

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

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ НАНО- ТА МІКРОКРИСТАЛІВ У ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТРИЦЯХ NaCl, KCl та CsI

Демків Т.¹, Галяткін О.¹, Мягкота С.², Пушак А.³,
Дацюк Ю.¹, Демків Л.¹, Волошиновський А.¹

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 сцинтиляційних мікрокристалів в діелектричних матрицях NaCl, KCl та CsI, вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера з наступним тривалим відпалом за температури 200–250 °С. Побудовано гістограми розподілу мікрокроскопів за розмірами та проаналізовано можливі механізми утворення мікрокристалів, вкраплених в діелектричні матриці NaCl, KCl та CsI.

Ключові слова: люмінесценція, нанокристал, мікрокристал, гістограма

Сцинтилятори є матеріалами, які під час поглинання йонізуючих квантів та елементарних частинок (наприклад електронів чи нейтронів) випромінюють світло. Ця властивість сцинтиляторів широко використовується для детектування йонізуючих випромінювань в медичній техніці [1], антитерористичному контролі, радіаційному моніторингу, діагностиці різних виробів, тощо. Інтенсивний розвиток цих технічних напрямів вимагає значного поліпшення техніко-економічних показників сцинтиляційних детекторів - чутливості, швидкодії, просторового та енергетичного розділення, радіаційної міцності та собівартості виробництва [2].

До перспективних сцинтиляційних матеріалів з високим світловиходом та короткими часами загасання люмінесценції належать матеріали на основі галоїдів лужноземельних металів, активованих рідкісно-земельними йонами [3], [4]. Однак складність отримання однорідних зразків цих матеріалів та їх гігроскопічність обмежують потенціал використання цих кристалів як сцинтиляторів.

Знімає обмеження у використанні гігроскопічних матеріалів вирощування згаданих матеріалів у вигляді активованих мікрокристалів, диспергованих у менш гігроскопічних матрицях. Тривалий післяростовий відпал отриманих кристалів формує

в кристалічних матрицях дисперговані по об'єму мікрофази люмінесцентного матеріалу [5]. Такий підхід дозволяє вирішити проблему, яка обмежує застосування гігроскопічних люмінесцентних матеріалів на практиці. Одночасно він ставить питання механізму утворення мікрочастинок у діелектричних матрицях. Причому люмінесцентні дослідження таких матеріалів свідчать, що інтенсивність люмінесценції кристалічних матриць з вкрапленими мікрофазами співмірна з монокристалічними зразками [6].

Тому дослідження механізмів утворення мікрочастинок $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$, $\text{SrI}_2\text{-Eu}$, $\text{LaCl}_3\text{-Ce}$ у діелектричних матрицях CsI та NaCl є важливою науковою та практичною проблемою, яка вивчалась.

В об'ємних пружних середовищах відбуваються фазові переходи першого роду під час кристалізації рідин, розпаду пересичених твердих розчинів [7]. Одним з етапів фазових переходів першого роду під час кристалізації розплавів або вирощування плівок на поверхні твердих тіл є утворення і наступна еволюція мікрочастинок (МЧ) нової фази. Незалежно від методів отримання зразків і вихідних речовин увесь процес еволюції ансамблів МЧ проходить декілька стадій: зародження часток нової фази, зростання розміру цих часток без зміни їх числа; наступне збільшення розмірів МЧ за рахунок зменшення їх кількості (так звана стадія коалесценції або Оствальдівського дозрівання (ОД)); злиття МЧ в суцільну плівку або тверде тіло. Механізм і кінетика еволюції ансамблів дисперсних часток визначають структуру та фазовий склад твердого тіла або плівки.

Таким чином остання стадія розпаду пересиченого твердого розчину (стадія ОД) визначальна щодо механізмів утворення мікро- та нанокристалів. Основу теорії ОД заклали публікації Ліфшица, Слезова [8] і Вагнера [9]. У рамках теорії ОД, можливо розрахувати зміну з часом середнього розміру кластерів, часову залежність їх кількості в одиниці об'єму, функцію розподілу за розмірами [8], [9], а також, визначити механізм утворення кластерів.

В теорії Ліфшица-Слезова-Вагнера (ЛСВ) розподіл мікрочастинок за розмірами визначається таким співвідношенням [10]:

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

де $u = r / r_{max}$ – відносний розмір мікрочастинок, 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.

