

**ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МІКРОКРИСТАЛІВ SrCl₂-Eu,
ВКРАПЛЕНИХ В МАТРИЦІ NaCl**

Для системи NaCl-SrCl₂(1%)-EuCl₃(0.02%) показано можливість утворення мікрокристалів SrCl₂-Eu вкраплених в матрицю NaCl. Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості кристалів NaCl-Eu(0.1%), SrCl₂-Eu(0.1%) та NaCl-SrCl₂(1%)-EuCl₃(0.02%) за умов збудження квантами синхротронного випромінювання та рентгенівськими квантами.

The formation of the SrCl₂-Eu microcrystals embedded in NaCl host has been demonstrated for NaCl-SrCl₂(1 mol. %)-EuCl₃(0.02 mol. %) composition. The spectral-luminescent properties of NaCl-Eu(0.1 mol. %), SrCl₂-Eu(0.1 mol. %) and NaCl-SrCl₂(1 mol. %)-EuCl₃(0.02 mol. %) crystals have been studied upon the synchrotron and X-ray excitation.

1. ВСТУП

Останнім часом значну увагу приділяють монокристам галоїдів лужноземельних металів типу MeX₂, (Me=Ca, Sr, Ba; X=Cl, I), активованих іонами рідкісноземельних елементів вбачаючи в них перспективу створення ефективних сцинтиляційних матеріалів [1, 2, 3]. У деяких з цих кристалів, активованих іонами європію, виявлено більший світловихід, ніж у добре відомих сцинтиляторів таких як CsI-Tl, NaI-Tl, CsI-Na [4]. Наприклад, серед галоїдів стронцію високим світловиходом володіють кристали SrCl₂-Eu та SrI₂-Eu, світловихід останнього перевищує 100000 фотонів/МеВ. Тому вивчення люмінесцентних і сцинтиляційних властивостей галоїдів стронцію представляє інтерес з точки зору розробки високоефективних сцинтиляторів на їх основі. Однак досить сильна гігроскопічність цих кристалів перешкоджає їх детальному дослідженню і практичному застосуванню. Цей недолік можна усунути, досліджуючи мікрокристали MeX₂-Eu, (Me=Ca, Sr, Ba; X=Cl, I) вкраплені в діелектричну матрицю. Можливості агрегування іонів Me²⁺ із виникненням кристалічних фаз у матриці NaCl вивчались в роботах [5, 6, 7, 8] при малих концентраціях домішкових іонів Ca²⁺ Sr²⁺ (близько 860 ppm). В якості люмінесцентного зонда утворення кристалічних преципітатів MeCl₂ використовувались домішкові іони Eu²⁺. З

²⁷Українська академія друкарства

²Львівський національний університет ім. Івана Франка

³Львівський національний аграрний університет

допомогою люмінесцентних досліджень було виявлено утворення кристалічних преципітатів різного розміру та встановлено високу ефективність входження в них іонів європію.

Дослідження SrCl₂-Eu у вигляді кристалічної фази вкрапленої у матрицю NaCl значно спрощує методику отримання гігроскопічних зразків. Для сприяння фазоутворення нами використовувались значні концентрації домішкових іонів Sr²⁺ (1 мол.%), при яких очікується утворення домішкових фаз розміром порядку декількох мікрон. Мікронні розміри фаз також забезпечують досягнення високих інтенсивностей свічення такої кристалічної системи.

Метою цієї роботи було синтез мікрокристалів SrCl₂-Eu вкраплених у матрицю NaCl та вивчення їх люмінесцентних властивостей, при збудженні в області внутріцентрального поглинання іонів Eu²⁺ та в області зона-зонних переходів матриць.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кристали NaCl-SrCl₂(1 мол.%)-EuCl₃(0.02 мол.%), NaCl-Eu (0.1 мол.%) та SrCl₂-Eu (0.1 мол.%) були вирощені у вакуумованих кварцових ампулах методом Стокбаргера. Після синтезу кристали NaCl-SrCl₂-Eu відпалювались при температурі 200°C на протязі 100 год для стимулювання процесів агрегування.

