ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРОКРИСТАЛІВ $BaCl_2$-Eu, ВКРАПЛЕНИХ В МАТРИЦЮ NaCl

Пушак А.С.[1], Вістовський В.В.[2], Мягкота С.В.[3], Волошиновський А.С.[2], Демків Т.М.[2], Антоняк О.Т.[2], Пашук І.П.[2]

[1]*Українська академія друкарства, м. Львів,*
[2]*Львівський національний університет імені Івана Франка,*
[3]*Львівський національний аграрний університет,*
e-mail: vistovskii@physics.wups.lviv.ua

Останнім часом значну увагу привертають монокристали галоїдів лужноземельних металів типу MeX_2, (Me=Ca, Sr, Ba; X=Cl, I), активовані іонами рідкісноземельних елементів, з огляду на перспективу створення ефективних сцинтиляційних матеріалів [1–4]. Однак, досить сильна гігроскопічність цих кристалів перешкоджає їх детальному дослідженню і практичному застосуванню. Цей недолік можна усунути, досліджуючи мікрокристали MeX_2-Eu, вкраплені в діелектричну матрицю. Метою цієї роботи були синтез мікрокристалів $BaCl_2$-Eu, вкраплених у матрицю NaCl, та вивчення їх люмінесцентних властивостей при збудженні в області внутріцентрового поглинання іонів Eu^{2+} та в області зона-зонних переходів матриць.

Кристали NaCl-$BaCl_2$(1 мол.%)-$EuCl_3$(0.02 мол.%) та $BaCl_2$-Eu(0.1 мол.%) були вирощені у вакуумованих кварцових ампулах методом Стокбаргера. Після синтезу кристали NaCl-$BaCl_2$-Eu відпалювались при температурі 150-200ºС на протязі 100 год. для стимулювання процесів агрегатування.

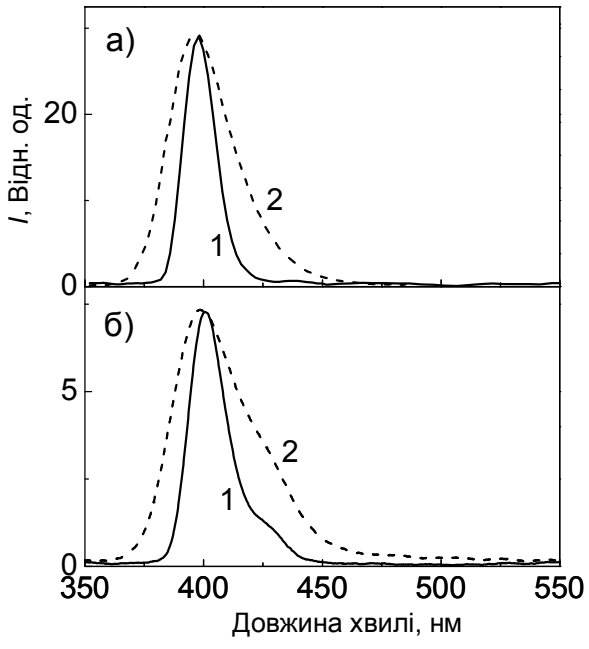

Рис. 1. Спектри люмінесценції кристалів: а) $BaCl_2$-Eu; б) NaCl-$BaCl_2$-Eu, (λ_{exc}=290 нм) при T=10 (криві 1) і 295 К (криві 2).

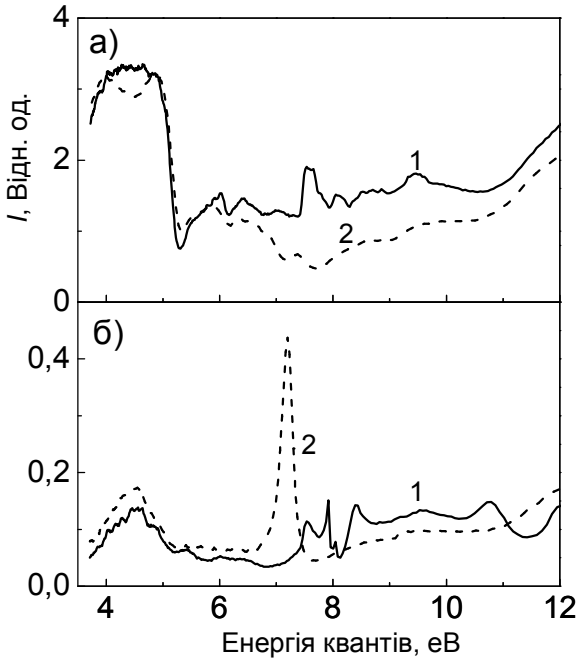

Рис. 2. Спектри збудження смуги люмінесценції з λ_{max}=396 нм кристалів: а) $BaCl_2$-Eu; б) NaCl-$BaCl_2$-Eu при T=10 (криві 1) і 295 К (криві 2).

Смуга люмінесценції європієвих центрів у кристалі NaCl-$BaCl_2$-Eu розміщена в області 396 нм і спектрально збігається зі смугою люмінесценції європієвих центрів в кристалі $BaCl_2$-Eu (рис. 1). Також спектрально збігаються смуги поглинання іонів європію (4f-5d переходи в околі 3,8 – 5,2 еВ) в кристалах NaCl-$BaCl_2$-Eu та $BaCl_2$-Eu (рис. 2).

