

УДК 535.37

А. С. Пушак, Я. С. Пушак

Українська академія друкарства

В. В. Вістовський, Т. М. Демків, А. С. Волошиновський

Львівський національний університет ім. Івана Франка

С. В. Мягкота

Львівський національний аграрний університет

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СИСТЕМИ CsI-BaCl₂-Eu

Для системи CsI-BaCl₂(1%)-EuCl₃(0,02%) показується можливість утворення мікрокристалів BaCl₂-Eu, вкраплених у матрицю CsI. Досліджуються спектрально-люмінесцентні властивості кристалів CsI-Eu(0,1%), BaCl₂-Eu(0,1%) та CsI-BaCl₂(1%)-EuCl₃(0,02%) за умов збудження квантами синхротронного випромінювання.

Люмінесценція, мікрокристал, сцинтилятор

Монокристали галоїдів лужноземельних металів типу MeX₂, (Me=Ca, Sr, Ba; X=Cl, Br, I), активованих іонами рідкісноземельних елементів, характеризуються високими сцинтиляційними параметрами (сцинтиляційний вихід більше 60000 фотонів/MeВ). Особливо в цьому випадку лідером є кристал CaI₂, який характеризується втричі більшою ефективністю реєстрації іонізаційного випромінювання, ніж NaI-Tl [1–4]. Однак досить сильна гігроскопічність цих кристалів перешкоджає їх детальному дослідженню і практичному застосуванню.

Використання кристалів MeX₂-Eu як нано- чи мікрокристалів, вкраплених у діелектричну матрицю, що запобігає впливу атмосферної вологи, дає можливість проводити дослідження люмінесцентних і сцинтиляційних властивостей цих сполук у звичайних умовах без використання спеціальних боксів з інертним середовищем. Діелектричною матрицею для отримання кристалічних систем на основі вкраплених мікрокристалів MeX₂-Eu зручно вибрати лужногалоїдні кристали.

На сьогодні також становить інтерес поліпшення та модифікація люмінесцентних і сцинтиляційних властивостей традиційних сцинтиляторів, зокрема кристала CsI. Встановлення факту утворення мікрокристалів на основі іонів лужно-земельних елементів типу MeI₂ (Me=Ca, Sr, Ba) в матриці CsI дало би можливість модифікувати люмінесцентні та сцинтиляційні властивості кристала CsI та суттєво збільшити його механічну міцність [5].

Метою цього дослідження є виявлення можливості утворення активованих барійвмісних мікрокристалів, вкраплених у матриці CsI та встановлення

механізму трансформації і міграції високоенергетичних збуджень у кристалічній системі CsI-BaCl_2 (1 мол.%)– EuCl_3 (0,02 мол.%).

Кристали CsI-BaCl_2 (1 мол.%)– EuCl_3 (0,02 мол.%), CsI-EuCl_3 (0,02 мол.%), та $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$ (0,1 мол.%) були вирощені методом Стокбаргера. Після синтезу кристали $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$ відпалювалися за температури 200°C протягом 100 год для стимулювання процесів агрегування.

Вимірювання спектрально-люмінесцентних параметрів кристалів $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$, $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$ та CsI-Eu проводилися, використовуючи обладнання станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB, (DESY, Гамбург). Спектри люмінесценції вимірювалися в діапазоні 350–550 нм з розділенням 1 нм, застосовуючи вторинний монохроматор-спектрограф ARC «Spectra Pro 308» з фокусною віддаллю 30 см, обладнаний CCD детектором та фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P. Спектри збудження люмінесценції вимірювалися за допомогою первинного 2 м монохроматора з роздільною здатністю 4,0 Å в діапазоні 3–12 еВ.

Дослідження мікроструктури кристалічних зразків $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$ виконані на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A. Мікрофотографії отримані в режимі реєстрації катодолюмінесценції.

Дані скануючої електронної мікроскопії. На поверхні сколу кристала $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$ (рис. 1) в режимі катодолюмінесценції спостерігаються мікрочастинки розміром 1–10 мкм.

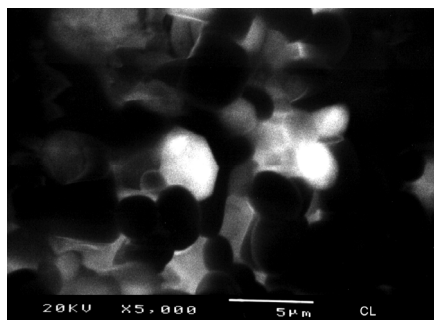


Рис. 1. Мікрофотографія сколу кристала $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$ отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A у режимі реєстрації катодолюмінесценції

Електрон-зондовим аналізом встановлено, що темні області на поверхні сколу за хімічним складом відповідають сполуці CsI , світлі області містять іони барію та хлору у концентраційному співвідношенні 1:2, що вказує на відповідність мікроагрегатів мікрокристам BaCl_2 . Так, можна стверджувати, що світлі області це мікрокристали BaCl_2 , активовані іонами європію, а саме свічення відповідає випромінюванню іонів європію.

Люмінесценція кристалічної системи $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$. Докладнішу інформацію про розподіл іонів європію у кристалічній системі $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$

подають люмінесцентні дослідження. Максимум смуги випромінювання європейських центрів у свіжовирощеному кристалі $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$ припадає на 407 нм (рис. 2, а; крива 1).