Вимірювання спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції, кристалів NaCl-SrCl₂-Eu, SrCl₂-Eu та NaCl-Eu були проведені, використовуючи обладнання станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB, (DESY, Гамбург) [9]. Температурний діапазон вимірювання (10 і 295 К) забезпечувався за допомогою гелієвого криостата. Спектри люмінесценції вимірювались в діапазоні 350-550 нм з розділенням 1 нм, використовуючи вторинний монохроматор-спектрограф ARC "Spectra Pro 308" з фокусною віддаллю 30 см, обладнаний CCD детектором та фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P. Спектри збудження люмінесценції вимірювались з допомогою первинного 2 м монохроматора з роздільною здатністю 4.0 Å в діапазоні 3-12 еВ. Спектри збудження люмінесценції коректувались на інтенсивність потоку падаючих квантів.

Спектри рентгенолюмінесценції вимірювались при збудженні квантами з енергією порядку 40 кеВ. Кінетика загасання люмінесценції реєструвалася методом статистичного ліку одиночних квантів у часовому вікні 10 мкс.

Дослідження мікроструктури кристалічних зразків NaCl-SrCl₂-Eu виконані на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A. Мікрофотографії отримані в режимі реєстрації катодолумінесценції.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Скануюча електрона мікроскопія

В режимі реєстрації катодолумінесценції на поверхні сколу кристалічної системи $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ спостерігаються світлі області розміром в межах від одного до десяти мікрон (рис. 1). Енерго-дисперсійний аналіз показав, що світлі області містять іони стронцію і хлору у співвідношенні 1:2. Звідси можна зробити припущення, що ці області це мікрокристали SrCl_2 . Як відомо, що за кімнатної температури власне свічення кристала NaCl є практично погашене, тому основний вклад у катодолумінесценцію даватиме свічення домішкових центрів європію кристалічної системи $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$. Цей факт може свідчити про те, що домішкові іони європію в системі $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ є локалізовані в межах мікровключень, тобто дана кристалічна система складається із мікрокристалів $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ диспергованих у матриці NaCl . За межами мікровключень домішкових іонів стронцію не виявлено, що свідчить високу ефективність агрегування стронцію з утворенням вкраплених мікрокристалів SrCl_2 .

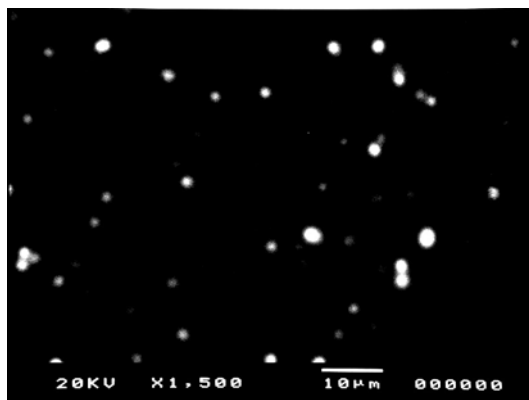


Рис. 1. Мікрофотографія сколу кристала $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ отримана з допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A у режимі реєстрації катодолумінесценції за кімнатної температури

3.2 Люмінесценція кристалічної системи $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$

Смуга люмінесценції європейських центрів у кристалі $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-EuCl}_3$ розміщена в області 404 нм. Спектральне положення цієї смуги ідентичне зі смугою люмінесценції кристала $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ (рис. 2, криві 1 і 2 відповідно) [10, 11]. Це поряд з даними скануючої електронної мікроскопії дає змогу стверджувати, що у кристалічній системі $\text{NaCl-SrCl}_2(1 \text{ мол.}\%)\text{-EuCl}_3(0,02 \text{ мол.}\%)$ утворюються мікрокристали SrCl_2 .

Eu, дисперговані у кристалічній матриці NaCl. Відсутність в спектрах люмінесценції системи NaCl-SrCl₂-Eu смуги 428 нм, характерної для свічення європейських центрів в матриці NaCl (рис. 2 крива 3) за фотозбудження, вказує на те, що переважна більшість іонів європію входять в мікрокристали SrCl₂.

