

*На правах рукопису*

**АНТОНЯК**  
Олег Тарасович

УДК 535.33; 535.34; 535.37;  
543.42; 548.0; 620.192

**ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ  
І РАДІАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ  
SrCl<sub>2</sub>-Ce**

01.04.07 — фізика твердого тіла

**А в т о р е ф е р а т**  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук



00357720 (O)

Робота виконана на кафедрі експериментальної фізики Львівського державного університету ім. Івана Франка.

**Науковий керівник** — кандидат фізико-математичних наук, доцент ПІДЗИРАЙЛО Микола Степанович.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор ОХРИМЕНКО Борис Андрійович; доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник МАТКОВСЬКИЙ Андрій Орестович.

**Провідна установа** — Харківський інститут монокристалів.

Захист відбудеться « 3 » 02 1993 р. о 15-15 год. на засіданні спеціалізованої ради Д 068.26.05 при Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Ломоносова, 8а, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І. Франка, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий « 17 » 12 1992 р.

*Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор*

*І. І. ПОЛОВИНКО*

ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН УРСР

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогоднішній день дослідження локальної структури  $R^{3+}$ -центрів у кристалах типу флюориту і вивчення радіаційних властивостей даних кристалів, що охоплює процеси міграції енергії високоенергетичних збуджень і радіаційного дефектоутворення, велись, переважно, ізольовано одне від одного. Такий підхід не міг у достатній мірі адекватно розкрити суть цих тісно пов'язаних між собою явищ. Серед кристалів  $MX_2-R^{3+}$  / $X = F, Cl, Br, I$ / досить добре вивчено лише кристали  $MF_2-R^{3+}$ . В той же час, зміна аніонної підґратки при збереженні симетрії матриці приводить до суттєвих змін як спектральних характеристик внутрішньо-активаторних переходів, так і радіаційних властивостей кристалів. Тому при виборі об'єкта досліджень ми зупинилися на кристалах  $SrCl_2-Ce$ , які належать до структурного типу флюориту, що давало можливість співставляти результати наших досліджень з результатами, отриманими для кристалів  $MF_2-R^{3+}$ .

Мета і завдання роботи. Метою даної роботи було вивчення впливу локальної структури  $Ce^{3+}$ -центрів на оптико-спектральні /в т.ч. люмінесцентні/ і радіаційні властивості кристалів  $SrCl_2-Ce$ . Ця мета досягалась шляхом послідовного виконання наступних завдань:

- синтез кристалів  $SrCl_2-Ce$ ,  $SrCl_2-Ce, K$ ,  $BaCl_2-Ce$  з різноманітними концентраціями активатора;
- дослідження у широкому температурному діапазоні оптико-спектральних характеристик перерахованих вище кристалів;
- розрахунок енергетичних діаграм активаторних центрів різної локальної симетрії в кристалах  $SrCl_2-Ce$ ;
- дослідження кінетики фотолюмінесценції в кристалах  $SrCl_2-Ce$ ;
- вивчення процесів радіаційного дефектоутворення в кристалах  $SrCl_2-Ce$ ,  $SrCl_2-Ce, K$ , їх термостимульованої люмінесценції /ТСЛ/;
- дослідження радіаційних центрів забарвлення в кристалах  $SrCl_2-Ce$ , їх термічних і фотохімічних перетворень;

Вибір методики досліджень. Для досліджень локальної структури активаторних центрів в кристалах  $SrCl_2-Ce$  нами вибрано методи оптико-спектральних /в т.ч. поляризаційних/ вимірювань кристалів з різними концентраціями активатора в широкому температурному і спектральному діапазонах, до яких відноситься

вимірювання спектрів активаторного поглинання; спектрів збудження люмінесценції для різних смуг випромінювання; спектрів фотолюмінесценції при селективному збудженні у різних смугах поглинання і кінетики загасання фотолюмінесценції.

Розрахунки енергетичних діаграм активаторних центрів різноманітної локальної симетрії проводились на основі теоретико-групового аналізу з врахуванням спин-орбітальної та електрон-фононної взаємодії.

Особливості процесів міграції енергії високоенергетичних збуджень в кристалах  $SrCl_2-Ce$  вивчались шляхом дослідження спектрів рентгенолюмінесценції, а також спектрів збудження люмінесценції з використанням синхротронного випромінювання.

Для вивчення процесів радіаційного дефектоутворення в кристалах  $SrCl_2-Ce$ ,  $SrCl_2-Ce,K$  застосовувались методи вимірювання ТСД з обробкою кривих за методом Бічевіна і частковим застосуванням методу Алєнцева-Лока розкладу складних контурів.

Фотохімічні перетворення радіаційних центрів забарвлення в кристалах  $SrCl_2-Ce$  проводились з використанням випромінювання ОКГ.

Наукова новизна і практична цінність. Вперше встановлено локальну симетрію і розраховано енергетичні діаграми простих і кластерних активаторних центрів в кристалах  $SrCl_2-Ce$  у широкому діапазоні концентрації активатора. Виявлено роль кристалічних і псевдолокальних коливань у формуванні тонкої структури низькотемпературних спектрів поглинання і люмінесценції кристалів  $SrCl_2-Ce$ . Досліджено кінетику релаксації і визначено час загасання фотолюмінесценції  $Ce^{3+}$ -центрів.

Вперше досліджено радіаційні властивості кристалів  $SrCl_2-Ce$ . Показано, що структура спектрів стаціонарної рентгенолюмінесценції цих кристалів визначається температурною динамікою вкладів екситонного і активаторного випромінювання, а також концентраційно-залежними екситонно-активаторними процесами міграції енергії збудження.

Встановлено, що при збудженні кристалів  $SrCl_2-Ce$  синхротронним і рентгенівським випромінюванням основним каналом передачі енергії електронних збуджень від матриці до активатора є безвипромінювальний розпад біяктиваторних екситонів в околі локально компенсованих  $Ce^{3+}$ -центрів, кінцевим результатом якого є внутрішньоактиваторна люмінесценція.

