

УДК 535.37

**ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МІКРОКРИСТАЛІВ  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$ , ВКРАПЛЕНИХ В МАТРИЦІ  $\text{NaBr}$** 

А. С. Пушак<sup>1</sup>, Я. С. Пушак<sup>1</sup>, В. В. Вістовський<sup>2</sup>, С. В. Мягкота<sup>3</sup>,  
Т. М. Демків<sup>2</sup>, А. С. Волошиновський<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Українська академія друкарства,  
вул. Підголоско, 19, Львів, 79020, Україна

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>3</sup>Львівський національний аграрний університет,  
вул. В. Великого, 1, Дубляни, 80381, Україна

*Показано можливість утворення мікрокристалів  $\text{LaBr}_3$ , активованих іонами церію, вкраплених в матрицю  $\text{NaBr}$ . Виявлено, що розмір мікрокристалів в системі  $\text{NaBr-LaBr}_3(1\%)\text{-CeBr}_3(0.05\%)$  знаходиться в межах від 1 до 10 мікрон. Спектрально-люмінесцентні властивості мікро- і монокристалів  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  є ідентичні.*

**Ключові слова:** мікрокристал, мікрофаза, люмінесценція,  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$ .

**Вступ.** Об'ємні кристали галоїдів лантану активованих церієм  $\text{LaX}_3\text{-Ce}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  [4, 5]. Однак, кристал  $\text{LaI}_3\text{-Ce}$  виявляє церієву люмінесценцією тільки при низьких температурах [3]. Тому посеред даних кристалів найбільш перспективними є  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  та  $\text{LaBr}_{3-x}\text{I}_x\text{-Ce}$ . 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  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  у негігроскопічних кристалічних матрицях із високою симетрією кристалічної ґратки. [6]. Враховуючи перспективність використання  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  як сцинтиляційного матеріалу в роботі досліджувались спектрально-люмінесцентні характеристики мікрокристалів  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  вкраплених в матрицю  $\text{NaBr}$  з метою виявлення механізмів переносу енергії збудження матриці до вкраплених мікрокристалів.

**Методика експерименту.** Кристали  $\text{NaBr-LaBr}_3(1\%)\text{-CeBr}_3(0.05\%)$ ,  $\text{NaBr-Ce}(0.05\%)$  та  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}(0.05\%)$  були вирощені у вакуумованих кварцових ампулах методом Стокбаргера. Після синтезу кристали  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$  відпалювались за температури  $200^\circ\text{C}$  протягом 100 год для стимулювання процесів агрегування домішкових іонів.

Вимірювання спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції, кристалів  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$ ,  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  та  $\text{NaBr-Ce}$  були проведені, використовуючи обладнання станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB, (DESY, Гамбург). Спектри люмінесценції вимірювалися в діапазоні 300-800 з розділенням 1 нм, використовуючи вторинний монохроматор-спектрограф ARC "Spectra Pro 308" з фокусною віддаллю 30 см, обладнаний CCD детектором та фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P.

Дослідження мікроструктури кристалічних зразків  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$  виконані на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A. Мікрофотографії отримані в режимі реєстрації вторинних електронів та в режимі реєстрації катодолюмінесценції.

### Результати та їх обговорення

#### *Дані сканування електронного мікроскопа*

На рис.1а показано мікрофотографії свіжо сколотої поверхні кристала  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$ . Виявлено вкраплені мікрокристалічні включення розміром 1-10мкм. Електронний аналіз показав, що мікрокристалічні включення містять іони La і Br в співвідношенні як і в сполуці  $\text{LaBr}_3$ . В режимі катодолюмінесценції мікрокристали досліджено як світлі плями (див. рис. 1b). Однак власне свічення матриць  $\text{NaBr}$  і  $\text{LaBr}_3$  при кімнатній температурі практично погашене то спостережуване свічення зумовлене лише домішковою люмінесценцією іонів церію. Цей факт може вказувати на те, що іони церію локалізовані в мікрофазах  $\text{LaBr}_3$ .

