

УДК 535.37:538  
PACS 78.70.En, 78.60.Kn

## ВПЛИВ ДОМІШКИ ЄВРОПІУ НА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛІВ $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$

І. Новосад

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна*

В інтервалі температур 85–295 К за умови рентгенівського збудження досліджено люмінесцентні властивості кристалів  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$ ,  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  і  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$ , вирощених за методом Бріджмена–Стокбаргера. Встановлено, що додаткове легування  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  з розплаву домішкою  $\text{EuCl}_3$  приводить до підвищення виходу рентгенолюмінесценції в смугі марганцю. У спектральному складі термостимульованої люмінесценції поліактивованого кристала домінує випромінювання  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів. Запропоновано механізми збудження люмінесценції та запасання світлосуми в  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$ .

**Ключові слова:** кристали  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ , рентгенолюмінесценція, сенсибілізоване свічення, термостимульована люмінесценція.

Раніше в роботах [1–5] показана можливість отримання на основі йодистого кадмію фотохромних матеріалів та сцинтиляторів з коротким часом випромінювальної релаксації. За кімнатної температури шаруваті кристали  $\text{CdI}_2$  при рентгенівському збудженні характеризуються малим виходом люмінесценції з максимумом на ділянці 490–510 нм [5, 6]. Гомологічна домішка  $\text{Cl}^-$  слабо впливає на спектральні характеристики люмінесценції йодистого кадмію [5]. Кристали  $\text{CdI}_2:\text{CdCl}_2$  характеризуються підвищеною радіаційною стійкістю та виходом рентгенолюмінесценції (РЛ) на рівні неактивованого  $\text{CdI}_2$ . В імпульсі сцинтиляцій матеріалу при 295 К, крім основного компонента з часом загасання  $\tau_1 \approx 3,8$  нс, характерного для матриці, спостережено слабкий компонент з  $\tau_2 \approx 15$  нс [5].

Під час легування  $\text{CdI}_2$  з розплаву сполукою  $\text{EuCl}_3$  іони європію вбудовуються в структуру йодистого кадмію в парамагнітному стані  $\text{Eu}^{2+}$ , які заміщують  $\text{Cd}^{2+}$  в регулярних вузлах кристалічної ґратки [2]. Люмінесцентні процеси та процеси запасання світлосуми в  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$  досліджено в роботі [7]. Кристали йодистого кадмію з домішкою  $\text{MnCl}_2$  характеризуються ефективною люмінесценцією  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів в червоній ділянці спектра [5, 6]. На базі сцинтиляторів  $\text{CdI}_2:\text{Mn}$  та промислових кремнієвих фотодіодів показана можливість отримання високочутливих комбінованих детекторів рентгенівського випромінювання [8, 9].

Про спектрально-кінетичні параметри  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_3$  коротко повідомлялось у роботах [10,11]. Показано, що система  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  може бути використана для створення люмінесцентних перетворювачів рентгенівського випромінювання. У статті детальніше розглянено результати дослідження впливу легуючої домішки європію на випромінювальні процеси та запасання світлосуми в кристалах  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$ .

Експерименти проводили на кристалах  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$ ,  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$ , вирощених методом Бріджмена–Стокбаргера із солі кваліфікації “чда”, додатково очищеної комплексним методом [6]. Комбінований кристал  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$ – $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_3$  був отриманий як єдина монокристалічна система в одній кварцовій ампулі за методикою, описаною в роботі [10]. Домішку  $\text{MnCl}_2$  вводили в розплав шихти в кількості 0,5 мол. % та  $\text{EuCl}_3$  – 0,05 мол. %. Зразки розміром  $15 \times 15 \times 1$  мм<sup>3</sup> вирізали з кристалічного злитка и сколювали вздовж шарів перпендикулярно до  $C_6$ -вісі тонким лезом бритви.

