

УДК 535.37; 535.096; 536.33
PACS 61.46.Hk, 82.20.Wt

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ НАНО- ТА МІКРОКРИСТАЛІВ У ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТРИЦЯХ CsI ТА KCl

Т. Демків¹, О. Галяткін¹, С. Мягкота², А. Пушак³,
Ю. Дацюк¹, Л. Демків¹, А. Волошиновський¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: tdemkiv@gmail.com

²Львівський національний аграрний університет,
вул. В. Великого 1, 80381, Дубляни, Україна

³Українська академія друкарства,
вул. Підголосько 19, 79020, Львів, Україна

Проведено мікроаналіз та дослідження елементного складу поверхонь кристалічних зразків діелектричних матриць CsI та KCl з вкрапленими сцинтиляційними мікрочастинками, вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера, з наступним тривалим відпалом за температури 200 - 250°C. Побудовані гістограми розподілу мікрочастинок за розмірами та проаналізовано можливі механізми утворення мікрочастинок, вкраплених у ці діелектричні матриці.

Ключові слова: люмінесценція, нанокристал, мікрочастинка, гістограма

1 Вступ

Останніми роками значну зацікавленість викликає розробка нових сцинтиляційних матеріалів на основі галоїдів лужноземельних металів, активованих рідкісноземельними йонами. Особлива увага приділяється пошуку сцинтиляційних матеріалів з високим світловиходом та короткими часами загасання люмінесценції. Такі матеріали перспективні для швидкодіючих сцинтиляторів наносекундного часового діапазону [1, 2]. Однак складність отримання однорідних зразків вказаних матеріалів та їх гігроскопічність обмежують потенціал використання цих кристалів як сцинтиляторів.

Знімає обмеження у використанні гігроскопічних матеріалів спосіб вирощування кристалів CsI та KCl з домішками MeI₂ (Ba, Sr) та європію методом Бріджмена-Стокбаргера. Тривалий післяростовий відпал отриманих кристалів формує в кристалічних матрицях дисперговані по об'єму мікрофази люмінесцентного матеріалу [3]. Такий підхід дозволяє вирішити проблему, яка обмежує застосування гігроскопічних люмінесцентних матеріалів на практиці і ставить на перше місце питання механізмів утворення мікро- та наночастинок у діелектричних матрицях.

Зазвичай інтенсивність люмінесценції кристалічних матриць з вкрапленими мікрофазами співмірна з інтенсивністю люмінесценції монокристалічних зразків. Тому дослідження механізмів утворення мікрокристалів $\text{MeI}_2\text{-Eu}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) у діелектричних матрицях CsI та KCl було предметом вивчення у даній статті.

Остання, так звана пізня стадія розпаду пересиченого твердого розчину (стадія оствальдівського дозрівання), є визначальною щодо механізмів утворення мікро- та нанокристалів. Публікації Ліфшица, Сльозова і Вагнера [5] заклали основи теорії оствальдівського дозрівання. У рамках теорії Ліфшица-Сльозова-Вагнера (ЛСВ) можливо розрахувати зміну з часом середнього розміру кластерів, часову залежність їх кількості в одиниці об'єму, функцію розподілу за розмірами [4,5], а також, визначити механізм утворення кластерів.

Аналітичний вигляд узагальненого розподілу мікрокристалів за розмірами у теорії ЛСВ [6] визначається співвідношенням:

$$g'(u) = u^2(1-u)^{-B}(u+x^2+x)^D \exp\left(\frac{C}{1-u}\right). \quad (1)$$

де $u = r / r_{max}$ – відносний розмір мікрокристалів, r_{max} – їх максимальний розмір,

$$\begin{aligned} B &= (2x^4 + 4x^3 + 12x^2 + 10x + 5)/F, & C &= -(3x^2 + 3x + 3)/F, \\ D &= -(8x^3 + 4x^3 + 6x^2 + 2x + 5)/F, & F &= x^4 + 2x^3 + 3x^2 + 2x + 1, \end{aligned}$$

а x – частка потоку атомів, які досягають поверхні кластера за одиницю часу шляхом дифузії.