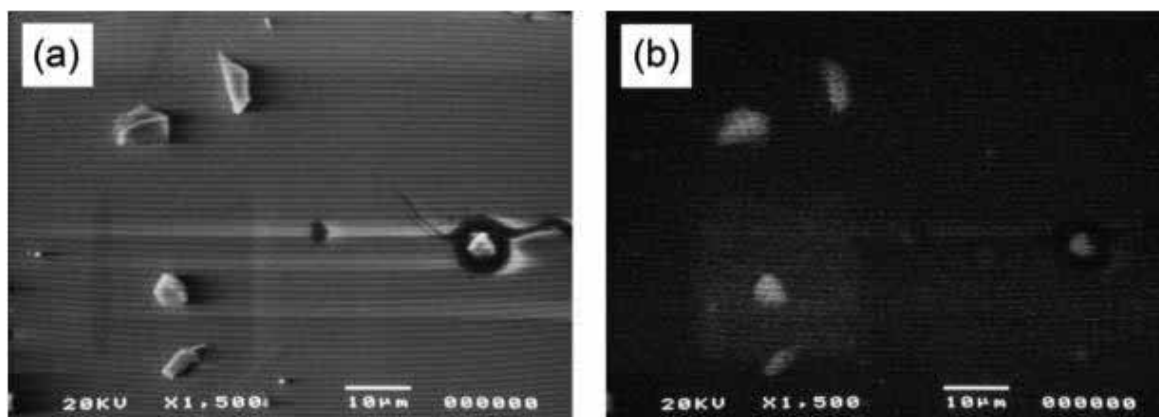


Рис.1. Мікрофотографії свіжо сколотої поверхні кристала  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$  одержані з допомогою електронного мікроскопа в режимі вторинних електронів (а) і в режимі катодолюмінесценції (b).

**Люмінесцентні властивості системи  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$ .** Спектр люмінесценції кристала  $\text{NaBr-LaBr}_3(1 \text{ mol.})\text{-CeBr}_3(0.05 \text{ мол.})$  при збудженні в області поглинання церієвих центрів при температурі 9 К складається з двох смуг випромінювання з максимумами 356 та 386 нм (рис. 2а, крива 1), які відповідають внутрішньцентровим переходам в іонах  $\text{Ce}^{3+}$  [2]. Положення даних смуг точно співпадає із положенням смуг церієвого свічення об'ємних кристалів  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  [1, 5]. Даний факт може служити спектральним підтвердженням утво-

рення активованих церієм мікрокристалів  $\text{LaBr}_3$  в матриці  $\text{NaBr}$ . При зростанні температури кристала  $\text{NaBr-LaBr}_3$  (1 мол.%) -  $\text{CeBr}_3$  (0.05 мол.%) до кімнатної їх положення незначно зміщується в довгохвильову область (рис. 2а, крива 2).

Церієве свічення ефективно збуджується також в області власного поглинання мікрокристалів  $\text{LaBr}_3$  (5.0 – 6.1 eV), що вказує на передачу енергії збудження від матриці мікрокристала  $\text{LaBr}_3$  до  $\text{Ce}^{3+}$ -центрів (рис. 2b). Крім того, в спектрі люмінесценції кристала  $\text{NaBr-LaBr}_3$  (1 мол.%) -  $\text{CeBr}_3$  (0.05 мол.%) при збудженні в цій області за температури 9 К спостерігається широка смуга із максимумом близько 449 нм, яку можна приписати до свічення АЛЕ в мікрокристалах  $\text{LaBr}_3$  [5].

При збудженні кристала  $\text{NaBr-LaBr}_3$  (1 мол.%) -  $\text{CeBr}_3$  (0.05 мол.%) в області зона-зонних переходів матриці  $\text{NaBr}$  ( $E=10.5$  eV) також наявна смуга 270 нм яка відповідає свіченню АЛЕ матриці  $\text{NaBr}$ .