Показано, що структура спектрів ТСД кристалів  $SrCl_2-Ce$

обумовлена, переважно, концентраційно залежними процесами рекомбінації дірок, делокалізованих із  $V_K$ -,  $V_{Ca}$ -,  $Cl_i^0$  та  $OX^+$ -центрів, з  $Ce^{2+}$ -центрами, що виникають в процесі низькотемпературного опромінення.

Пояснено інтенсивне радіаційне забарвлення кристалів  $SrCl_2-Ce$  внаслідок їх рентгенівського опромінення, зв'язане з утворенням фотохромних  $OX^-$ ,  $OX^+$  і  $Ce^{3+}$ -центрів, для яких вивчено процеси термоперетворень і фотолізу.

Оптико-спектральні характеристики кристалів  $SrCl_2-Ce$ , малі часи загасання фотолумінесценції  $Ce^{3+}$ -центрів /24 нс/ і значний квантовий вихід /~75%/ лумінесценції при збудженні у смугах активаторного поглинання відкривають перспективу використання монокристалів  $SrCl_2-Ce$  в якості активних елементів ОКГ, що випромінюють в ультрафіолетовій ділянці спектру.

Радіаційні властивості кристалів  $SrCl_2-Ce$  і  $SrCl_2-Ce,K$  дають можливість використовувати їх у ролі скінтіляторів і дозиметрів іонізуючих випромінювань.

Результати роботи дали можливість вперше:

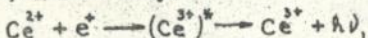
- ідентифікувати смуги спектрів поглинання і фотолумінесценції кристалів  $SrCl_2-Ce$  з відповідними переходами між енергетичними рівнями  $Ce^{3+}$ -центрів певної локальної структури;
- за тонкої структури низькотемпературних спектрів поглинання і лумінесценції визначити частоти кристалічних і псевдолокальних коливань в кристалах  $SrCl_2-Ce$  і співставити їх з фононним спектром  $SrCl_2$ ;
- виявити домінуючу роль екситонного механізму передачі енергії високоенергетичних збуджень в кристалах  $SrCl_2-Ce$  до активаторних випромінюючих центрів;
- встановити характер входження  $K^+$ -іонів у ґратку кристалів  $SrCl_2-Ce,K$  і природу впливу співактивації калієм на процес кластеризації  $Ce^{3+}$ -центрів.
- встановити існування тісного зв'язку між локальною структурою кластерних періодичних центрів і процесом радіаційного забарвлення кристалів  $SrCl_2-Ce$ .

На захист виносяться наступні твердження:

1. Смуги поглинання і фотолумінесценції кристалів  $SrCl_2-Ce$  в області 220-450 нм відносяться до  $4f \rightarrow 5d$ -переходів в активаторних центрах різноманітної локальної симетрії.
2. Тонка структура спектрів поглинання і лумінесценції слабоактивованих кристалів  $SrCl_2-Ce$  при 4,2 К зумовлена як

кристалічними, так псевдолокальними коливаннями.

3. Розраховані енергетичні діаграми  $O_h$  -,  $C_{4v}$  -,  $C_{2v}$  -,  $2:2:2$ -,  $3:4:2$ -центрів  $Ce^{3+}$  в кристалах  $SrCl_2-Ce$  адекватно відображують структуру спектрів поглинання і люмінесценції.
4. При високоенергетичному збудженні /рентгенівським і синхротронним випромінюванням/ кристалів  $SrCl_2-Ce$  основним каналом передачі енергії електронних збуджень від матриці до активатора є безвипромінювальний розпад білактиваторних екситонів в околі локально компенсованих  $Ce^{3+}$ -центрів, кінцевим результатом якого стає збудження внутрішньоактиваторної люмінесценції.
5. Структура спектрів ТСЛ кристалів  $SrCl_2-Ce$  у значній мірі визначається процесами типу:



при якому дірки  $e^+$  можуть делокалізуватися із  $V_A$  -,  $V_{AA}$  -,  $Cl_i^0$  - та  $\Phi X^+$ -центрів.

6. Радіаційне забарвлення кристалів  $SrCl_2-Ce$ , стабільне при 300 К, породжується фотохромними  $\Phi X^-$  і  $\Phi X^+$ -центрами та активаторними  $Ce^{2+}$ -центрами, а також тісно пов'язане з кластерними  $2:2:2/Ce^{3+}$ -центрами.

Об'єм і структура. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, додатку і містить 201 сторінку, що охоплюють 129 стор. машинописного тексту, 57 рисунків, 18 таблиць, список літератури із 180 назв.

В першому /оглядовому/ розділі приводяться літературні дані із спектроскопії  $Ce^{2+}$ -центрів у кристалах  $MF_2-Ce$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) типу флюориту.

Другий /оглядовий/ розділ присвячений розгляду радіаційно-стимульованих явищ у кристалах  $MF_2-R^{3+}$ .

Третій розділ - методичний. В ньому описані використані в роботі методики очистки сировини і вирошування кристалів  $SrCl_2-Ce$ ,  $BaCl_2-Ce$ , вимірювання спектрів поглинання, збудження люмінесценції і фотолюмінесценції, спектрів рентгено- і термостимульованої люмінесценції наведеного поглинання, кінетика фото- і рентгенолюмінесценції при імпульсному збудженні.

Четвертий розділ присвячений оптико-спектральним дослідженням  $Ce^{3+}$ -центрів різноманітної локальної структури в кристалах  $SrCl_2-Ce$ . Наводяться дані розрахунків енергетичних діаграм одинарних і кластерних періодичних центрів. Досліджена кінетика

загасання флуоресценції в кристалах  $SrCl_2-Ce$ .