Спектри поглинання реєстрували при кімнатній температурі (295 К) за допомогою спектрофотометра “Spectord M-40”. Дослідження спектральних характеристик в температурному інтервалі 85–295 К проводили в металічному кріостаті в умовах вакууму  $\sim 10^{-4}$  Торр. Температуру зразка вимірювали мідь-константановою термопарою, розміщеною на кристалотримачі біля зразка. Швидкість нагріву була 0,15 град/с. Для збудження кристалів використовували апарат УРС-55А (трубка БСВ2-Сц,  $U=45$  кВ,  $I=12$  мА). Опромінення кристалів рентгенівськими квантами здійснювали через берилієве вікно кріостата. Під час дослідження спектрів РЛ випромінювання проходило через товщину зразка. Термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) реєстрували зі сторони падаючого на зразок збуджуючого світіння. Спектри РЛ та криві ТСЛ вимірювали за допомогою монохроматора СФ-4А з фотоелектронним помножувачем ФЭУ-51, сигнал з якого підсилювався підсилювачем постійного струму та подавався на двохкоординатний реєструючий прилад ПДА-1. Дослідження кінетичних параметрів люмінесценції кристалів проводили при імпульсному рентгенівському збудженні (півширина імпульса 1,5 нс) з використанням статичного метода рахунку одиничних квантів за методикою, описаною в роботі [12]. При оцінці часу загасання  $\tau$  люмінесценції кристалів кінетичні криві, отримані при 295 К, перебудовували в координатах  $\lg I(t)$ .

Під час дослідження спектрів поглинання кристала  $\text{CdI}_2$  встановлено, що вони є подібні до спектрів поглинання, описаних у роботі [6]. Довгохвильовий край поглинання йодистого кадмію при 295 К знаходиться в ділянці 385–390 нм (рис. 1, а, крива 1). Легування кристала домішкою  $\text{MnCl}_2$  спричинює незначне зміщення краю поглинання в довгохвильову ділянку спектра і зменшення прозорості в домішкській області (рис. 1, а, крива 2). В імпульсі сцинтиляції інтегрального світіння кристала  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  за цієї температури (рис. 1, б) простежують короткий компонент  $\tau_1 \approx 3,4$  нс світіння матриці та інерційний компонент з  $\tau_2 \approx 450$  мкс, пов’язаний з електронними переходами в іонах  $\text{Mn}^{2+}$  [5, 6, 13].

Гомологічна домішка  $\text{Cl}^-$  практично не впливає на люмінесценцію  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів у йодистому кадмії. При 85 К спектр РЛ кристала  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  містить слабку смугу 540–550 нм, характерну для матриці, та інтенсивну смугу при

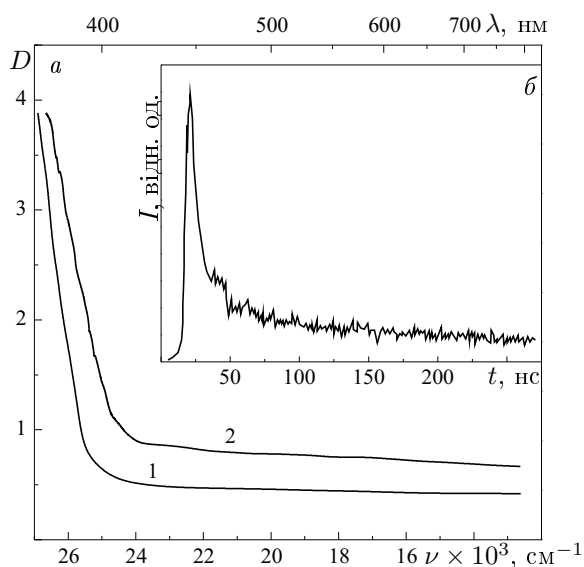


Рис. 1. Спектри поглинання кристалів  $\text{CdI}_2$  (1) і  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  (2) при 295 К (а); кінетика загасання РЛ кристала  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  при 295 К (б)

735 нм, пов'язану з  $\text{Mn}^{2+}$ -центрами. Свічення активованого кристала в короткохвильовій смузі, сильно гаситься і за температури вище 250 К практично не спостерігається. З підвищенням температури зразка до 295 К вихід свічення  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів послаблюється приблизно на 40% і максимум активаторної смуги РЛ зміщується в ділянку 690 нм [5].

На рис. 2 наведено спектри РЛ при 295 К для зразків  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$  (крива 1) і  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  (крива 2), виготовлених, відповідно, з нижньої та верхньої частин комбінованого кристала  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3-\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$ . Для порівняння на рис. 2 (крива 3) також показано спектр РЛ  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$ . З цих даних випливає, що додаткова активація  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  домішкою  $\text{EuCl}_3$  призводить до зростання виходу РЛ в смузі марганцю при 690 нм приблизно на 30%, при цьому не впливає на спектр випромінювання центрів  $\text{Mn}^{2+}$ . Характерним є те, що люмінесценція з максимумом при 585 нм, пов'язана з домішкою Європію [7], в поліактивованому кристалі за високої температури майже не спостережено. Пониження температури до 85 К зумовлює появу слабких смуг з максимумами в областях 490–510 та 580–600 нм, характерних для спектрів випромінювання  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$ , та зміщення основного максимуму РЛ до 730 нм. Температурна залежність випромінювання марганцю в  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  подібна до температурної залежності випромінювання цих центрів в  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  [5]. Встановлено, що за параметрами люмінесценції складові частини комбінованого кристала  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3-\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$ , вирощені в одній ампулі, майже не поступаються аналогічним кристалом, вирощеним в окремих ампулах.