1. Експериментальні методи отримання та дослідження домішкових кристалічних фаз у матрицях NaCl , KCl та CsI

Кристалічні зразки вирощували методом Бріджмена-Стокбаргера в кварцевих графітованих ампулах діаметром 5-20 мм. Для отримання мікрочастинок, вкраплених у матриці, проводився довготривалий (40-100 год.) відпал при 200-250°C,

унаслідок якого в кристалічних матрицях NaCl, KCl та CsI формувались мікрофази різного складу.

Мікроструктуру кристалів з диспергованими в них мікрокристалами іншої фази та їхній мікроаналіз проводили на скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-T220A із рентгенівським мікроаналізатором фірми LINK-analytical. Зображення свіжосколотої поверхні досліджуваних кристалів отримували в режимі реєстрації вторинних електронів. Для аналізу отриманих даних використовувався метод співвідношення пік/фон [11].

Вміст домішок церію та європію визначали за значеннями їхніх концентрацій у вихідній шихті, підготовленій для вирощування відповідних кристалів.

Для аналізу використовували мікрофотографії поверхонь, отримані на скануючому електронному мікроскопі. Результати порівнювались із узагальненою функцією розподілу ЛСВ [10], яка враховує як механізм об'ємної дифузії, так і механізм росту мікрокристалів, який контролюється швидкістю утворення хімічних зв'язків на його поверхні.

2. Результати досліджень та їх обговорення

2.1. Утворення активованих європієм стронцієво-місних мікрокристалів у матриці NaCl

Сполуки на основі галогенідів стронцію, активовані іонами Eu^{2+} , привертають сьогодні увагу дослідників як багатообіцяючі сцинтиляційні матеріали. Тому мета дослідження полягала у з'ясуванні умов формування кристалітів стронцієво-місних мікрокристалів, зокрема у кристалічній матриці NaCl.

На рис.1 представлена мікрофотографія поверхні кристалічних зразків $\text{NaCl-SrCl}_2(1 \text{ мол.}\%)\text{-Eu}(0,01 \text{ мол.}\%)$. Мікроаналіз поверхні показав, що світлі області за співвідношенням компонент відповідають ймовірному складу $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$. Це засвідчують і люмінесцентні дослідження, проведені в [12]. Крім цього, Eu, який відповідає за люмінесценцію матеріалу, зосереджений тільки у світлих областях кристалічних зразків (див. рис.1). Цей висновок корелює з результатами мікрорентгенівського аналізу, за яким атоми Eu наявні тільки у світлих областях і відсутні у темних. Таким чином у світлих областях наявна фаза $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$, яка, як правило, є кристалічною.

На основі мікрофотографії (див. рис.1) побудована гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ в діелектричній матриці NaCl (рис.2). Суцільною кривою зображений узагальнений розподіл ЛСВ. Варіаційним параметром був безрозмірний параметр x , який залежить від механізму утворення мікрокристалів. Як видно з рис.2, за $x \cong 0$, 74 крива розподілу 1 оптимально охоплює експериментально отриманий розподіл мікрообластей $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ за розмірами. Значення x вказує на те, що ріст мікрообластей $\text{SrCl}_2\text{-Eu}$ у матриці NaCl визначається об'ємною дифузією.

2.2. Утворення активованих європієм лантановмісних мікрокристалів у матриці KCl

Відомо, що за кімнатної температури власне свічення кристала KCl є практично погашене. Тому за цих умов у системі $\text{KCl-LaCl}_3\text{-Ce}$ основний внесок у катодолюмінесценцію даватиме свічення іонів церію в домішкових мікрокристалах.

Як видно з рис.3, катодолюмінесцентне свічення локалізоване у межах мікрівключень. Поверхня ж матриці KCl, де мікрівключення відсутні, не виявляє катодолюмінесценції. Цей факт свідчить про те, що домішкові йони церію в системі $\text{KCl-LaCl}_3\text{-Eu}$ локалізовані в межах мікрівключень. Як було показано в [13] методами

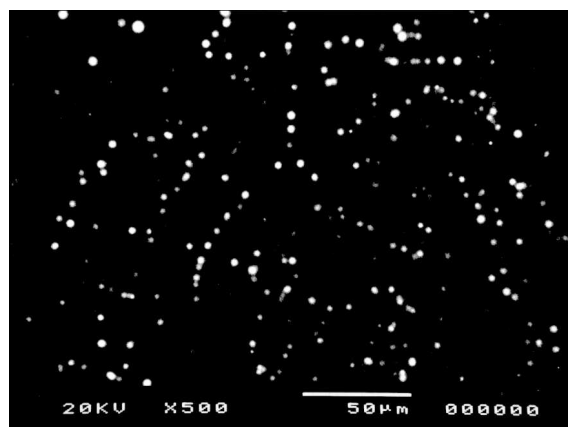


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні кристалічних зразків $\text{NaCl-SrCl}_2(1 \text{ мол.}\%) -\text{Eu}$ (0,01 мол.%), отримана в режимі катодолумінесценції.