У п'ятому розділі наведено результати досліджень люмінесценції кристалів  $SrCl_2-Ce$  і  $SrCl_2-Ce, K$  при високоенергетичному збудженні /рентгенолюмінесценція, люмінесценція при синхротронному збудженні, низькотемпературна фосфоресценція/. Розглянуто природу процесів міграції енергії високоенергетичних збуджень від матриці до активатора.

Шостий /завершувчий/ розділ присвячений розгляду результатів досліджень ТСЛ і радіаційного забарвлення кристалів  $SrCl_2-Ce$  і  $SrCl_2-Ce, K$  і їх зв'язком з локальною структурою активаторних центрів.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи обговорювалися і доповідалися на таких симпозіумах і конференціях.

1. VII, VIII, IX Всесоюзних симпозіумах по спектроскопії кристалів, активованих іонами рідкоземельних і перехідних металів /Ленінград, 1982; Свердловськ, 1985; Ленінград, 1990/.
2. VI Всесоюзному симпозіумі "Люмінесцентні приймачі і перетворювачі іонізуючого випромінювання" /Львів, 1988/.
3. VIII Всесоюзній конференції з фізики вакуумного ультрафіолету і його взаємодії з речовиною ВУФ-89 /Іркутськ, 1989/.
4. Щорічних наукових конференціях Львівського державного університету ім. І.Франка /1982-1991/.

За матеріалами дисертації опубліковано 10 робіт в наукових журналах і збірниках.

## ЗМІСТ РОБОТИ

Оптична спектроскопія  $Ce^{3+}$ -центрів різноманітної локальної структури в кристалах  $SrCl_2-Ce$ .

На основі аналізу спектрів поглинання, збудження люмінесценції і спектрів фотолюмінесценції монокристалів  $SrCl_2-Ce$ , виміряних в діапазоні 4,2-300 К, як у звичайному, так і в поляризованому світлі, встановлено, що в залежності від концентрації активатора, в цих кристалах виникають  $Ce^{3+}$ -центри різноманітної локальної структури, як прості /однарні/: тетрагональні / $C_{4v}$ /, тригональні / $C_{3v}$ /, кубічні / $O_h$ /, так і складні: ромбічні / $C_{2v}$ /, а також кластерні 2:2:2- і 3:4:2-центри.

Зокрема, виявилось, що в слабоактивованих монокристалах  $SrCl_2-Ce$ , спеціально не очищених від кисню, іони  $Ce^{3+}$

перебувають в різному локальному оточенні і утворюють два типи центрів: центри типу I мають  $C_{wv}$ -симетрію, а центри типу II відносяться до окиснево-окисних перівних центрів [1, 2, 3].

Встановлено, що  $C_{wv}$ -центрам  $Ce^{3+}$  відповідають смуги 4f-5d-поглинання: 326; 234; 228,5 і 222 нм при збудженні в яких виникають смуги 5d-4f-лімінесценції: 339,5 і 366 нм. Окиснево-окисним перівним центрам типу II / $C_{2v}$ / відповідають смуги поглинання 247 нм і смуги лімінесценції 372,5 нм і 405 нм.

В кристалах  $SrCl_2-Ce$ , очищених від ксиону згідно спеціальної технології [3], при концентраціях перів  $2 \cdot 10^{-4} \leq C_{Ca} \leq 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол% домінують  $C_{wv}$ -центри  $Ce^{3+}$ . При концентраціях  $5 \cdot 10^{-3} \leq C_{Ca} \leq 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол% виникають  $C_{2v}$ - і 2:2:2-кластери, а при  $C_{Ca} \geq 1$  мол% - 3:4:2-кластери  $Ce^{3+}$ . Основними лімінесцентними центрами при великих концентраціях активатора є 2:2:2-центри / $\lambda_{длм} = 358$  і 366 нм/, енергія збудження до яких ефективно передається і від інших типів центрів.

Вперше виявлено тонку структуру електронно-коливних спектрів поглинання /рис. 1/ і лімінесценції /рис. 2/ слабоактивованих безкисневих кристалів  $SrCl_2-Ce^{3+}$ .

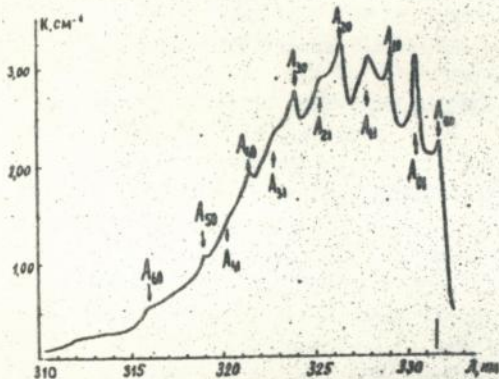


Рис. 1. Довгохвильова 4f-5d смуга поглинання  $Ce^{3+}$ -центрів у безкисневих монокристалах  $SrCl_2-Ce$  / $C_{Ca} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол%/ при 4,2 К. Вертикальним риском відмічено положення піку, що відповідає переходу  $4f_7^1 \rightarrow e_7^1$  в  $C_{wv}$ -центрі  $Ce^{3+}$ .

Проведений теоретико-груповий аналіз, а також розрахунки енергій розщеплених термів дали можливість провести симетричну ідентифікацію міжконфігураційних 4f-5d-переходів в іонах активатора:  $4f_7^1 \rightarrow e_7^1$  / $A_{00}$ , 331,6 нм/,  $e_7^1 \rightarrow 4f_6^1$  / $B_{00}$ , 332,03 нм/,  $e_7^1 \rightarrow 4f_7^2$  / $C_{00}$ , 335,5 нм/,  $e_7^1 \rightarrow 4f_6^2$  / $D_{00}$ , 337,4 нм/,  $e_7^1 \rightarrow 4f_7^3$  / $E_{00}$ , 337,8 нм/,  $e_7^1 \rightarrow 4f_6^3$  / $F_{00}$ , 339,9 нм/,  $e_7^1 \rightarrow 4f_7^4$  / $G_{00}$ , 363,4 нм/. Поряд із звичайними лінійними

електрон-фононими взаємодіями враховувались також і взаємодії вищих порядків.

