

УДК 535.37

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СИСТЕМИ NaI-LaI₃-Ce

А. С. Пушак¹, Я. С. Пушак¹, В. В. Вістовський², С. В. Мягкота³,
Т. М. Демків², А. С. Волошиновський²

¹Українська академія друкарства,

вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна

²Львівський національний університет ім. Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

³Львівський національний аграрний університет,

вул. В. Великого, 1, Дубляни, 80381, Україна

Виявлено формування мікрокристалів LaI₃, активованих іонами церію, вкраплених в матрицю NaI. Встановлено, що розмір мікрокристалів в системі NaI-LaI₃(1%)-CeBr₃(0.05%) знаходиться в межах від 1 до 10 мікрон. Спектрально-люмінесцентні властивості мікро- і монокристалів LaI₃-Ce є ідентичні.

Ключові слова: мікрокристал, мікрофаза, люмінесценція, LaI₃-Ce.

Вступ. Об'ємні кристали галоїдів лантану активованих церієм LaX₃-Ce (X=Cl, Br, I) притягують до себе увагу завдяки їх високому світловиходу, коротким часам загасання притаманним церієвому свіченню та доброму енергетичному розділенню [1, 2, 3]. Відомо, що сцинтиляційні властивості покращуються при зміні галоїда в напрямку Cl→Br→I [4, 5]. Тому посеред даних кристалів найбільш перспективними є LaBr₃-Ce та LaBr_{3-x}I_x-Ce. В той же час певні труднощі для практичного використання створює їх гігроскопічність та низька симетрія кристалічної ґратки, що ускладнює вирощування цих кристалів великого розміру.

Одним із розв'язків цієї проблеми може бути диспергування кристалів LaI₃-Ce у негігроскопічних кристалічних матрицях із високою симетрією кристалічної ґратки. В роботі досліджувались спектрально-люмінесцентні характеристики мікрокристалів LaI₃-Ce вкраплених в матрицю NaI з метою виявлення механізмів переносу енергії збудження матриці до вкраплених мікрокристалів.

Методика експерименту. Кристали NaI-LaI₃(1%)-CeI₃(0,05%), NaI-Ce(0,05%) та LaI₃-Ce(0,05%) були вирощені методом Стокбаргера. Після синтезу кристали NaI-LaI₃-Ce відпалювались за температури 200°C протягом 100 год для стимулювання процесів агрегування домішкових іонів. Вимірювання спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції, кристалів NaI-LaI₃-Ce, LaI₃-Ce та NaI-Ce були проведені, використовуючи обладнання станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB, (DESY, Гамбург). Дослідження мікроструктури кристалічних зразків NaI-LaI₃-Ce виконані на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A. Мікрофотографії отримані в режимі реєстрації катодолюмінесценції.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Дані сканування електронного мікроскопа

На поверхні сколу кристалічної системи NaI-LaI₃-Ce спостерігаються мікрокристалічні агрегати розміром від 1 до 10 мкм (рис. 1).

Електронно-зондовий аналіз показав, що ці агрегати містять іони лантану і йоду в співвідношенні 1:3, що відповідає сполуці LaI₃. В режимі реєстрації катодолюмінесценції поверхні сколу кристала NaI-LaI₃-Ce, мікрровключення LaI₃ спостерігаються у вигляді світлих плям (див. рис. 1). Оскільки власне свічення матриць NaI і LaI₃ за кімнатної температури погашене то спостережуване свічення зумовлене лише люмінесценцією іонів церію, які увійшли в мікрокристали LaI₃. Цей факт може свідчити про те, що мікрровключення містять переважуючу кількість іонів Ce³⁺.

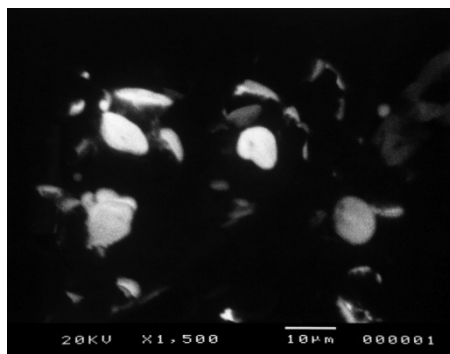


Рис.1. Мікрофотографія поверхні кристала NaI-LaI₃-Ce одержаної з допомогою скануючого електронного мікроскопа в режимі катодолюмінесценції.

3.2. Люмінесцентні властивості системи NaBr-LaBr₃-Ce

Спектр люмінесценції кристалічної системи NaI-LaI₃-Ce при збудженні в області поглинання іонів складається з двох смуг з максимумами при 453 та 504 нм (рис. 2). Енергетичне розділення між смугами складає 0,24 еВ. Така структура спектра люмінесценції є характерною для 5d-4f люмінесценції домішкових іонів церію [3]. Аналогічний спектр люмінесценції спостерігали автори роботи [3] у випадку об'ємного кристала LaI₃-Ce, де максимумами смуг люмінесценції іонів церію розміщені при 452 та 502 нм. Оскільки положення смуг 5d-4f люмінесценції іонів церію є досить чутливим до кристалічного поля матриці, то співпадіння положення смуг люмінесценції кристалічної системи NaI-LaI₃-Ce і об'ємного кристала LaI₃-Ce вказує на приналежність смуг люмінесценції 453 і 504 нм до випромінювання іонів церію у мікрокристалах LaI₃, вкраплених у матриці NaI.