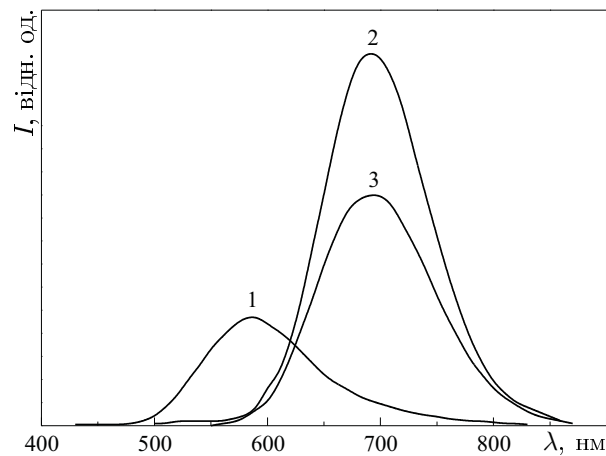


Рис. 2. Спектри РЛ кристалів  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$  (1),  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  (2) і  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  (3) при 295 К

Опромінення кристалів  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  рентгенівськими квантами при 295 К не спричинює запасання світлосуми та забарвлення зразків. Після рентгенівського збудження при 85 К поліактивований кристал при нагріванні до 295 К характеризується слабкою термолюмінесценцією. На кривій ТСЛ, крім неелементарного піка з максимумом при 109 К, який перекривається з більш інтенсивним піком при 133 К, досить селективно проявляються домінуючий 168 К і неелементарний пік при 211 К проміжної інтенсивності (рис. 3). Виявлено, що в інтервалі температур 85–190 К аналогічні особливості спостерігаються на кривій ТСЛ поліактивованого кристала  $\text{CdI}_2:\text{PbI}_2, \text{MnCl}_2$ . У спектральному складі термолюмінесценції поліактивованих кристалів домінує випромінювання  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів. З урахуванням даних дослідження ТСЛ кристалів  $\text{CdI}_2:\text{EuCl}_3$  [7], розкладено криву ТСЛ кристала  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  на гаусові компоненти. При цьому були виділені елементарні піки при 105, 113, 133, 167, 198, 211, 227, 242 та 252 К. Глибина пасток, якщо керуватися положеннями піків ТСЛ [14], дорівнює приблизно 0,23, 0,24, 0,29, 0,36, 0,43, 0,45, 0,49, 0,52 та 0,54 еВ.

Виявлені особливості спектра поглинання  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2$  зумовлені тим, що на фоні довгохвильового спаду смуги переносу заряду [13], яка перекривається з ділянкою власного поглинання матриці, слабкі смуги поглинання, пов'язані з забороненими d–d-переходами в  $\text{Mn}^{2+}$ -центрах [15], в домішковій області практично не проявляються. Випромінювання матеріала в червоній ділянці спектра пов'язане з електрон-фононними переходами  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  в  $\text{Mn}^{2+}$ -центрах, які заміщають іони  $\text{Cd}^{2+}$  в регулярних вузлах кристалічної ґратки [4, 16]. Слабкий вплив домішки хлору на смуги випромінювання марганцю в  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}$  пояснюють тим, що іонам активатора енергетично вигідно знаходитися в оточенні йоду, який володіє більшою поляризуючою здатністю порівняно з іонами хлору [17].

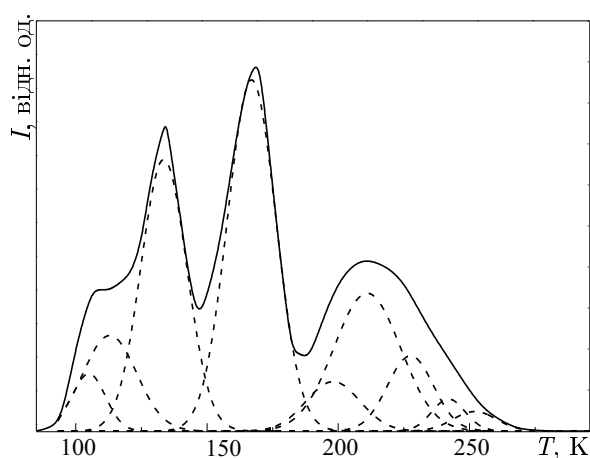


Рис. 3. Крива ТСЛ кристала  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  після рентгенівського збудження при 85 К (суцільна лінія); штриховими лініями показано розклад кривої ТСЛ на гаусові компоненти