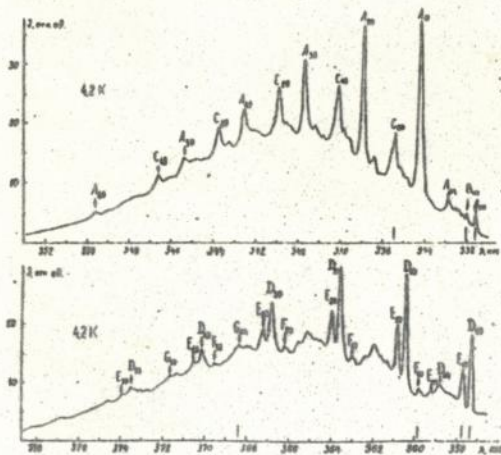


Рис. 2. Спектр люмінесценції безкисневих монокристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce} / C_{\text{Ce}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол%/ при 4,2 К. Вертикальними рисками відмічено піки електронних  $d \rightarrow f$ -переходів в  $C_{\text{IV}}$ -центрах  $\text{Ce}^{3+}$ .

Виявлено внесок у тонку структуру спектрів як кристалічних  $\text{Ta}_2 / 58 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\text{Ta}_1 / 75 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{La} / 86 \text{ cm}^{-1}$  і  $\text{TO}_1 / 118 \text{ cm}^{-1}$ , так і псевдолокального  $\text{LO} / 243 \text{ cm}^{-1}$  коливань [4].

Для кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  вперше розраховано положення термів іонів  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалічних полях різної симетрії з врахуванням спин-орбітальної взаємодії /рис: 3/ [5] /.

Розрахунки проводились з припущенням кластерного характеру кожного конкретного центру, тобто із нехтуванням взаємодій між сусідніми кластерами. При цьому припускалося, що навколишнє поле практично не змінюється за рахунок збурення  $\text{Ce}^{3+}$  або змінюється в дуже незначній мірі. Для отримання розрахункових значень максимумів в спектрах поглинання і люмінесценції, що відповідають певним переходам між термами  $\text{Ce}^{3+}$ , та оцінки їх інтенсивностей було враховано електрон-фононну взаємодію [4].

З метою збільшення відносної концентрації  $O_{\text{II}}$ -центрів і додаткового дослідження умов, що впливають на процеси кластеризації активатора в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$ , нами було спінактивовано останні іонами  $\text{K}^+ / C_{\text{Ce}} = 1,7 \cdot 10^{-3} + 1,3 \cdot 10^{-1}$ ;  $C_{\text{K}} = 2,5 \cdot 10^{-3} - 7,1 \cdot 10^{-1}$  мол%. В слабоактивованих кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce,K}$ , крім  $C_{\text{IV}}$ -, виявлено  $O_{\text{II}}$ -центри  $\text{Ce}^{3+} / \lambda_{\text{погл.}} = 242 \text{ nm}$ , а також  $\text{Ce}^{2+}$ -центри, розташовані поблизу домішково-вакантних диполів  $/\text{ДВД}/ \text{K}^+ \text{V}_{\text{Cl}} / \lambda_{\text{погл.}} = 245 \text{ nm}$ . У сильноактивованих кристалах

$\text{SrCl}_2\text{-Ce, K}$  не виявлено смуг  $C_{2v}$  - і 2:2:2-кластерів церію, домінуючих в сильноактивованих кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$ .

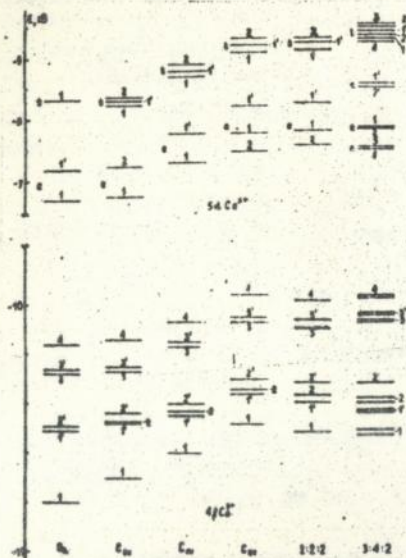


Рис. 3. Енергетичні діаграми електронних термів  $\text{Ce}^{3+}$  - центрів різної симетрії в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  : I-4 -  $\Gamma_7^1, \Gamma_7^2, \Gamma_7^3, \Gamma_7^4$ ; I'-3' -  $\Gamma_6^1, \Gamma_6^2, \Gamma_6^3$ .

Таким чином, в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce, K}$  іони  $\text{K}^+$  входять в ґратку як індивідуально, сприяючи утворенню кубічних  $\text{Ce}^{3+}$  - центрів, так і у складі ДВД  $\text{K}^+\text{V}_{\text{Cl}}$ , які розміщені в околі  $\text{Ce}^{3+}$  - центрів і перешкоджають утворенню церієвих  $C_{2v}$  - і 2:2:2-кластерів.

Кінетика післязв'язування фотолімінесценції кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  має експоненціальний характер. У слабоактивованих кристалах значення часу загасання  $\tau = 24 \pm 0,5$  не залежить від температури, а в сильноактивованих кристалах  $\tau$  змінюється в залежності від температури і спектрального діапазону збудження. Останнє вказує на те, що передача енергії між поглинаючими і випромінюючими центрами здійснюється різними шляхами, наприклад, як шляхом реабсорбції випромінювання простих центрів кластерними, так і в процесі переходу з релаксованих електронно-коливних рівнів простих центрів на відповідні рівні кластерних центрів, що відбувається при участі фонових процесів.