Ці дані поряд з даними зондового електронного аналізу, здійсненого за допомогою скануючого електронного мікроскопа (JEOL JSM-T220A), дають змогу стверджувати, що у кристалічній системі NaCl-$BaCl_2$-Eu утворюються мікрокристали $BaCl_2$-Eu, диспергувані у матриці NaCl. Свічення, яке спостерігається в області 430 нм кристала NaCl-$BaCl_2$-Eu (рис. 1б), відносять до випромінювання іонів європію, які входять до складу одиночних диполів Eu^{2+}-v_c^- або їх агрегатів (димерів, тримерів) в матриці NaCl [5].

У випадку збудження люмінесценції кристала NaCl-$BaCl_2$-Eu рентгенівськими квантами з енергією 40 кеВ в спектрах люмінесценції як і у випадку оптичного збудження спостерігаються смуги з λ_{max}=396 і 428 нм (рис. 3). Однак, при рентгенівському збудженні смуга люмінесценції з λ_{max}=428 нм, що відповідає випромінюванню європію в матриці NaCl, є переважаючою за інтенсивністю (рис. 3, крива 1). Наявність смуги з λ_{max}=396 нм в спектрі рентгенолюмінесценції свідчить про те, що вже в процесі росту кристала утворюються мікрокристали $BaCl_2$, активовані іонами європію. Додатковий тривалий відпал кристала сприяє процесам агрегатизації домішкових іонів з утворенням домішкових мікрокристалів $BaCl_2$-Eu. Внаслідок цього в спектрі рентгенолюмінесценції домінує смуга з λ_{max}=396 нм (крива 2), що свідчить про переважаюче входження іонів європію в мікрокристали $BaCl_2$.

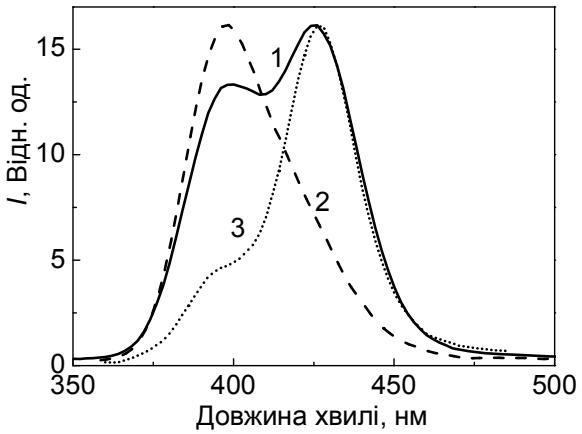

Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів NaCl-$BaCl_2$-Eu (після синтезу - крива 1, відпаленого – крива 2, загартованого від 600º С до кімнатної температури – крива 3).

В процесі відпалу зразка протягом трьох діб при Т=600º С і гартуванні до кімнатної температури відбувається руйнування значної кількості мікрокристалів з вивільненням іонів європію. Таким чином відбувається збільшення концентрації іонів європію в матриці NaCl, натомість зменшується як кількість, так і розміри мікрокристалів $BaCl_2$. Відповідно в спектрі рентгенолюмінесценції кристала NaCl-$BaCl_2$-Eu спостерігається збільшення інтенсивності смуги з λ_{max}=428 нм відповідальної за люмінесценцію іонів європію в матриці NaCl (рис. 3, крива 3).

Кінетика загасання смуги люмінесценції з λ_{max}=396 нм кристалу NaCl-$BaCl_2$-Eu при збудженні рентгенівськими квантами (T=295K) характеризується постійною часу 390 нс, що узгоджується з результатами, одержаними в роботі [6] для монокристала $BaCl_2$-Eu. Таким чином, це додатково підтверджує приналежність смуги люмінесценції з λ_{max}=396 нм кристалу NaCl-$BaCl_2$-Eu до випромінювання мікрокристалів $BaCl_2$-Eu, вкраплених в матрицю NaCl.

[1] Cherepy N.J., Hull G., Drobshoff A.D., Payne S.A., van Loef E., Wilson C.M., Shah K.S., Roy U.N., Burger A., Boatner L.A., Choong W.S., Moses W.W. // Appl. Phys. Lett. 92, 083508 (2008).
[2] Cherepy N.J., Payne S.A., Asztalos S.J., Hull, G., Kuntz J.D., Niedermayr T., Pimputkar S., Roberts J.J., Sanner R.D., Tillotson T.M., van Loef E., Wilson C.M., Shah K.S., Roy U.N., Hawrami R., Burger A., Boatner L.A., Woon-Seng Choong, Moses W.W. // IEEE Transactions on Nuclear Science 56, 873 (2009).
[3] van Loef E.V., Wilson C.M., Cherepy N.J., Hull G., Payne S.A., Woon-Seng Choong, Moses W.W., Shah K.S. // IEEE Transactions on Nuclear Science 56, 869 (2009).
[4] Реброва Н.В., Пономаренко Т.В., Чергинец В.Л., Косинов Н.Н., Трефилова Л.Н., Зеленская О.В.// Тезисы докладов. Международная конференция “Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии”, Харьков, Украина, 2008, С.82.
[5] Ossypuan Yu.A., Morgunov R.B., Baskakov A.A., Shmurak S.Z., Tanimoto. Y. // Phys. Stat. Sol. (a) 201, 148 (2004).
[6] Selling J., Birowosuto M.D., Dorenbos P., Schweizer S. // Journ. Appl. Phys. 101, 034901 (2007).