За $x = 1$ вираз (1) відповідає розподілу Ліфшица-Сльозова (дифузійний механізм):

$$g'(u) = u^2(1-u)^{-11/3}(u+2)^{-7/3} \exp\left(\frac{1}{1-u}\right). \quad (2)$$

При $x = 0$ процес росту мікрокристалів визначається кінетикою переходу через межу розділу кластер-матриця і вираз (1) переходить у розподіл Вагнера:

$$g'(u) = u(1-u)^{-5} \exp\left(\frac{-3}{1-u}\right). \quad (3)$$

2 Експериментальні методики отримання та дослідження домішкових кристалічних фаз у матрицях CsI та KCl

Кристалічні зразки вирощувались методом Бріджмена-Стокбаргера в кварцевих графітованих ампулах діаметром 5-20 мм. Для отримання вкраплених у матриці мікрокристалів проводився довготривалий (40-100 год.) відпал при 200-250°C. Унаслідок відпалу в кристалічних матрицях CsI та KCl формувались мікрофази різного формульного складу.

Мікроструктуру кристалів з диспергованими в них мікрокристалами іншої фази та їхній мікроаналіз ми проводили на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A із рентгенівським мікроаналізатором фірми LINK-analytical. Зображення свіжосколених поверхні досліджуваних кристалів отримували в режимі реєстрації вторинних електронів. Для аналізу отриманих даних використовувався метод співвідношення пік/фон [7]

Вміст домішки лужноземельного металу визначався за значеннями його концентрації у вихідній шихті, підготовленій для вирощування відповідних кристалів.

Для побудови гістограм розподілу за розмірами мікрочастинок використовувались мікрофотографії свіжосколених поверхонь кристалічних зразків, отримані на скануючому електронному мікроскопі. Результати порівнювались із узагальненою функцією розподілу ЛСВ [6], яка враховує як механізм об'ємної дифузії, так і механізм росту мікрокристалів, який визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на його поверхні.

3 Результати досліджень та їх обговорення

3.1 Утворення мікрокристалів $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$ у матриці CsI

На рис.1,*a* представлено мікрофотографію свіжосколотої поверхні кристалічних зразків $\text{KBr-BaCl}_2\text{-Eu}$, на якій в режимі катодолюмінесценції спостерігаються мікрочастинки розміру 1-5 мкм з яскравим світінням. Мікроаналіз поверхні показав, що темна область на мікрофотографії відповідає складу CsI .

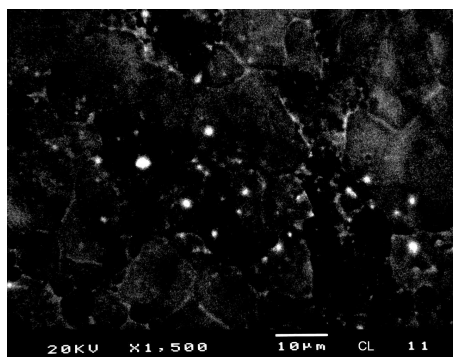
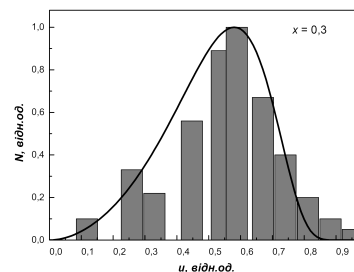
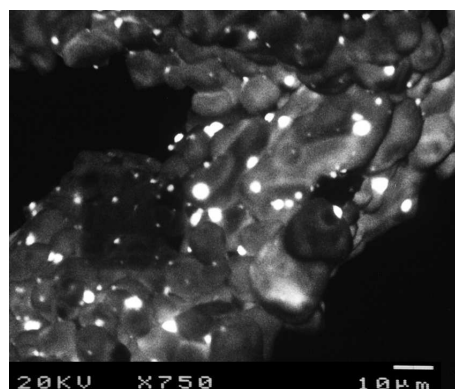
*a)**б)*

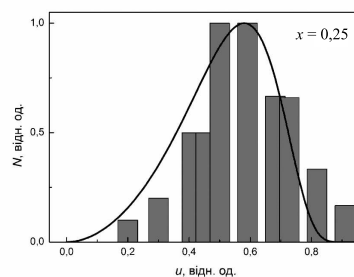
Рис. 1. *a* - Мікрофотографія поверхні кристалічних зразків $\text{CsI-BaCl}_2\text{-Eu}$; *б* - Гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$ в діелектричній матриці CsI .

У світлих областях (мікрокристалах) зареєстровано наявність Ba та Cl . Співвідношення компонент відповідає сполуці BaCl_2 .