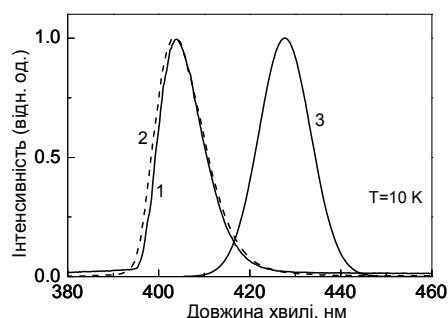


Рис. 2. Спектри люмінесценції кристалів NaCl-SrCl₂-Eu (крива 1), SrCl₂-Eu (крива 2) та NaCl-Eu (крива 3) за умов збудження квантами синхротронного випромінювання із довжиною хвилі 333 нм, T=10 K

Збудження люмінесценції європейських центрів системи NaCl-SrCl₂-Eu в області прозорості матриць NaCl та SrCl₂ характеризується двома широкими смугами при 3.7 і 4.8 eV, які відповідають поглинальним 4f→5d переходам в іонах європію. Ці смуги за спектральним положенням і структурою співпадають зі смугами збудження європейських центрів монокристала SrCl₂-Eu (рис. 3 б). Слід зазначити також, що електронно-коливна структура даних смуг збудження люмінесценції є ідентична для моно- та мікрокристалів SrCl₂-Eu [12]. Цей факт також є підтвердженням того, що в матриці NaCl утворюються мікрокристали SrCl₂-Eu зі спектрально-люмінесцентними параметрами ідентичними до монокристала SrCl₂-Eu.

Свічення іонів європію в кристалі NaCl-SrCl₂-Eu при збудженні квантами в області фундаментального поглинання кристала NaCl ($E_{\text{exc}} > 7.5 \text{ eV}$), спостерігається переважно за низьких температур (рис.3 а криві 1 і 2). Структура спектра збудження люмінесценції європейських центрів в цій області співпадає зі структурою спектра збудження смуги люмінесценції автолокалізованих екситонів кристала NaCl [13]. Такі особливості спектрів збудження європейської люмінесценції системи NaCl-SrCl₂-Eu в області $E_{\text{exc}} > 7.5 \text{ eV}$ можна пояснити, якщо припустити, що енергія збудження передається лише за рахунок випромінювального переносу від автолокалізованих екситонів (АЛЕ) до європейських центрів, тобто перенос енергії до центрів свічення за раху-

нок міграції електрон-діркових пар відсутній. Дане твердження ґрунтується також на результатах попередніх досліджень люмінесценції вкраплених мікро- та нанокристалів, зокрема, для нанокристалів CsPbCl_3 і мікрокристалів $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{-Ce}$ вкраплених у матрицях CsCl і KCl [14, 15]. Для кристалічної системи $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$, свічення іонів Європію при низьких температурах при збудженні в області фундаментального поглинання матриці NaCl з'являється лише внаслідок перепоглинання смуг випромінювання автолокалізованих екситонів кристала NaCl $\lambda_{em} = 230$ нм та $\lambda_{em} = 370$ нм, які перекриваються із смугами внутріцентрального поглинання іонів Європію (206–412 нм).

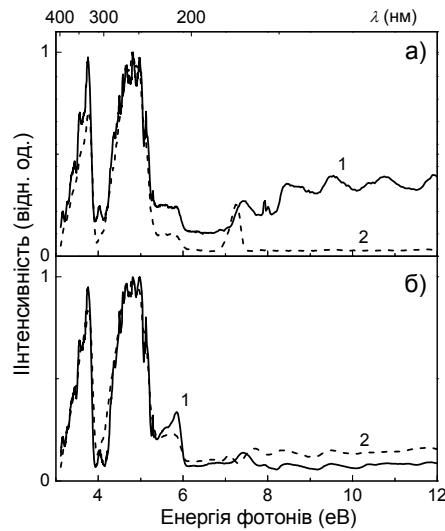


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції європійових центрів в кристалах (а) – $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ ($\lambda_{em}=404$ нм); (б) – $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ ($\lambda_{em}=404$ нм), $T=10$ К (криві 1) та $T=295$ К (криві 2)