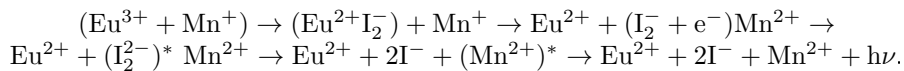
Положення окремих піків на кривих ТСЛ в досліджених кристалофосфорах, як і в кристалах на основі  $\text{CaF}_2$  [18], мало залежить від катіонної домішки. Ряд піків ТСЛ, які повторюються в різних зразках моно- і поліактивованих кристалів йодистого кадмію, в основному пов'язані з мікродфектами ґратки матриці та наявністю домішки хлору. Від активатора та умов приготування кристалофосфорів значно залежить ступінь заповнення окремих рівнів носіями заряду [16]. Природа рівнів захоплення, відповідальних за окремі піки ТСЛ кристалів на основі йодистого кадмію, обговорено у статті [7].

Попередньо в роботі [19] показано, що при оптичному збудженні в поліактивованих кристалах  $\text{CdI}_2:\text{PbI}_2, \text{MnCl}_2$  люмінесценція  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів спостерігається як при внутрішньоцентрових збудженнях, зумовлених d-d-переходами, так і в сенсбілізованому процесі унаслідок міграції енергії від основи кристала та центрів  $\text{Pb}^{2+}$ . При цьому електронно-дірковий механізм є головним механізмом міграції енергії до іонів марганцю. З підвищенням температури ефективність цього механізму передачі енергії від сенсбілізатора до активатора зростає в ході делокалізації електронних збуджень з іонів свинцю при їх фототермічній іонізації. За низьких температур додатково відбувається безвипромінювальна передача енергії до  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів.

Оскільки додаткове легування  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}$  домішкою європію спричинює зростання інтенсивності РЛ марганцю, то можна припустити, що в процесі рентгенівського опромінення зразків люмінесценція цих центрів в  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  збуджується як за механізмом, притаманним для кристала  $\text{CdI}_2:\text{Mn}$  [5, 16], так і в результаті перенесення енергії від іонів  $\text{Eu}^{2+}$ . Враховуючи результати робіт [19–21], можна вважати, що люмінесценція  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів в  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$

виникає в сенсibilізованому процесі в результаті міграції енергії від основи кристала та центрів  $\text{Eu}^{2+}$ , асоційованих з  $\text{Mn}^{2+}$ . Імовірно, що в цьому матеріалі, як і в кристалах  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  [20, 21], частина домішки марганцю з домішкою Європію утворює близькі пари  $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ .

Спектральний склад РЛ і ТСЛ, слабе запасання світлосуми і висока інтенсивність люмінесценції марганцю свідчить про те, що домішкові катіони в  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$  ефективно захоплюють нерелаксовані носії заряду і рекомбінаційні процеси зазвичай відбуваються поблизу активаторних центрів з подальшою передачею енергії іонам марганцю безвипромінювальним механізмом. Міжцентрова міграція енергії імовірно здійснюється електронно-дірковим механізмом згідно наступної схеми. Генеровані рентгенівським збудженням дірки в йодистому кадмії переважно локалізуються на центрах  $\text{Eu}^{2+}$ , а електрони на  $\text{Mn}^{2+}$ -центрах. Це призводить до утворення в момент збудження короткоживучих асоційованих донорно-акцепторних пар  $\text{Eu}^{3+}-\text{Mn}^+$  [11]. Термічно звільнені дірки з іонів  $\text{Eu}^{3+}$  в аніонному оточенні формують центри  $\text{I}_2^-$  [17]. Тунельна рекомбінація цих центрів з електронами, делокалізованими з  $\text{Mn}^+$ , призводить до появи екситонних станів  $(\text{I}_2^-)^*$ , які в процесі безвипромінювальної релаксації передають енергію  $\text{Mn}^{2+}$ -центрам. Рекомбінаційний процес збудження сенсibilізованого свічення марганцю в смузі 690 нм при 295 К описують такою реакцією:



Відносно великий вихід РЛ  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів в  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$  та слабе запасання світлосуми за низьких температур вказують на можливість використання дослідженого люмінофора як радіаційностійкого люмінесцентного перетворювача рентгенівського випромінювання з підвищеною ефективністю реєстрації в пристроях неруйнівного контролю і в комбінованих детекторах типу сцинтилятор-фотодіод [8].