Відсутність смуг люмінесценції з максимумом 476 та 531 нм у спектрі люмінесценції кристалічної системи NaI-LaI₃-Ce відповідальних за випромінювання іонів церію в матриці NaI (рис. 2 b, крива 6), вказує на ефективне вхордження іонів церію в мікрокристали LaI₃.

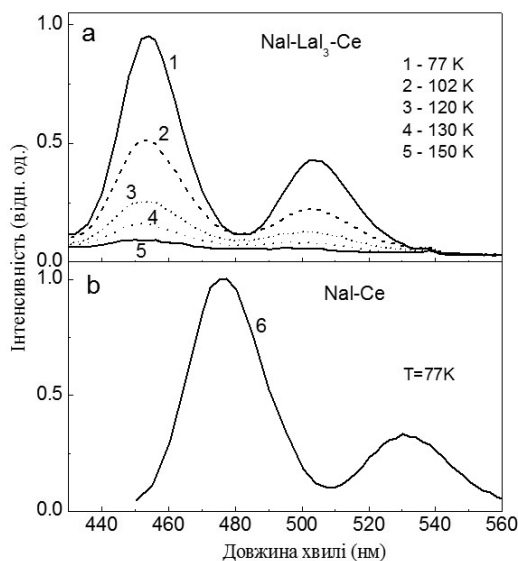


Рис. 2. Спектри люмінесценції кристалів NaI-LaI₃-Ce 1 – 77, 2 – 102, 3 – 120, 4 – 130, 5 – 149 К, λ_{36} =411 нм; NaI-Ce (крива 6), T=77 К.

При зростанні температури інтенсивність люмінесценції церієвих центрів у мікрокристалах LaI₃ різко спадає (рис. 2 а, криві 2-5) і вже за температури 150 К є більш ніж в десять раз меншою за інтенсивність люмінесценції за температури 77 К.

Висновки:

Спектрально-люмінесцентні властивості мікрокристалів LaI₃-Ce вкрапленіх в матриці NaI є ідентичні з властивостями їх об'ємних аналогів.

Формування мікрокристалів LaI₃-Ce в матриці NaI дозволяє вирощувати кристалічні системи великих розмірів порівняно з кристалами LaI₃-Ce.

Кристалічна система NaI-LaI₃-Ce може бути перспективним матеріалом для створення нових швидкодіючих сцинтиляторів, оскільки гігроскопічні мікрокристали LaI₃-Ce захищені матрицею NaI від атмосферної вологи.

Література

1. E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, et al., Scintillation properties of LaBr₃:Ce³⁺ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A – 2002. – V. 486. – P. 254–258.
2. K. W. Krämer, P. Dorenbos, H. U. Güdel et al., Development and characterization of highly efficient new cerium doped rare earth halide scintillator materials // J. Mater. Chem. – 2006. – V. 16. – P. 2773–2780.
3. A. Bessiere, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijka et al., Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound LaI₃:Ce³⁺ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2005. V. 537. P. 22–26.
4. E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk et al., High-energy-resolution scintillator: Ce³⁺ activated LaCl₃ // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 1467.

5. P. Dorenbos, E.V.D. van Loef, A.P. Vink et al., Level location and spectroscopy of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , and Eu^{2+} in LaBr_3 // *Journal of Luminescence* – 2006. –V. 117. – P. 147–155.

REFERENCES

1. E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, et al., (2002). Scintillation properties of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* —V. 486. –P. 254–258. (in English)
2. K. W. Krämer, P. Dorenbos, H. U. Güdel et al., (2006). Development and characterization of highly efficient new cerium doped rare earth halide scintillator materials // *J. Mater. Chem.* — V. 16. – P. 2773–2780. (in English)
3. A. Bessiere, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijka et al., (2005). Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound $\text{LaI}_3:\text{Ce}^{3+}$ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. –V. 537. P. 22–26. (in English)
4. E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk et al., (2000). High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated LaCl_3 // *Appl. Phys. Lett.* — V. 77. – P. 1467. (in English)
5. P. Dorenbos, E.V.D. van Loef, A.P. Vink et al., (2006). Level location and spectroscopy of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , and Eu^{2+} in LaBr_3 // *Journal of Luminescence* —V. 117. – P. 147–155. (in English)

UDC 535.37

LUMINESCENCE OF NaI-LaI_3 -CE CRYSTALLINE SYSTEM

A. S. Pushak¹, Ya. S. Pushak¹, V. V. Vistovsky², S. V. Myagkota³,
T. M. Demkiv², A. S. Voloshinovskii²

¹*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pig Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine
andriy.pushak@gmail.com*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
8, Kyryla i Mefodiya St., 79005, Lviv, Ukraine*

³*Lviv State Agrarian University,
1, Volodymyra Velykogo St., 80381, Dublyany, Ukraine*

The formation of the LaI_3 -Ce microcrystals in NaI-LaI_3 (1 mol.%) - CeI_3 (0.02 mol.%) composition has been revealed. The 1–10 μm size of LaI_3 - Ce_3 microcrystals has been defined. The spectral-luminescent properties of LaI_3 - Ce_3 microcrystals and LaI_3 - Ce_3 single crystals are identical.

Keywords: microcrystal, microphase, luminescence, LaI_3 -Ce.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2017

Received 25.05.2017