3.3 Кінетика загасання люмінесценції

Кінетика загасання європійових центрів в мікрокристалах $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ вкраплених у матриці NaCl характеризується постійною загасання 460 нс при $T=295$ К, (рис. 4 а крива 1). Ця постійна загасання є меншою, в порівнянні, зі сталою загасання європійових центрів в монокристалі $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ (670 нс, $T=295$ К, рис. 4 а, крива 2). Можна припустити, що така відмінність часу загасання випромінювання європійових центрів є наслідком їх різної концентрації у досліджуваних нами мікрокристалах та об'ємному кристалі. Відомо, що при зростанні концентрації

домішкових європійових центрів час загасання люмінесценції у кристалах $\text{SrX}_2\text{-Eu}$ ($\text{X}=\text{Cl, I}$) суттєво зростає [10, 16].

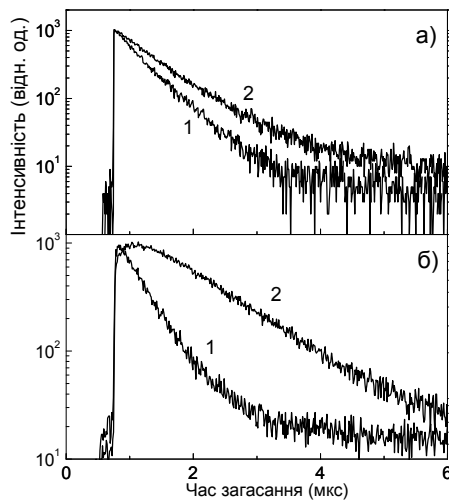


Рис. 4. Криві кінетики загасання смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max}}=404$ нм кристалів $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ (криві 1) і $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ (криві 2) при збудженні (а) світлом з $\lambda_{\text{exc}}=390$ нм; (б) – рентгенівськими квантами з енергією 40 кеВ. $T=295$ К

На рис. 4б представлено кінетики загасання європійової люмінесценції при збудженні рентгенівськими квантами для $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ (крива 1) та монокристала $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ (крива 2) при $T=295\text{K}$. Криві є суттєво відмінними як на початковому етапі так і на етапі загасання люмінесценції. У випадку монокристала рекомбінаційна люмінесценція володіє помітним розгоранням, яке практично відсутнє для мікрокристалів. Згідно уявлень авторів [17] наростання рекомбінаційної люмінесценції пов'язано із присутністю неглибоких мілких дефектів де носії заряду перебувають на протязі часу меншого за час випромінювального переходу. На ділянці спаду загасання скорочення часу у випадку мікрокристалів може бути зумовленим меншою кількістю дефектів що беруть участь в рекомбінаційному процесі.

3.4 Вплив високотемпературного відпалу на систему $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$

У спектрах люмінесценції кристала $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$, при рентгенівському збудженні спостерігається лише смуга з максимумом в області 404 нм (рис.5 б, крива 1), яка відповідає свіченню іонів європію в мікрокристалах $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$. Це вказує на те, що переважна більшість іонів

європію входить в мікрокристали. Цьому сприяє як відпал кристала так і близькі значення іонних радіусів Sr^{2+} і Eu^{2+} (1,32, 1,31 Å відповідно). Ефективність входження іонів європію в мікрокристали є важливим фактором для утворення мікрокристалів $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ у матриці NaCl , оскільки входження іонів європію в матриці NaCl є небажаним з точки зору створення скінтіляторів на їх основі. Останнє зумовлене тим, що іони європію в NaCl самі зазнають агрегування утворюючи преципітати EuCl_2 [18, 19].

