

<sup>1</sup>Л.І. Ярицька, канд. фіз.-мат. наук, доцент,  
<sup>2</sup>І.М. Матвійшин, канд. фіз.-мат. наук, доцент,  
<sup>2</sup>Д.П. Слободзян, канд. фіз.-мат. наук, доцент  
 (<sup>1</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності  
<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка)

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛІВ КАДМІЙ ЙОДИДУ, АКТИВОВАНИХ ЄВРОПІЄМ

Досліджено вплив різних концентрацій домішки європію на випромінювальні процеси в кристалах CdI<sub>2</sub>. Показано, що збільшення концентрації домішки європію від 0,05 мол. % до 1 мол. % в кристалі CdI<sub>2</sub> призводить до зменшення інтенсивності збудження люмінесценції в області фундаментального поглинання, але майже не впливає на спектр випромінювання. При збудженні в області активаторного поглинання люмінесценція сильно гаситься. З аналізу отриманих експериментальних даних випливає, що за ФЛ кристалів CdI<sub>2</sub>:Eu відповідають власні та домішкові дефекти, які утворюють асоціати. При цьому випромінювання відбувається між рівнями, зумовленими дефектами кристалічної ґратки. Фотостимульована люмінесценція, що спостерігається в CdI<sub>2</sub>:Eu, виникає в електронній стадії рекомбінаційного процесу і зумовлена рекомбінацією електронів, які вивільнюються з електронних центрів F-типу з дірками, локалізованими поблизу активатора. Тому на основі кристалів CdI<sub>2</sub>:Eu можна створити детектори для реєстрації електромагнітних випромінювань у рентгенівській, ультрафіолетовій та видимій спектральних областях.

**Ключові слова:** люмінесценція, кристал шаруватої структури, сцинтилятор, детектор, спектри збудження, спектри поглинання.

*L.I. Yarytska, I.M. Matviishyn, D.P. Slobodzyan*

## LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF CdI<sub>2</sub> CRYSTALS ACTIVATED BY EUROPIUM

The influence of different europium concentrations on emission processes in CdI<sub>2</sub> crystals were investigated. It was found that the europium admixture increase from 0,05 mol.% up to 1 mol.% in CdI<sub>2</sub> crystals causes the luminescence excitation intensity decrease in the fundamental absorption region and does not have any influence on emission spectra. At excitation in the activator absorption region the luminescence was strongly extinguished. The analysis of experimental data show that photoluminescence of CdI<sub>2</sub>:Eu crystals is connected with self and admixture defects, that form the associates. The radiation takes place between the levels, related with crystal lattice defects with include inter-zonal and un-localized activator excitations. Photo-stimulated luminescence in CdI<sub>2</sub>:Eu is realized in electronic phase of recombination process and is caused by recombination of electrons freed from F-centres with holes, which are localized near the activator. At the base of CdI<sub>2</sub>:Eu crystals it is possible to create the registration detectors for X-ray, ultraviolet and visible bands of spectra of electromagnetic emission.

**Key words:** luminescence, crystals of layered structure, scintillator, detector, excitation spectra, absorption spectra.

**Постановка проблеми.** На теперішній час одним з найважливіших завдань досліджень є створення нових матеріалів із заданими характеристиками, необхідних для подальшого розвитку різних галузей науки і техніки. У цьому плані значний інтерес представляють кристали з шаруватою структурою, багато з яких за хімічним складом і фізичними властивостями займають проміжне положення між діелектриками і напівпровідниками. Така увага до цих кристалів зумовлена перспективами практичного використання їх у багатьох сферах. Вони є хорошими фотохромними матеріалами, потенційними матеріалами для елементів пам'яті, їх використовують у літографії, фотографії, виготовленні електронних плат. Кристали кадмію йодиду мають шарувату структуру; вони є перспективними сцинтиляторами для реєстрації іонізуючого випромінювання з коротким часом загасання ( $\tau < 1$  нс) [1–5]. Кристалічні сполуки на основі CdI<sub>2</sub> не гігроскопічні, вони мають велику вібростійкість, ударостійкість та пластичність. Тому їх можна використовувати в якості датчиків без використання контейнерів. Шарувата структура кристалів зумовлює багато можливостей для прони-

кнення домішок, атоми яких можуть посідати різні кристалографічні позиції елементарної комірки кристалу. Наявність міжшарових порожнин дає змогу інтеркалювати в ці кристали атоми різноманітних домішок (Ag, Pb, Cu, Sn, Ni, Eu), які разом з власними дефектами ґратки можуть утворювати складні агрегати і кластери, які слугуватимуть центрами випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації електронів [6–12].