Кристали  $\text{CdI}_2:\text{MnCl}_2, \text{EuCl}_3$  характеризуються інтенсивною активаторною люмінесценцією в червоній області спектра, пов'язаною з електрон-фононними переходами  ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  в  $\text{Mn}^{2+}$ -центрах. За кімнатної температури вони характеризуються високою радіаційною стійкістю, а при 85 К запасають малу світлосуму. У спектральному складі ТСЛ домінує випромінювання  $\text{Mn}^{2+}$ -центрів. Під час рентгенівського збудження люмінесценція домішки марганцю в  $\text{CdI}_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$  виникає в сенсibilізованому процесі в ході міграції енергії від основи кристала і центрів  $\text{Eu}^{2+}$ , асоційованих з  $\text{Mn}^{2+}$ . Міжцентрова електронно-діркова міграція енергії зумовлена тим, що рентгенівське збудження призводить до утворення короткоживучих донорно-акцепторних пар  $\text{Eu}^{3+}-\text{Mn}^+$ . Тунельна рекомбінація термічно звільнених дірок з іонів  $\text{Eu}^{3+}$  з електронами в аніонному оточенні марганцю формує локалізовані аніонні екситони, які в процесі релаксації безвипромінювально передають енергію  $\text{Mn}^{2+}$ -центрам.

1. *Ronda C. R.* Absorption and luminescence of photochromic  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  / C. R. Ronda, E. Zwaal, H. F. Folkersma, A. Lenselink, C. Haas // *J. Sol. St. Chem.* – 1988. – Vol. 72. – P. 80–91.
2. *Бондар В. Д.* Электронный парамагнитный резонанс, параметры и структура центров в кристаллах иодистого кадмия с примесями меди и европия / В. Д. Бондар, А. С. Грудзинский, И. М. Зарицкий, С. П. Колесник // *Физ. тверд. тела.* – 1995. – Т. 37, № 1. – С. 101–106.
3. *Новосад С. С.* Вплив фотохімічних перетворень на оптико-спектральні характеристики кристалів йодистого кадмію з домішкою міді / С. С. Новосад // *Укр. фіз. журн.* – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1311–1317.
4. *Аверкеев В. В.* Исследование кинетики радиoluminesценции в чистых и активированных кристаллах иодистого кадмия / В. В. Аверкеев, И. М. Болеста, И. М. Кравчук, А. Б. Лыскович, В. К. Ляпидевский, В. А. Прорвич // *Укр. физ. журн.* – 1980. – Т. 25, № 8. – С. 1392–1394.
5. *Novosad S. S.* Spectral and kinetic characteristics of luminescent converters on the bases of cadmium iodide / S. S. Novosad, I. S. Novosad, V. E. Goncharuk, L. V. Kostyk // *Functional Mater.* – 2004. – Vol. 11, № 4. – P. 735–741.
6. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / [авт. текста А. Б. Лыскович] – Львов : Вища школа, изд-во при Львов. ун-те, 1982. – 148 с.
7. *Новосад С. С.* Рекомбинационные процессы в кристаллах йодистого кадмия с примесью европия / С. С. Новосад, И. С. Новосад, В. Е. Гончарук // *Журн. приклад. спектроскопии.* – 2009. – Т. 76, № 3. – С. 358–364.
8. *Лыскович А. Б.* Комбинированные детекторы ионизирующих излучений на основе широкозонных слоистых кристаллов и кремниевых фотодиодов / А. Б. Лыскович, Б. А. Беликович, В. Е. Гончарук и др. // *Техн. диагн. и неразруш. контроль.* – 1990. – № 2. – С. 34–39.
9. *Novosad S.* Luminescence detectors of photon irradiation on the base of  $\text{CdI}_2$  / S. Novosad, I. Novosad, V. Goncharuk et al. – Prague. Czech Republic, 2003. – P. 151.
10. *Новосад С. С.* Спектрально-кинетические характеристики комбинированных сцинтилляторов, полученных на основе иодистого кадмия / С. С. Новосад, И. С. Новосад, В. Е. Гончарук, И. М. Кравчук // *X национальная конференция по росту кристаллов (НКРК-2002), 24–29 ноября 2002 г. : тезисы докл.* – Москва, Россия, 2002. – С. 119.
11. *Новосад И. С.* Влияние примеси европия на спектральные характеристики сцинтиллятора  $\text{CdI}_2:\text{Mn,Cl}$  / И. С. Новосад // *Международ. конфер. “Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии” (ИСМАРТ-2010), 14–19 ноября 2010 г. : тезисы докл.* – Харьков, 2010. – С. 82.
12. *Myagkota S. V.* The luminescent and kinetic characteristics of  $\text{CsPbBr}_3$  nanocrystals dispersed in  $\text{CsCdBr}_3$  matrix / S. V. Myagkota, Z. A. Khapko, I. S. Novosad et al. // *Functional Mater.* – 2003. – Vol. 10, № 1. – P. 136–139.
13. *Панасюк М. Р.* Люминесцентные свойства слоистых галогенидов кадмия и кальция, активированных марганцем, при низких температурах / М. Р. Панасюк, В. Е. Гончарук, И. М. Кравчук и др. // *Неорган. материалы.* – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 230–234.