Лімінесценція кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  і  $\text{SrCl}_2\text{-Ce, K}$  при високоенергетичному збудженні.

Спектральний склад рентгенолімінесценції /РЛ/ кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  залежить як від температури, так і від концентрації активатора. У слабоактивованих зразках  $C_{\text{Ce}} \approx 10^{-3}$  мол./ контур

$J(\lambda)$  РЛ в загальному випадку /рис. 4/ складається з чотирьох смуг, внесок яких у сумарний контур змінюється з температурою [6]. Смуги РЛ 340 і 366 нм обумовлені  $5d \rightarrow 4f$ -переходами в окремих іонах  $Ce^{3+}$ , а дві інші, присутні також у чистих кристалах  $SrCl_2$ , відповідають випромінюванню синглетних /313 нм/ і триплетних /400 нм/ автолокалізованих екситонів /САЛЕ і ТАЛЕ/.

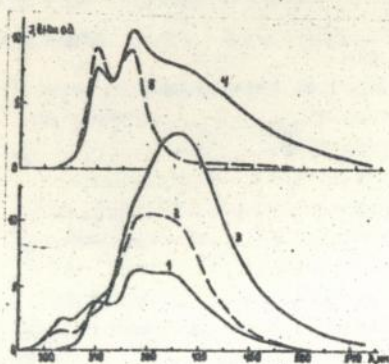


Рис. 4. Спектри рентгенолімієсценції кристалів  $SrCl_2-Ce$  з  $C_{Ce} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол%: 1 -  $T=7$  К, 2 - 20, 3 - 80, 4 - 286, 5 - 412.

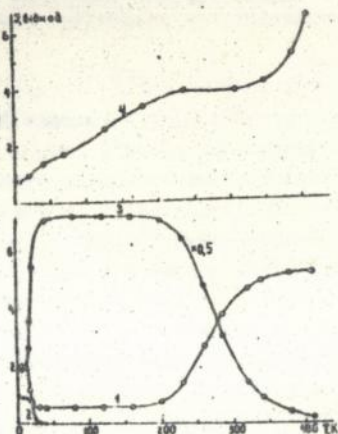
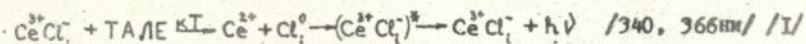


Рис. 5. Температурні залежності інтегральних інтенсивностей окремих смуг РЛ кристалів  $SrCl_2-Ce$ : 1- 340+366, 2- 313, 3- 400, 4- 358+366 нм; 1-3-  $C_{Ce} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ , 4-  $1,5 \cdot 10^{-1}$  мол%.

Показано, що при  $C_{Ce} \leq 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол% кінетика загасання РЛ визначається часом життя ТАЛЕ / $0,7 \leq \tau \leq 5,0$  мкс/. При  $C_{Ce} \gg 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол% зростає внесок малоінерційного свічення / $\tau_{к} \approx 35$  нс,  $\tau_0 \approx 0,25$  мкс/.

На основі аналізу температурних залежностей інтегральних інтенсивностей окремих смуг РЛ /рис. 5/ та досліджень кінетики загасання післясвічення зроблено висновок про характер взаємодії екситонів з  $Ce^{3+}$ -центрами різної структури. В області  $7 \leq T \leq 40$  К спостерігається передача енергії від САЛЕ до  $C_{CV}$ -центрів  $Ce^{3+}$ , яка може здійснюватись як внаслідок реабсорбції.

екситонного випромінювання  $Ce^{3+}$ -центрами [3], так і при диполь-дипольній взаємодії ТАЛЕ і  $C_{qv}$ -центрів  $Ce^{3+}$ , осі яких  $\langle 100 \rangle$  співпадають. Натомість, в діапазоні  $7 \leq T \leq 190$  К ймовірність передачі енергії ТАЛЕ до перізових  $C_{qv}$ -центрів незначна і помітно зростає лише при  $T > 200$  К, що зв'язано з термічно активованим процесом розпаду білактиваторного ТАЛЕ, який супроводжується іонізацією активатора і компенсатора з наступною їх рекомбінацією у генетичних парах:



Наявність даного процесу підтверджується квазімономолекулярною кінетикою РЛ при  $T > 200$  К. Оскільки  $\tau_{ТАЛЕ} \gg \tau_{Ce^{3+}} = 25$  нс, то кінетика РЛ визначається часом життя ТАЛЕ.

При зростанні  $C_{Ca}$  у кристалах  $SrCl_2-Ce$  відбувається збільшення ймовірності безвипромінювального розпаду ТАЛЕ, енергія яких передається кластерним центрам  $Ce^{3+}$ , які збуджуються, на наш погляд, як нерелаксованими /гарячими/ екситонами, так і згідно сенсифікаційного механізму трансформації енергії від релаксованих екситонів до активатора внаслідок диполь-дипольної взаємодії /осі  $\langle III \rangle$  ТАЛЕ і кластерних центрів  $Ce^{3+}$  типів 2:2:2 та  $C_{2v}$  збігаються/. Реалізація даних механізмів приводить до виникнення короткотривалої компоненти РЛ, домінуючої при  $T \leq 80$  К.

Таким чином, у процесі переносу енергії високоенергетичних збуджень від матриці до активатора в кристалах  $SrCl_2-Ce$  основну роль відіграють екситонні механізми, дія яких істотно залежить від температури, концентрації активатора та локальної будови активаторних центрів.