Як видно з рис.1,*a*, європій, який відповідає за люмінесценцію матеріалу, зосереджений тільки у світлих областях кристалічних зразків. Цей висновок узгоджується



а)



б)

Рис. 2. а - Мікрофотографії свіжого сколу поверхні кристала CsI-SrCl₂ (1 мол.%) -Eu (0,1 мол.%), отримані в режимі катодолюмінісценції; б - Гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок SrCl₂-Eu в діелектричній матриці CsI.

з результатами мікрорентгенівського аналізу, за якими Eu наявний тільки у світлих областях і відсутній у темних.

На основі рис.1,а побудована гістограма розподілу мікрочастинок за розмірами BaCl₂-Eu в діелектричній матриці CsI (рис.1,б). Суцільною кривою зображено узагальнений розподіл ЛСВ (1). Варіаційним параметром був безрозмірний параметр x , який залежить від механізму утворення мікрочастинок. Як видно з рис.1,б, крива розподілу (1) за $x \cong 0,3$ найбільш оптимально огинає експериментально отриману гістограму розподілу мікрочастинок BaCl₂-Eu за розмірами. Значення x вказує на те, що ріст мікрочастинок BaCl₂-Eu у матриці CsI визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні.

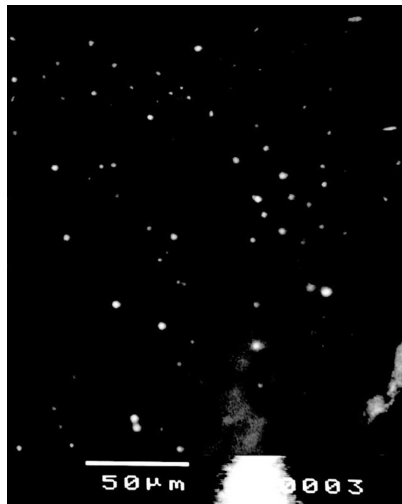
3.2 Утворення мікрочастинок SrCl₂-Eu у матриці CsI

На рис.2. представлено мікрофотографію свіжосколотої поверхні кристалічного зразка CsI-SrCl₂-Eu. Мікроаналіз поверхні показав, що темні області за складом відповідають CsI. Однак на рис.2,а виділяються сірі та світлі області, в яких присутні Sr та Cl. Зазначимо, що концентрація Sr та Cl у сірих областях більша, ніж у світлих, а їх співвідношення близьке до 1:2, що відповідає SrCl₂-Eu. Як видно з рис.2,б, Європій зосереджений тільки у світлих областях кристалічних зразків. Зважаючи, що свічення зумовлене Eu, можна припустити, що світлі області - це SrCl₂, леговані Європієм.

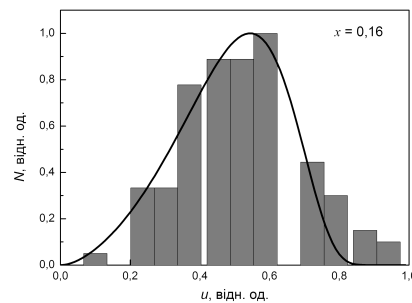
На основі рис.2,а побудована гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок SrCl₂-Eu в діелектричній матриці CsI (рис. 2,б). Суцільною кривою зображено узагальнений розподіл ЛСВ (1). Крива розподілу (1) за $x \cong 0,25$ (рис.2,б) найбільш оптимально огинає експериментально отриману гістограму розподілу мікрочастинок SrCl₂-Eu за розмірами. Значення x вказує на те, що ріст мікрочастинок SrCl₂-Eu у матриці CsI визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні.

3.3 Утворення мікрокристалів $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$ у матриці KCl

На рис.3,*a* представлено мікрофотографію свіжосколотої поверхні кристалічного зразка $\text{KCl-BaCl}_2\text{-Eu}$. Мікроаналіз поверхні показав, що темна область на мікрофотографії відповідає складу KCl . За співвідношенням компонент світлим областям відповідає ймовірний склад $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$. Європій, який відповідає за люмінесценцію матеріалу, зосереджений тільки у світлих областях кристалічних зразків, тобто у мікрокристалах $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$. Це корелює з даними мікрорентгенівського аналізу, за якими Eu наявний тільки у світлих областях і відсутній у темних.