На процес формування різних домішкових мікрокристалів в матриці NaCl впливає ряд факторів [20], головний з них – наявність тривалого (більше 2 діб) високотемпературного (200-250 °C) відпалу. Однак тривалий відпал при температурах вищих 400 °C може приводити до руйнування кристалічних мікрівключень $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ в матриці NaCl , як це було показано у роботі [5] на зразках $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ з малими концентраціями домішкових іонів стронцію (860 мол.ррм) і європію (8 мол.ррм). При температурі відпалу вище 400 °C спостерігалось сильне послаблення смуги люмінесценції, яка пов'язувалась з європієвими центрами в преципітатах SrCl_2 та підсилення смуги відповідальної європієвим центрам в матриці NaCl [5].

Нами також було досліджено поведінку кристалічної системи $\text{NaCl-SrCl}_2(1 \text{ мол.}\%)\text{-EuCl}_3(0,02 \text{ мол.}\%)$ при високотемпературному відпалі. Для цього було проведено відповідну температурну обробку зразка. Кристал $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ було витримано при температурі 600 °C на протязі трьох діб і загартовано до кімнатної температури. Одразу після гартування було поміряно спектри рентгенолюмінесценції при кімнатній температурі. Така температурна обробка кристала повинна би частково зруйнувати домішкові мікрокристали $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ з вивільненням іонів європію. При цьому повинно відбуватися збільшення концентрації іонів європію в матриці NaCl , натомість зменшуватиметься як кількість так і розміри мікрокристалів SrCl_2 .

У спектрі рентгенолюмінесценції кристала $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-EuCl}_3$ після такої термічної обробки з довгохвильової сторони смуги люмінесценції 404 нм з'являється плече в області 428 нм (рис. 5б, крива 2). Це свічення є характерним для випромінювання європієвих центрів в матриці NaCl (рис. 5а, крива 2). Однак вклад смуги 428 нм при рентгенівському збудженні є малий. Таким чином можна стверджувати, що тривалий високотемпературний відпал при 600 °C не дозволяє зруйнувати мікрокристалічні включення на противагу до преципітатів досліджуваних у роботі [5].

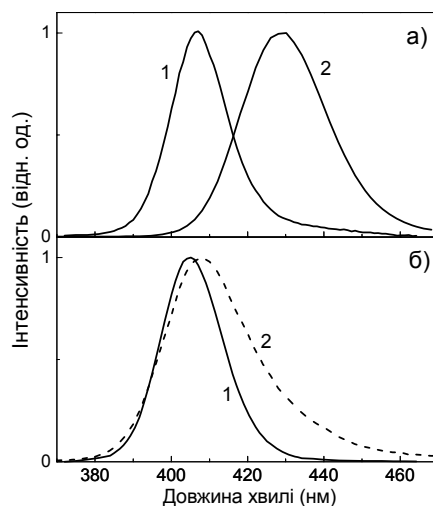


Рис. 5. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів: (а) $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ (крива 1), NaCl-Eu (крива 2); (б) $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-Eu}$ (крива 1), загартованого від 600°C до кімнатної температури (крива 2). $T=295\text{K}$

4. ВИСНОВКИ:

Показано можливість утворення мікрокристалів SrCl_2 активованих іонами Європію, у вигляді кристалічної фази розмір 1–10 мкм в матриці NaCl внаслідок довготривалого відпалу при 200°C . Утворення мікрокристалів підтверджено з допомогою скануючої електронної мікроскопії та люмінесцентної спектроскопії. Люмінесцентні характеристики мікрокристалів $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ в матриці NaCl є подібними до характеристик їх об'ємних аналогів. Припускається, що у випадку мікрокристалів концентрація короткоживучих дефектів є значно меншою у порівнянні із об'ємними аналогами. Встановлено, що при високотемпературному (600°C) відпалі відбувається часткове руйнування мікрокристалів $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$, яке супроводжується переходом частини іонів Eu^{2+} у матрицю NaCl .