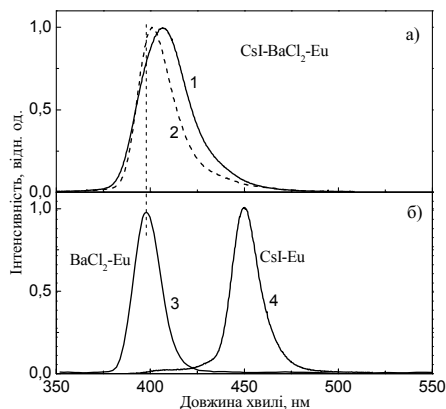


Рис. 2. Спектри люмінесценції кристалів:

- а) $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$, $\lambda_{36} = 315$ нм (невідпалений — крива 1, відпалений — крива 2);
 б) $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$ та CsI-Eu (криві 3 і 4 відповідно, $\lambda_{36} = 335$ нм), $T = 10$ К

Для відпалених зразків максимум смуги випромінювання припадає на 401 нм (рис. 2, а; крива 2), що дуже добре узгоджується зі спектральним положенням смуги випромінювання європейських центрів у матриці BaCl_2 (рис. 2, б; крива 3).

Незначна різниця між положенням максимумів смуг люмінесценції європейських центрів у відпаленому і невідпаленому зразках може пояснюватися наявністю розмірного ефекту, тобто в кристалічній системі можуть бути як мікрокристали, так і преципітати різного розміру, а також розміщення іонів Європію на поверхні мікрокристалів. У випадку малих преципітатів іони Європію знаходяться в середовищі, яке ще не відповідає кристалічній структурі матриці BaCl_2 . Іони Європію, які є на поверхні мікрокристалів також перебувають у середовищі, яке не відповідає ні матриці BaCl_2 ні матриці CsI . У цьому випадку максимум смуги випромінювання Європію зсувається в довгохвильову область спектра. Додатковий відпал кристалічної системи $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$ приводить до збільшення розмірів мікрровключень, а також сприяє входженню Європію в мікрокристали. У цьому разі мікрровключення мають структуру аналогічну до монокристала $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$.

Отже, показано можливість утворення мікрокристалів BaCl_2 активованих іонами Європію, у вигляді кристалічної фази розміром 1–10 мкм у матриці CsI . Утворення мікрокристалів підтверджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та люмінесцентної спектроскопії. Люмінесцентні характеристики мікрокристалів $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$ в матриці CsI є подібними до характеристик їх об'ємних аналогів.

1. Cherepy N. J. Strontium and Barium Iodide High Light Yield Scintillators / N. J. Cherepy, G. Hull, A. D. Droshoff et al. // Appl. Phys. Lett. — 2008. — V. 92. — P. 083508. 2. Cherepy N. J. Scintillators With Potential to Supersede Lanthanum Bromide / N. J. Cherepy, S. A. Payne, S. J. Asztalos et al. // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2009. — V. 56. — P. 873–880. 3. Globus M. Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. Institute for Single Crystals / M. Globus, B. Grinov, J. K. Kim — X., 2005. 4. Loeff van E. V. Crystal Growth and Scintillation Properties of Strontium Iodide Scintillators / E. V. van Loeff, C. M. Wilson, N. J. Cherepy et al. // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2009. — V. 56. — P. 869–872. 5. Urusovskaya A. A. Influence of Impurities on the Mechanical Properties of CsI Crystals / A. A. Urusovskaya, N. L. Sizova, I. A. Rachkov et al. // Phys. Stat. Sol. (a). — 1977. — V. 41. — P. 443–450.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ CsI-BaCl₂-Eu

Для системы CsI-BaCl₂(1%)-EuCl₃(0.02%) показано возможность формирования микрокристаллов BaCl₂-Eu диспергированных в матрице CsI. Исследуется спектрально-люминесцентные свойства кристаллов CsI-Eu(0,1%), BaCl₂-Eu(0,1%) и CsI-BaCl₂(1%)-EuCl₃(0,02%) при возбуждении квантами синхротронного излучения.

LUMINESCENCE OF CsI-BaCl₂-Eu CRYSTALLINE SYSTEM

The formation of the BaCl₂-Eu microcrystals embedded in CsI host has been demonstrated for CsI-BaCl₂(1 mol.%) - EuCl₃(0,02 mol.%) composition. The spectral-luminescent properties of CsI-Eu(0,1 mol.%), BaCl₂-Eu(0,1 mol.%) and CsI-BaCl₂(1 mol.%) - EuCl₃(0,02 mol.%) crystals have been studied upon the synchrotron radiation.

Стаття надійшла 06.11.2014

УДК 548.0:535

О. В. Семотюк

Українська академія друкарства

І. В. Карпа, С. А. Свелеба, І. М. Катеринчук

Львівський національний університет ім. Івана Франка

МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ НЕОДНОРІДНИХ СТАНІВ У ТОНКОШАРОВИХ КРИСТАЛАХ З НЕСПІВМІРНОЮ НАДСТРУКТУРОЮ

Проводиться чисельне моделювання змін параметра порядку в неспівмірній фазі сегнетоелектричних кристалів залежно від товщини зразка. Показується вплив параметра анізотропної взаємодії на порушення просторової періодичності надструктури.

Мікрокристали, тонкошарові кристали, неспівмірна надструктура

Сегнетоелектричні кристали групи A₂BX₄ уже широко застосовуються як сенсори температури, тиску, механічних напружень у ряді пристроїв промисловості. Досліджувані у праці кристали [N(CH₃)₄]₂CuCl₄ мають складну