14. Бройнлих П. Термолюминесценция и термостимулированные токи-методы определения параметров центров захвата / П. Бройнлих // В кн. : Физика минералов. – М. : Мир, 1971. – С. 132–155.
15. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. – М.: Недра, 1975. – 327 с.
16. Новосад С. С. Спектрально-кинетические характеристики активированных кристаллов иодистого кадмия / С. С. Новосад, Р. М. Турчак, О. Б. Кушнир et al. // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 1005–1009.
17. Алукер Э. Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочногаллоидных кристаллов / Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов. – Рига : Зинатне, 1979. – 252 с.
18. Alongo P. I. Thermoluminescence of 3d-ions doped CaF<sub>2</sub> / P. I. Alongo, R. Alcala // J. Lumin. – 1980. – Vol. 21, № 2. – P. 147–152.
19. Новосад С. С. Люминесцентные свойства кристаллов CdI<sub>2</sub>, активированных ионами Pb<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> / С. С. Новосад, И. С. Новосад, И. П. Пашук и др. // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 8. – С. 981–987.
20. Rubio O. J. Eu<sup>2+</sup> → Mn<sup>2+</sup> energy transfer in NaCl / O. J. Rubio, S. H. Murrieta, R. C. Powell et al. // Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 31, № 1. – P. 59–67.
21. Garcia M. J. Effect of temperature and ionizing radiation on the Eu – Mn pair in NaCl / M. J. Garcia, S. H. Murrieta, O. J. Rubio // Sol. St. Commun. – 1986. – Vol. 57, № 10. – P. 789–792.

## THE INFLUENCE OF EUROPIUM IMPURITY ON THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub> CRYSTALS

I. Novosad

*Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy str., 8, 79005 Lviv, Ukraine*

The luminescent properties under X-ray excitation of CdI<sub>2</sub>:EuCl<sub>3</sub>, CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub> and CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub>,EuCl<sub>3</sub> crystals grown by Bridgman–Stockbarger technique have been investigated in the 85–295 K temperature range. It has been revealed that the additional activation of CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub> crystal by EuCl<sub>3</sub> impurity from the melt leads to increasing X-ray luminescence efficiency inside the manganese band. The emission of Mn<sup>2+</sup>-centres dominates in the spectrum of thermostimulated luminescence typical for the poly-activated crystal. The mechanisms responsible for excitation of the luminescence and storage of the light sum in CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub>, EuCl<sub>3</sub> have been suggested.

**Key words:** CdI<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup> crystals, X-ray luminescence, sensibilized emission, thermostimulated luminescence.



**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЕВРОПИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub>****И. Новосад**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина*

В интервале температур 85–295 К при рентгеновском возбуждении исследованы люминесцентные свойства кристаллов CdI<sub>2</sub>:EuCl<sub>3</sub>, CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub> и CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub>, EuCl<sub>3</sub>, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера. Установлено, что дополнительное легирование CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub> из расплава примесью EuCl<sub>3</sub> приводит к повышению выхода рентгенолюминесценции в полосе марганца. В спектральном составе термостимулированной люминесценции полиактивированного кристалла доминирует излучение Mn<sup>2+</sup>-центров. Предложены механизмы возбуждения люминесценции и запасаения светосуммы в CdI<sub>2</sub>:MnCl<sub>2</sub>, EuCl<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** кристаллы CdI<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, рентгенолюминесценция, сенсibilizированное свечение, термостимулированная люминесценция.

Статтю отримано: 28.02.2011  
Прийнято до друку: 14.07.2011