Вивчено спектри збудження фотолумінесценції /СЗЛ/ в області ВУФ кристалів  $SrCl_2$  і  $SrCl_2-Ce$  /  $C_{Ca} = 1,2 \cdot 10^{-3} + 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол%/ з використанням синхротронного випромінювання /4 + 30 еВ/ [7]. Показано, що основний пік в СЗЛ при 300 К /7,10 еВ/ /рис. 6, крива I/ відповідає збудженню в чистому  $SrCl_2$  триплетних екситонів в енергію зв'язку  $E_3 = 0,5$  еВ, що відносяться до переходу  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ . Інші високоенергетичні піки зв'язані з виникненням одного і двох вторинних екситонів. Встановлено, що ймовірність утворення автолокалізованих екситонів у процесі термалізації електронно-діркових пар в  $SrCl_2$  доволі незначна.

В кристалах  $SrCl_2-Ce$  /  $C_{Ca} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол%/ спостерігається майже пілковите зникнення смуги в СЗЛ 7,10 еВ, натомість виникає

нова смуга /6,6 еВ при 300 К; 6,8 еВ при 80 К /рис. 6, криві 2 і 3/, що відповідає утворенню білактиваторних екситонів /БЕ/ з  $E_g = 1,0$  еВ. В кристалах SrCl<sub>2</sub>-Ce з малими  $C_{Ce}$  не спостерігається значного зростання квантового виходу  $\eta$  в області утворення електронно-діркових пар, з чого випливає, що активний поперечний переріз захоплення останих  $Ce^{3+}$ -центрами є доволі незначним. Останнє може бути викликано незначною концентрацією кубічних перієвих центрів.

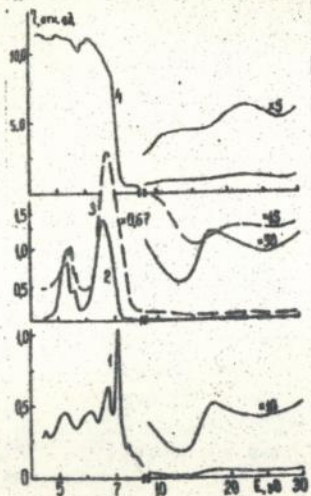


Рис. 6. Спектри збудження фотолумінесценції кристалів SrCl<sub>2</sub> /1/ і SrCl<sub>2</sub>-Ce /2-4/ з використанням синхротронного випромінювання /4 ← 30 еВ/. 1, 2, 4 - T=300 К, 3 - T=80 К; 2, 3 -  $C_{Ce} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол%, 4 -  $C_{Ce} = 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол%.

Для сильноактивованих кристалів SrCl<sub>2</sub>-Ce /  $C_{Ce} = 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол% / виявлене деяке зростання активаторної лумінесценції /рис. 6, крива 4/, обумовлене захопленням іонами  $Ce^{3+}$  компонент електронно-діркових пар, зв'язане із збільшенням частини

центрів з нелокальною компенсацією надлишкового заряду  $Ce^{3+}$  / $O_h$  і неповністю компенсовані кластерні центри/. Одночасно спостерігається розширення смуги СЗД БЕ і її перекривання з активаторними смугами кластерних  $Ce^{3+}$ -центрів / $C_{2v}$ , 2:2:2 та ін./ . При цьому екситонне свічення повністю погашене, а енергія поглинання в смузі БЕ ефективно передається до кластерних перієвих центрів, випромінювання яких стає домінуючим.

Таким чином, при високоенергетичному збудженні кристалів SrCl<sub>2</sub>-Ce основним каналом передачі енергії електронних збуджень від матриці до активатора є безвипромінювальний розпад БЕ поблизу локально компенсованих  $Ce^{3+}$ -центрів, кінцевим результатом якого є збудження внутрішньоактиваторної лумінесценції.

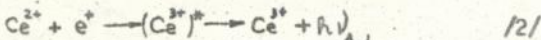
Співактивація іонами  $K^+$  приводить до значних змін спектрів РЛ кристалів SrCl<sub>2</sub>-Ce, K [8], головні з яких полягають у прояві домінуючої ролі випромінювання одинарних  $Ce^{3+}$ -центрів і

підвищенні енергетичного виходу інтегральної РЛ у випадку слабоактивованих кристалів /при 300 К  $\varphi_{SrCl_2-Ce,K} \approx \varphi_{Cs_2I-Tl} = 12\%$ ./

Природа ТСЛ і радіаційне забарвлення кристалів

$SrCl_2-Ce$  і  $SrCl_2-Ce,K$ .

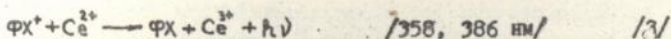
Встановлено, що характер радіаційного дефектоутворення в кристалах  $SrCl_2-Ce$  кардинально залежить від концентрації активатора. Для слабоактивованих кристалів  $C_{Ce} \leq 1,2 \cdot 10^{-3}$  мол%/ на основі аналізу форми елементарних контурів, з яких складаються криві ТСЛ, виміряні при різних дозах попереднього опромінення рентгенівською радіацією, зроблено висновки про характер кінетики відповідних радіаційних процесів [9]. Встановлено, що ТСЛ в піках  $T_m \approx 108$  К і  $T_m \approx 295$  К має бімолекулярну, а в піках  $T_m = 122$  і  $T_m = 274$  К - мономолекулярну кінетику. На основі співвідношень Бічевіна визначено енергію активації, що відповідає основним пікам ТСЛ. Спектральний склад ТСЛ низькотемпературної групи піків /90-130 К/ відповідає як внутрішньоцентровим переходам в кубічних  $Ce^{3+}$ -центрах, так і рекомбінації матричних радіаційних дефектів. Для більш високотемпературної /240-330 К/ групи піків ТСЛ характерним є внутрішньоцентрове свічення локально компенсованих  $Ce^{3+}$ -центрів /в основному,  $C_{\text{vac}}$ -центрів/. Склад ТСЛ кристалів  $SrCl_2-Ce$  у значній мірі визначається процесами типу:



що веде до внутрішньоцентрової лімінесценції  $Ce^{3+}$ -центрів. При цьому дірки  $e^+$  делокалізуються із  $V_K$ -,  $V_{KA}$  - і  $Cl_i^0$ -центрів, а конкретний розподіл їх відносних концентрацій між переліченими центрами залежить від температури кристалу і дози іонізуючого опромінення.