Кристали  $\text{CdI}_2$  активовані європієм характеризуються малим часом післясвітіння та мають більшу амплітуду сцинтиляцій, ніж неактивовані кристали  $\text{CdI}_2$ , тому можуть бути придатними для виготовлення сцинтиляційних та напівпровідникових детекторів іонізуючих випромінювань та для реєстрації рентгенівського випромінювання при високочастотному режимі збудження. Ефективне використання цих матеріалів потребує глибокого аналізу тих електронних процесів, які відбуваються при високоенергетичному збудженні.

**Метою роботи** є вивчення впливу домішки європію на люмінесцентні властивості кристалів кадмію йодиду. Амплітуда сцинтиляцій кристалів  $\text{CdI}_2:\text{Eu}$  з пониженням температури зростає, максимальне її значення спостерігається в області 150-200 К. Лінійна залежність світловиходу від енергії рентгенівського випромінювання в інтервалі 6,4-17,5 кеВ дозволяє використовувати кристали  $\text{CdI}_2:\text{Eu}$  в спектрометрах іонізуючих випромінювань малих енергій в області температур 150-200 К [12]. Кристали  $\text{CdI}_2:\text{Eu}$  з більшою амплітудою сцинтиляцій, ніж  $\text{CdI}_2$ , і малим часом післясвітіння можуть бути придатними для виготовлення тонкошарових детекторів для реєстрації  $\alpha$ -частинок і детекторів типу сцинтилятор-кремнієвий фотодіод для реєстрації рентгенівського випромінювання при високочастотному режимі збудження.

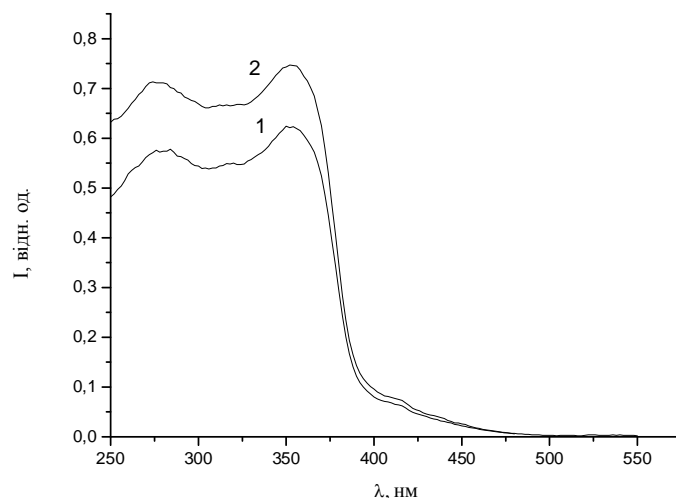
**Виклад основного матеріалу.** В цій роботі з метою вивчення впливу домішкових іонів європію на спектральні характеристики  $\text{CdI}_2$  проведено дослідження спектрів пропускання, збудження та фотолюмінесценції неактивованих кристалів  $\text{CdI}_2$  та кристалів  $\text{CdI}_2:\text{Eu}$  з концентраціями домішки 0,05 мол. %, 0,1 мол. % та 1,0 мол. % при оптичному збудженні.

Монокристалічні зразки вирощували методом Бріджмена – Стокбаргера. Вирощені монокристали сколювали вздовж площини спайності, формуючи зразки для досліджень розміром приблизно  $15 \times 15 \times 1,5$  мм. Спектральні характеристики досліджували за температури 295 К на спектрофлуориметрі CM 2203 у спектральному діапазоні 200-1000 нм.