а)



б)

Рис. 3. *a* - Мікрофотографії свіжого сколу поверхні кристала $\text{KCl-BaCl}_2(1 \text{ мол.}\%)\text{-Eu}(0,1 \text{ мол.}\%)$, отримані в режимі катодолюмінесценції; *б* - Гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$ в діелектричній матриці KCl .

На основі рис.3,*a* побудована гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$ в діелектричній матриці KCl (рис.3,*б*). Суцільною кривою зображено криву узагальненого розподілу ЛСВ, який за $x \cong 0,16$ оптимально огинає експериментально отриману гістограму розподілу мікрообластей $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$ за розмірами. Значення $x \cong 0,16$ вказує на те, що ріст мікрообластей $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$ у матриці KCl визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на їхній поверхні.

4 Висновки

Методом мікрорентгенівського аналізу досліджено мікрокристали $\text{MeCl}_2\text{-Eu}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) і $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$, дисперговані у матрицях CsI та KCl , відповідно. Формульний склад мікрокристалів у вищевказаних матрицях підтверджено за відповідним співвідношенням компонент.

Шляхом порівняння узагальненого розподілу Ліфшица-Сльозова-Вагнера з гістограмами розподілу мікрочастинок за розмірами встановлено, що ріст мікрокри-

сталів $\text{BaCl}_2\text{-Eu}$, $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ у матриці CsI та $\text{KVa}_2\text{Cl}_5\text{-Eu}$ у матриці KCl визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на їх поверхні.

Список використаної літератури

1. J. Selling, M. Birowosuto, P. Dorenbos, S. Schweizer, J. of Applied Physics **101**, 034901 (2007).
2. N. Cherepy, G. Hull, A. Drobshoff et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 083508 (2008).
3. A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, G. Zimmerer et al., Physica status solidi (a) **202** R101 (2005).
4. И. Лифшиц, В. Слѣзов, ЖЭТФ. **35**, №2, 479 (1958).
5. C. Wagner, Zeit.Electrochem **65**, №7/8, 581 (1961).
6. Р. Венгреневич, Б. Иванский, А. Москалюк, ЖЭТФ **131**, №6, 1040 (2007).
7. В. Скотт, Г. Лав, *Количественный электронно-зондовый микроанализ* (М.: Мир, 1986).

Стаття надійшла до редакції 8.10.2013
прийнята до друку 6.11.2013

CHARACTERISTICS OF FORMATION NANO- AND MICROCRYSTALS IN CsI AND KCl DIELECTRIC MATRICES

T. Demkiv¹, O. Halyatkin¹, S. Myagkota², A. Pushak³,
Yu. Datsyuk¹, L. Demkiv¹, A. Voloshinovskii¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv
8 Kyrylo and Mefodiy Str., 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

²*Lviv State Agrarian University,
1 Volodymyra Velykogo Str., 80381 Dublyany, Lviv, Ukraine*

³*Ukrainian Academy of Printing,
19 Pidgolosko Str., 79020 Lviv, Ukraine*

A microanalysis and study about elemental composition of the surfaces of crystalline samples of dielectric matrix CsI and KCl with embedded scintillation microcrystals was conducted. This samples was grown by Bridgman-Stockbarger method and than was annealed long at a temperature of 200 - 250°C. Distribution histogram of microparticles by size was built and possible mechanisms of microcrystals formation, embedded in CsI and KBr dielectric matrix, was analyzed.

Key words: luminescence, microcrystal, polycrystal, histogram

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ В
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ CsI И KCl**

**Т. Демків¹, О. Галяткин¹, С. Мягкота², А. Пушак³,
Ю. Дацюк¹, Л. Демків¹, А. Волошиновский¹**

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

²*Львовский национальный аграрный университет,
ул. В. Великого 1, 80381, Дубляны, Украина*

³*Украинская академия печатания,
ул. Підголосько 19, 79020, Львов, Украина*

Проведен мікроаналіз і дослідження елементного складу поверхностей кристаллических образцов діелектрических матриц CsI та KCl з диспергированими сцинтиляційними мікрокристаллами, вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера з наступним тривалим віджигом при температурі 200 - 250°C. Побудовані гістограми розподілення мікрочастиць по розмірам і проаналізовані можливі механізми утворення мікрокристаллів, диспергированих в ці діелектрические матриці.

Ключевые слова: люмінесценція, нанокристалл, мікрокристалл, гістограма