Після низькотемпературного /4,2 К/ опромінення слабоактивованих кристалів  $SrCl_2-Ce$  іонізуючою радіацією основна доля світлосуми ТСЛ зосереджена в піках 65,5 і 87,5 К, що виникають при опустошенні діркових пасток/ очевидно, Н-центрів/.

Основна частка локалізованих дірок, породжених високоенергетичними опроміненнями сильноактивованих кристалів  $SrCl_2-Ce$  при 77 К, зосереджується у складі фотохромних  $FH^+$ -центрів і приводить до запасаєння значних світлосум, які висвічуються в області 400 К в результаті процесу:



Під впливом рентгенівської радіації в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  / $C_{\text{Ce}} = 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол%/ наводяться центри забарвлення, що характеризуються складним спектром наведеного поглинання /НП/ /рис.7/, що містить взаємно перекриті смуги різної півширини [10]. Виявилось, що квазілінійчасті смуги належать одиничним /кубічним/ іонам  $\text{Ce}^{2+}$ , а широкі смуги -  $\text{ФХ-}/750 \text{ /}\pi \text{ /}$ ,  $519 \text{ /}\beta \text{ /}$ ,  $378 \text{ /}\pi \text{ /}$  нм/ і  $\text{ФХ}^+ - /620 \text{ /}\pi \text{ /}$ ,  $446 \text{ /}\beta \text{ /}$ ,  $340 \text{ /}\pi \text{ /}$  нм/ центрам.

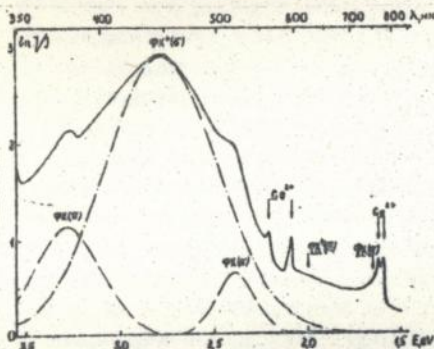


Рис. 7. Спектр наведеного поглинання кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  / $C_{\text{Ce}} = 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол%/ при 80 К після опромінення рентгенівською радіацією.  $t_R = 2$  год.,  $T_R = 140$  К.

Грунтуючись на даній інтерпретації, побудовано енергетичні діаграми  $\text{ФХ-}$  і  $\text{ФХ}^+$ -центрів, структури яких однакові, при цьому відповідні смуги  $\text{ФХ}^+$ -центрів є дещо зміщеними у високоенергетичну сторону спектру.

Найбільш кардинальні термічні перетворення центрів забарвлення /спектрів НП/ в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  здійснюються в температурному діапазоні, який містить пік ТСЛ 394 К за схемою /2/, згідно з якою дірки  $\text{ФХ}^+$ -центрів рекомбінують з електронами  $\text{Ce}^{2+}$ -центрів.

Радіаційні центри забарвлення в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  володіють вибірковою чутливістю до дії світла визначеного спектрального діапазону, зв'язаного з фотоіонізаційними процесами і переносом заряду між даними центрами. Фотоліз останніх відбувається при однофотонному /560 нм/ і двофотонному /337, 440 нм/ поглинанні. Двофотонне поглинання в смугах НП спостерігалось при опроміненні кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  випромінюванням азотного та гелія-кадмієвого лазерів. Спостерігалась тіонія зв'язок радіаційного забарвлення кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$  з кластерними /2:2:2/  $\text{Ce}^{2+}$ -центрами. Співактивація іонами  $\text{K}^+$  знизжує густину забарвлення.

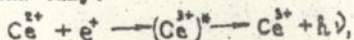
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вперше виявлено тонку структуру електронно-коливних спектрів поглинання /рис. 1/ і люмінесценції /рис. 2/ слабоактивованих безкисневих кристалів  $SrCl_2-Ce$ . Проведено симетричну ідентифікацію міжконфігураційних  $4f-5d$ -переходів в іонах активатора. Для домінуючих  $C_{IV}$ -центрів виявлено внесок у тонку структуру як кристалічних, так і псевдолокальних коливань.
2. Для кристалів  $SrCl_2-Ce$  вперше розраховано положення термів іонів у кристалічних полях різної симетрії з врахуванням спин-орбітальної взаємодії. Побудовано енергетичні діаграми як для одиначних:  $O_h$  -,  $C_{IV}$  -,  $C_{2V}$  -, так і для складних:  $C_{2V}$  -, 2:2:2-, 3:4:2-центрів. Встановлено, що в діапазоні концентрації  $5 \cdot 10^{-3} \leq C_{Ca} \leq 1,5 \cdot 10^{-1}$  мол% виникають складні  $C_{2V}$  - і 2:2:2-центри, а при  $C_{Ca} = 1,0$  мол% - 3:4:2-центри. При великих концентраціях активатора основними центрами освічення є складні 2:2:2-центри, енергія збудження до яких ефективно передається від інших типів центрів.
3. Вперше виміряно кінетику післясвічення фотолюмінесценції кристалів  $SrCl_2-Ce$ . В слабоактивованих кристалах значення часу післясвічення,  $\tau = 2,4 \pm 0,5$  нс, не залежить від температури, а у сильноактивованих кристалах  $\tau$  змінюється в залежності від температури і спектрального діапазону збудження.
4. Досліджено спектри стаціонарної РЛ кристалів  $SrCl_2$  і  $SrCl_2-Ce$  в області 4,2-415 К і кінетика післясвічення при збудженні імпульсним джерелом рентгенівського випромінювання. Зафіксовано свічення автоокислованих  $Zr^{3+}$  /6/ і  $400 \text{ /}\mu\text{/ nm/}$  екситонів і  $Ce^{3+}$ -центрів /одиначних і кластерних/. Запропоновано можливі механізми міграції енергії високоенергетичного збудження від матриці до активатора.
5. Вперше досліджено спектри збудження люмінесценції в області ВУФ кристалів  $SrCl_2$  і  $SrCl_2-Ce$  з використанням синхротронного випромінювання /4-30 еВ/. Встановлено, що при високоенергетичному збудженні кристалів  $SrCl_2-Ce$  основним каналом передачі енергії від матриці до активатора є безвипромінювальний розпад біляактиваторних екситонів поблизу локально компенсованих  $Ce^{3+}$ -центрів, кінцевим результатом

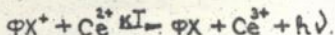
якого є збудження внутрішньоактиваторної лумінесценції.