1. N. J. Cherepy, G. Hull, A. D. Droshoff et al., *Strontium and Barium Iodide High Light Yield Scintillators* // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 083508.
 2. N. J. Cherepy, S. A. Payne, S. J. Asztalos et al. *Scintillators With Potential to Supersede Lanthanum Bromide* // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* – 2009. – V. 56. – P. 873–880. 3. van E. V. Loef, C. M. Wilson, N. J. Cherepy et al. *Crystal Growth and Scintillation Properties of Strontium Iodide Scintillators* // *IEEE Trans-*

actions on Nuclear Science. – 2009. – V. 56. – P. 869–872. 4. M. Globus, B. Grinov, J. K. Kim, *Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. Institute for Single Crystals. – Харьков. – 2005.* 5. J. Garcia-Sole, M. Aguilar, F. Agullo-Lopez et al. Eu^{2+} as an optical probe to follow precipitation processes in the system NaCl-SrCl_2 // *Physical Review, B.* – 1982. – V. 26. – P. 3320–3326. 6. J. Garcia-Sole, H. Murrieta S. M. Aguilar, J. Rubio. Calcium precipitation in NaCl monitored by the Eu^{2+} -fluorescence // *Journal of Luminescence.* – 1982. – V. 27. – P. 377–388. 7. J. Garcia Sole, C. Zaldo, F. Agullo-Lopez. Optical spectroscopy of solute lead in NaCl:Sr crystals // *Physical Review, B.* – 1982. – V. 22. – P. 3050–3055. 8. A. E. Cordero-Borboa, A. Clavel-Hernandez, E. Orozco, O. Cano-Corona. X-ray diffraction identification of the secondary phase responsible for the 407 nm emission band in $\text{NaCl:Sr}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1987. – V. 20. – P. 1377–1383. 9. G. Zimmerer. a unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation // *Radiation Measurements.* – 2007. – V. 42. – P. 859–864. 10. J. Moon, S. Kim, W. Kim et al., *SCINT 2005 Proceedings of the Eighth International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Application, Alushta, Crimea, Ukraine (2005), P.129.* 11. J. Moon, H. Kang, H. J. Kim et al. Scintillation Properties of $\text{SrCl}_2(\text{Eu})$ Crystals // *Journal of the Korean Physical Society.* – 2006. – V. 49. – P. 637–641. 11. В.Н.Вишневский, И.П.Пауук, Н.С.Пидзырайло, М.В.Токаревский. О люминесценции монокристаллов $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}$ // *Український фізический журнал.* – 1976. – т.21. – С.486-489. 12. J. H. Beaumont, A. J. Bourdillon, M. N. Kablert. Kablert Intrinsic luminescence excitation spectra in NaCl , NaBr , RbCl and RbBr between 6 eV and 60 eV using synchrotron radiation // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1976. – V. 9. – P. 2961–2970. 13. A. Voloshinovskii, A. Gloskovsky, S. Zazubovich, G. Zimmerer. Luminescence of CsPbCl_3 dispersed in CsCl crystal under high-energy excitation // *Physica status solidi, B.* – 2001. – P. 257–264. 14. S. Voloshinovskii, G. B. Stryganyuk, G. Zimmerer et al. Luminescent characteristics of pure and Ce doped K_2LaCl_5 microphase embedded in KCl host // *Physica Status Solidi, A.* – 2005. – V. 202. – P. R101–R103. 15. J. Glodo, E. V. Van Loef, N. J. Cherepy et al., *The Tenth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, Jeju, Korea (2009), p.47 [in Korea].* 16. A. J. Wojtowicz, J. Glodo, W. Drozdowski, K. R. Przegietka. Electron traps and scintillation mechanism in $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ and $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ scintillators // *Journal of Luminescence.* – 1998. – V. 79. – P. 275–291. 17. F. J. Lopez, H. Murrieta, J. Hernandez, J. Rubio. Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals // *Physical Review, B.* – 1980. – V. 22. – P. 6428–6439. 18. Yu. A. Ossypuan, R. B. Morgunov, A. A. Baskakov et al. New luminescent band by plastic deformation of NaCl:Eu phosphors // *Phys. Stat. Sol., A.* – 2004. – V. 201. – P. 148–156. 19. V. V. Vistovsky, P. V. Savchyn, G. B. Stryganyuk et al. Luminescence of Ce doped LaCl_3 microcrystals incorporated into a single-crystalline NaCl host // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 325218–325223.