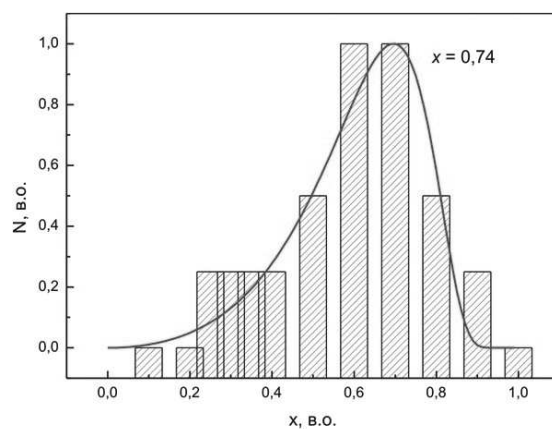


Рис. 2. Гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок SrCl_2-Eu в діелектричній матриці NaCl .

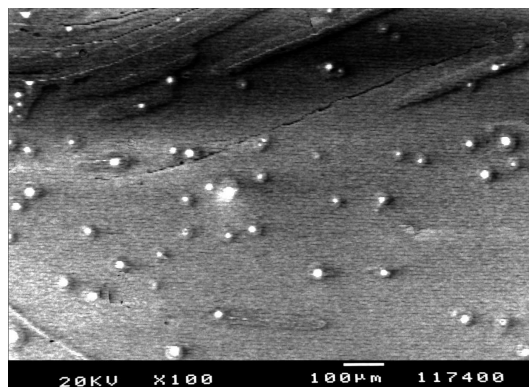


Рис. 3. Мікрофотографія поверхні кристалічних зразків KCl-LaCl_3 (1 мол.%) - CeCl_3 (0,01 мол.%).

мікрорентгенівського аналізу, дана кристалічна система ймовірно складається із мікрокристалів $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{-Eu}$, диспергованих у матриці KCl .

На основі рис.3 побудована гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{-Eu}$ в діелектричній матриці KCl (рис.4). Суцільною кривою зображений узагальнений розподіл ЛСВ. Варіаційним параметром був безрозмірний параметр x , який залежить від механізму утворення мікрокристалів. Як видно з рис.4, за $x \cong 0,9$ крива розподілу (1) оптимально охоплює експериментально отриманий розділ мікрообластей $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{-Eu}$ за розмірами. Значення x вказує на те, що ріст мікрообластей $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{-Eu}$ у матриці KCl контролюється об'ємною дифузією.

2.3. Утворення активованих європійем стронцієвовамісних мікрокристалів у матриці CsI

Досліджено розподіл за розмірами люмінесцентних мікрокристалів, диспергованих у матриці CsI . Мікрофотографії свіжого сколу поверхні невідпаленого кристала CsI-SrI_2 (1мол.%) - Eu (0,01мол.%), представлені на рис.5. В режимі катодолюмінесценції на мікрофотографії (рис.5) спостерігаються мікрообласті розміру 50-200 мкм з більш яскравим свіченням. Крім того, наявні області порядку 100 мкм, інтенсивне свічення в яких локалізовано по їх краях.

Відпал кристала CsI-SrI_2 (1мол.%) - Eu (0,01 мол.%) приводить до більш чіткого розшарування на світлі, сірі та темні області (рис. 6). Світлі області мають розмір 5-30 мкм, сірі – 200-500 мкм.

За даними мікрорентгенівського аналізу темні області за складом відповідають CsI . Концентрація Sr зменшується при переході від найбільш яскравої до темної області.

За співвідношенням компонент світлим областям відповідає ймовірний склад сполуки $\text{CsSrI}_3\text{-Eu}$.