Б. Встановлено, що в кристалах  $SrCl_2-Ce, K$  іони  $K^+$  входять в ґратку як індивідуально, сприяючи утворенню кубічних центрів  $Ce^{3+}$ , так і у складі домішково-вакантних диполів  $K^+V_{Ca}$ , розміщених в околі  $Ce^{3+}$ -центрів, переходячи утворенню періових кластерів 2:2:2- і  $C_{2V}$ -центрів. Співактивація іонами  $K^+$  приводить до значних змін спектру в рентгенолумінесценції кристалів  $SrCl_2-Ce, K$ , головними в яких є домінуюча роль у випромінюванні одинарних  $Ce^{3+}$ -центрів і підвищення енергетичного виходу інтегральної РЛ у випадку слабоактивованих кристалів.

Г. Встановлено, що структура спектрів ТСЛ у значній мірі визначається процесами типу:



при якому дірки  $e^+$  можуть делокалізуватися із  $V_{Ca}$ -,  $V_{K}$ -,  $Cl^0$ -центрів. Основна частка локалізованих дірок, породжених високоенергетичним опроміненням сильноактивованих кристалів  $SrCl_2-Ce$  при 77 К, зосереджена у складі  $FX^+$ -центрів і приводить до запасання значних світлосум, які висвічуються в області 400 К в результаті процесу:



В. Радіаційне забарвлення кристалів  $SrCl_2-Ce$ , стабільне при 300 К, породжується фотохромними  $FX^+$ - і  $FX$ -центрами, а також  $Ce^{3+}$ -центрами і є тісно пов'язаним із кластерними 2:2:2/ $Ce^{3+}$ -центрами. Співактивація іонами  $K^+$  знижує густину забарвлення. Процеси знебарвлення кристалів  $SrCl_2-Ce$  здійснюються при термічних  $T \geq 400$  К/перетвореннях центрів забарвлення, а також при фотолізі останніх, внаслідок однофотонного /560 нм/ і двофотонного /337, 440 нм/ поглинання.

Основні положення дисертації відображені у наступних публікаціях:

І. О лумінесценции  $Ce^{3+}$ -центров в монокристаллах  $SrCl_2-Ce$  и  $BaCl_2-Ce$  / Анто́няк О.Т., Станько Н.Г., Мягкота С.В., Пидзырайло Н.С. // VII Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тезисы докладов. Ленинград: ЛИАФ, 1982. - С.232.

2. Антоняк О.Т., Станько Н.Г., Пидзырайло Н.С. Активаторная люминесценция монокристаллов  $SrCl_2-Ce$  // УФЖ. - 1984. - Т.29, №2. - С.298-300.
3. Антоняк О.Т., Пидзырайло Н.С. Спектроскопия  $Ce^{3+}$ -центров в монокристаллах  $SrCl_2-Ce$  // Опт. и спектр. - 1986. - Т.60, №6. - С.1198-1200.
4. Антоняк О.Т., Китык И.В., Пидзырайло Н.С. Особенности электрон-фононного взаимодействия в  $Ce^{3+}$ -центрах монокристаллов  $SrCl_2-Ce$  // Опт. и спектр. - 1987. - Т.63, №3. - С.529-534.
5. Антоняк О.Т., Китык И.В., Пидзырайло Н.С. Спектроскопия активаторных центров различной локальной симметрии в кристаллах  $SrCl_2-Ce$  // Опт. и спектр. - 1990. - Т.69, №3. - С.606-611.
6. Антоняк О.Т., Пидзырайло Н.С. Особенности рентгенолюминесценции кристаллов  $SrCl_2-Ce$  // УФЖ. - 1990. - Т.35, №7. - С.1003-1008.
7. Антоняк О.Т., Пидзырайло Н.С., Терехин М.А. Люминесценция кристаллов  $SrCl_2$  и  $SrCl_2-Ce$  при высокоэнергетическом возбуждении // Опт. и спектр. - 1991. - Т.71, №2. - С.321-323.
8. Антоняк О.Т., Пидзырайло Н.С. Активаторные центры в кристаллах  $SrCl_2-Ce, K$  // IV Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тезисы докладов. Ленинград, 18-20 мая 1990 г. - Л.: ФТИ, 1990. - С.216.
9. Антоняк О.Т., Пидзырайло Н.С. Термостимулированная люминесценция слабоактивированных кристаллов  $SrCl_2-Ce$ . // УФЖ. - 1991. - Т.36, №3. - С.352-357.
10. Антоняк О.Т., Пидзырайло Н.С. Особенности окраски монокристаллов  $SrCl_2-Ce$  // Материалы VI Всесоюзного симпозиума "Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения", Львов, 26-28 авг. 1988 г. - Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1989. - С.184.

Підписано до друку 03.12.92. Формат 60×84/16. Друк. офсет. Папір офсет.  
Умов. друк. арк. 0,93. Умов. фарб.-відб. 1,17. Обл.-вид. арк. 1,0. Тираж  
100 прим. Зам. 3368.  
Обласна книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефаника; 11.

AB 26.729

**AB 26.729**