiálu. Dochází k potlačení dosvitu (intenzity CL po 500 ns od ukončení buzení) z 4,7 % až na 0,015 %. Ke zkracování náběhu se zkracuje také doba doznívání CL, pro nejvyšší obsah Mg až na hodnotu 4,2 ns. Tato měření velmi dobře korelují s dřívějšími měřeními s excitací pomocí rentgenového záření nebo částic alfa.<sup>[13, 14]</sup> Ačkoliv je úbytek CL intenzity nežádoucí pro případnou aplikaci, epitaxní vrstvy LuAG:Ce,Mg a LuGAGG:Ce,Mg jsou díky svým unikátním časovým vlastnostem a nízkou intenzitou dosvitu perspektivní scintilátory do detektorů pro přístroje pracující s elektronovým svazkem (např. rychlé rastrování v SEM), kde je superrychlá odezva detektoru kritická a část světelného výtěžku postradatelná.

## Poděkování

Práce na tomto projektu byla finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt LO1212). Autoři děkují také doc. Miroslavu Kučerovi z Univerzity Karlovy za zapůjčení vzorků.

## Literatura

- [1] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer **2017**.
- [2] P. Schauer, O. Lalinsky, M. Kucera, Z. Lucenicova, M. Hanus, *Opt. Mater.* **2017**, 72, 359.
- [3] M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Vedda, Y. Zorenko, K. Nejezchleb, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* **2005**, 242, R119.
- [4] P. Schauer, J. Bok, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atom* **2013**, 308, 68.
- [5] M. Kucera, K. Nitsch, M. Kubova, N. Solovieva, M. Nikl, J. A. Mares, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2008**, 55, 1201.
- [6] J. Bok, P. Schauer, *Meas. Sci. Technol.* **2014**, 25, 7.
- [7] O. Lalinsky, P. Schauer, *Jemná mechanika a optika* **2017**, 10, 248.
- [8] S. P. Liu, X. Q. Feng, Z. W. Zhou, M. Nikl, Y. Shi, Y. B. Pan, *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **2014**, 8, 105.
- [9] M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B. P. Uberuaga, D. A. Andersson, K. J. McClellan, C. R. Stanek, *Physical Review B* **2011**, 84, 4.
- [10] M. Nikl, A. Yoshikawa, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 463.
- [11] M. T. Lucchini, V. Babin, P. Bohacek, S. Gundacker, K. Kamada, M. Nikl, A. Petrosyan, A. Yoshikawa, E. Auffray, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.* **2016**, 816, 176.
- [12] V. Babin, P. Bohacek, L. Grigorjeva, M. Kucera, M. Nikl, S. Zazubovich, A. Zolotarjovs, *Opt. Mater.* **2017**, 66, 48.
- [13] P. Prusa, M. Kucera, V. Babin, P. Bruza, D. Panek, A. Beitlerova, J. A. Mares, M. Hanus, Z. Lucenicova, M. Nikl, T. Parkman, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 9.
- [14] P. Prusa, M. Kucera, V. Babin, P. Bruza, T. Parkman, D. Panek, A. Beitlerova, J. A. Mares, M. Hanus, Z. Lucenicova, M. Pokorny, M. Nikl, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 4998.

Mgr. Ondřej Lalinský; RNDr. Petr Schauer, CSc.; Ústav přístrojové techniky AV ČR, v. v. i., Královopolská 147, 612 64 Brno; tel. +420 541 514 324; e-mail: xodr@isibrno.cz

*Jedná se o vědecký článek.*