На основі рис.6 побудовано гістограму розподілу за розмірами мікрочастинок $\text{CsSrI}_3\text{-Eu}$ в діелектричній матриці CsI (рис.7). Суцільною кривою зображено узагальнений розподіл ЛСВ (1). Як видно з рис.6, крива розподілу (1) за $x \cong 0,6$ оптимально огинає експериментально отриману гістограму розподілу мікрообластей

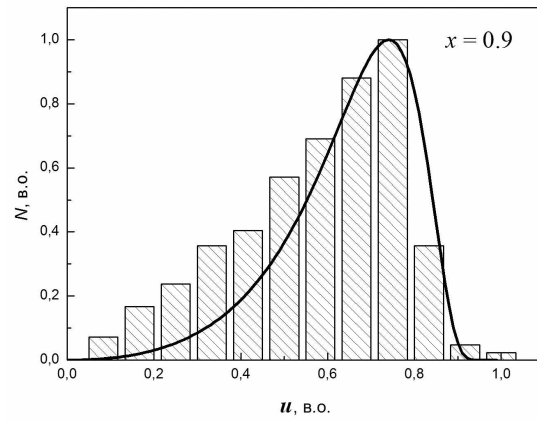


Рис. 4. Гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок K_2LaCl_5 -Eu в діелектричній матриці KCl.

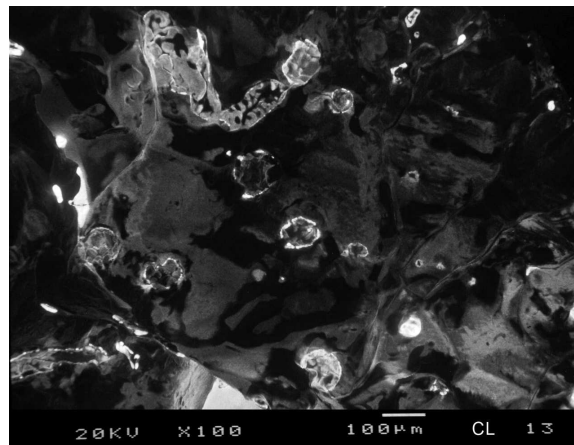


Рис. 5. Мікрофотографії свіжого сколу поверхні невідпаленого кристала $CsI-SrI_2$ (1 мол.%) - Eu (0,01 мол.%), отримані в режимі катодолумінесценції

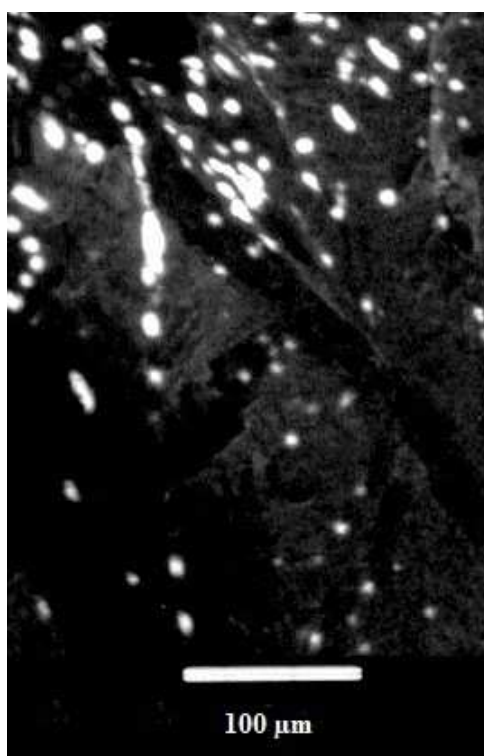


Рис. 6. Мікрофотографія свіжого сколу поверхні відпаленого кристала CsI-SrI₂(1мол.%) - Eu (0,01мол.%), отримана в режимі катодолумінісценції.

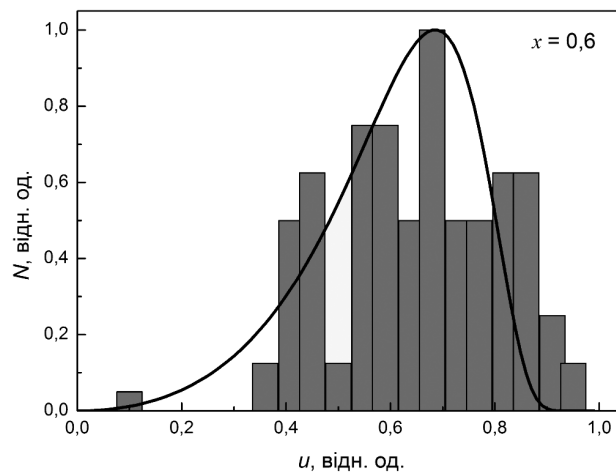


Рис. 7. Гістограма розподілу за розмірами мікрочастинок CsSrI₃-Eu в діелектричній матриці CsI.