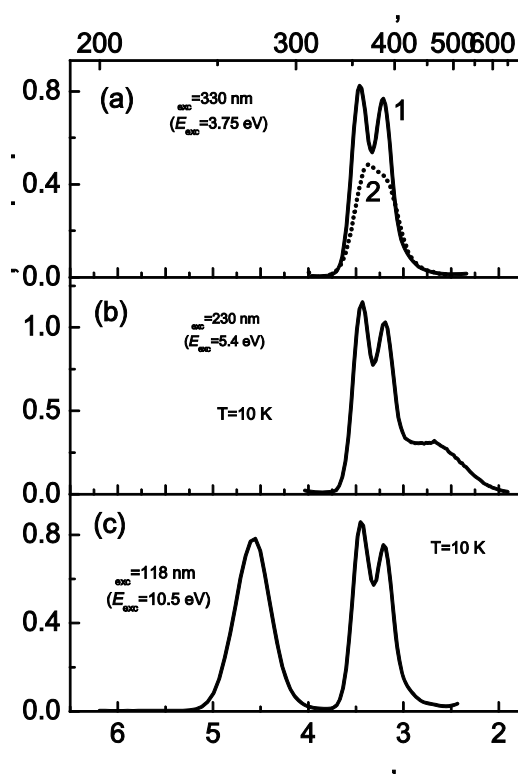


Рис.2. Спектри люмінесценції кристала  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$  при збудженні квантами світла з енергією 3.75 (а), 5.4 (b) і 10.5 eV (c) при 9 К.

**Висновки.** Кристалічна система  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$  може бути перспективним матеріалом для створення нових швидкодіючих сцинтиляторів, оскільки гігроскопічні мікрокристали  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  захищені матрицею  $\text{NaBr}$  від атмосферної вологи.

Спрощена методика отримання кристалічної системи  $\text{NaBr-LaBr}_3\text{-Ce}$  завдяки кубічній симетрії матриці дозволяє вирощувати кристали великих розмірів порівняно з кристалами  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$ .

Спектрально-люмінесцентні властивості мікрокристалів  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  вкраплених в матриці  $\text{NaBr}$  є ідентичні з властивостями їх об'ємних аналогів.

### 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:  $\text{Ce}^{3+}$  activated  $\text{LaCl}_3$  // 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  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{LaBr}_3$  // Journal of Luminescence —V. 117. — P. 147–155. (in English)
6. A. Voloshinovskii, A. Gloskovsky, S. Zazubovich et al., (2001). Luminescence of  $\text{CsPbCl}_3$  dispersed in  $\text{CsCl}$  crystal under high-energy excitation // Physica status solidi B. — V. 225. — P. 257–264. (in English)

### LUMINESCENCE OF $\text{LaBr}_3$ -Ce MICROCRYSTALS, EMBEDDED IN NaBr MATRIX

A.S. Pushak<sup>1</sup>, Ya.S. Pushak<sup>1</sup>, V.V. Vistovskyi<sup>2</sup>, S.V. Myahkota<sup>3</sup>,  
T.M. Demkiv<sup>2</sup>, A.S. Voloshynovskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ukrainian Academy of Printing,  
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine*

<sup>2</sup>*Lviv Ivan Franko National University,  
8, Kyryl and Mephody St., Lviv, 79005, Ukraine*

<sup>3</sup>*Lviv National Agrarian University,  
1, Volodymyr Velykiy St., Dubliany, 80381, Ukraine*

*The formation of  $\text{LaBr}_3$ -Ce microcrystals embedded in NaBr matrix has been demonstrated for NaBr- $\text{LaBr}_3$  (1 mol.%) -  $\text{CeBr}_3$  (0.02 mol.%) composition. The 1–10  $\mu\text{m}$  size of  $\text{LaBr}_3$ - $\text{Ce}_3$  microcrystals have been revealed. The spectral-luminescent properties of  $\text{LaBr}_3$ - $\text{Ce}_3$  microcrystals and  $\text{LaBr}_3$ - $\text{Ce}_3$  single crystals are identical.*

**Key words:** microcrystal, microphase, luminescence,  $\text{LaBr}_3$ -Ce.

*Стаття надійшла до редакції 15.03.2016.  
Received 15.03.2016.*