CsSrI₃-Eu за розмірами. Числове значення x вказує на те, що під час тривалого температурного відпалу дифузійний механізм росту незначним чином переважає над конкурентним механізмом утворення мікрокристалів, який визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні мікрокристалів.

Висновки

Методом мікрорентгенівського аналізу досліджено мікрокристали SrCl₂-Eu, K₂LaCl₅-Ce та CsSrI₃-Eu, дисперговані в матрицях NaCl, KCl та CsI, відповідно. Формульний склад мікрокристалів у вищевказаних матрицях підтверджено за відповідним співвідношенням компонент.

Шляхом порівняння узагальненого розподілу Ліфшица-Слезова-Вагнера з гістограмами розподілу мікрочастинок за розмірами встановлено, що ріст мікрокристалів SrCl₂-Eu у матриці NaCl, CsSrI₃-Eu у матриці CsI та K₂LaCl₅-Eu у матриці KCl контролюється дифузійним механізмом.

У випадку кристала CsI-SrI₂-Eu незначним чином домінує дифузійний механізм росту кристалів. Конкурентом цьому механізму є механізм, який визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні мікрокристалів.

Список використаної літератури

1. В.Гринев, в зб.: Сцинтилляционные материалы: получение, свойства, применение (Харків: НТК 'Институт монокристаллов' НАН Украины, 2007), с. 415.
2. N. V. Klassen, V. V. Kedrov, V. N. Kurlov et al., IEEE Transactions on Nuclear Science. **55(3)**, 1536 (2008).
3. J. Selling, M. Birowosuto, P. Dorenbos, S. Schweizer, J. of Appl. Phys. **101**, 034901 (2007).

4. *N.J.Cherepy, G.Hull, A.D.Drobshoff, S.A.Payne et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 083508 (2008).
5. *V.V.Vistovsky, P.V.Savchyn, G.B.Stryganyuk et al.*, Journal of Applied Physics. **20**, 325218 (2008).
6. *А.Волошиновский, С.Мягкота, А.Глосковский, С.Зазубович*, Физика твердого тела. **43(10)**, 18081 (2001).
7. *С.А.Кужушкин, Д.А.Григорьев* Тезисы докладов Второй международной конференции по проблемам физической метрологии (1996).
8. *И.М.Лифшиц, В.В.Слёзов*, ЖЭТФ. **35(2)**, 479 (1958).
9. *C. Wagner*, Zs. Electrochem. **65(7/8)**, 581 (1961).
10. *Р.Д.Венгреневич, Б.В.Иванский, А.В.Москалюк*, ЖЭТФ. **131(6)**, 1040 (2007).
11. *В.Скотт*, Количественный электронно-зондовый микроанализ (М.: Мир, 1986).
12. *A.S.Voloshinovskii, A.S.Pushak, V.V.Vistovsky et al.*, Hasyllab Annual report. 749 (2009).
13. *T.Demkiv, V.Vistovsky, P.Savchyn et al.*, Functional Materials. **16(3)**, 225 (2009).

Стаття надійшла до редакції 0.0.2014
прийнята до друку 0.0.2014

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

Demkiv T.¹, Halyatkin O.¹, Myagkota S.², Pushak A.³,
Dathyuk Yu.¹, Demkiv L.¹, Voloshinovskii A.¹

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 NaCl, KCl та CsI 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 НАНО- И
МИКРОКРИСТАЛЛОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТРИЦАХ NaCl, KCl та CsI**

Демків Т.¹, Галяткин О.¹, Мягкота С.², Пушак А.³,
Дацюк Ю.¹, Демків Л.¹, Волошиновский А.¹

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

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

³Украинская академия друкарства,
ул. Підголоско 19, 79020, Львов, Украина

Проведен микроанализ и исследование элементного состава поверхностей кристаллических образцов диэлектрических матриц NaCl, KCl та CsI с диспергированными сцинтилляционными микрокристаллами, выращенными методом Бриджмена-Стокбаргера с последующим длительным отжигом при температуре 200 - 250°C. Построено гистограммы распределения микрочастиц по размерам и проанализированы возможные механизмы образования микрокристаллов, диспергированных в эти диэлектрические матрицы.

Ключевые слова: люминесценция, нанокристалл, микрокристалл, гистограмма