Як показують попередні дослідження, довгохвильовий край власного поглинання неактивованого кристалу  $\text{CdI}_2$  при кімнатній температурі знаходиться в області 390 нм. [11]. В області спектра поглинання 400-420 нм спостерігається слабка А-смуга, пов'язана з “неконтрольованою” домішкою європію, яка присутня у вирощених кристалах  $\text{CdI}_2$ . При зниженні температури до 85 К відбувається зміщення довгохвильового краю власного поглинання в ділянку 350-360 нм та максимуму А-смуги поглинання до 385 нм.

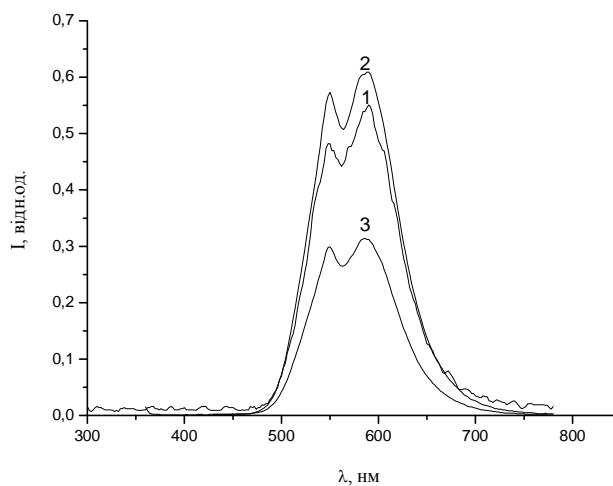
При реєстрації фотолюмінесценції (ФЛ) кристалу  $\text{CdI}_2$  за оптичного збудження в області власного поглинання спостерігається слабка люмінесценція з максимумом при 480 нм. Спектр збудження для максимуму люмінесценції  $\text{CdI}_2$  при 295 К представлений широкою неелементарною смугою з максимумом при 365 нм в області краю фундаментального поглинання та перегином в області 360-375 нм.

Легування кристалів  $\text{CdI}_2$  різними концентраціями активатора  $\text{EuCl}_3$  приводить до появи в області 400-500 нм слабого активаторного поглинання в вигляді “плеча”. На рисунку 1 представлені спектри збудження люмінесценції  $\text{CdI}_2:0,05$  мол. % Eu. В цих спектрах виявлено два максимуми при 275 нм та 350 нм, які розташовані в області фундаментального поглинання  $\text{CdI}_2$ . Збільшення концентрації активатора в кристалі від 0,05 мол. % до 1,0 мол. % не приводить до зміни положення максимуму смуг у спектрі збудження; при цьому інтенсивність збудження люмінесценції зменшується приблизно вдвічі.



**Рисунок 1** – Спектри збудження  $CdI_2:0,05$  мол. %  $Eu$  при реєстрації люмінесценції в смугах 540 нм (1) та 600 нм (2)

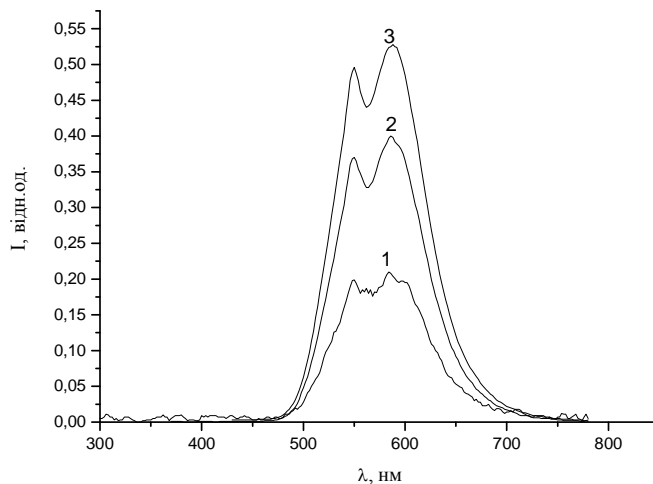
При оптичному збудженні в області 250 нм та 320 нм спектри ФЛ зразка  $CdI_2:0,05$  мол. %  $Eu$ , сколеного після тривалого зберігання, містять два максимуми, при 548 нм та 587 нм (рисунок 2, крива 1, 2). При збудженні світлом з  $\lambda = 380$  нм спостерігається слабша люмінесценція аналогічного спектрального складу (рисунок 2, крива 3).



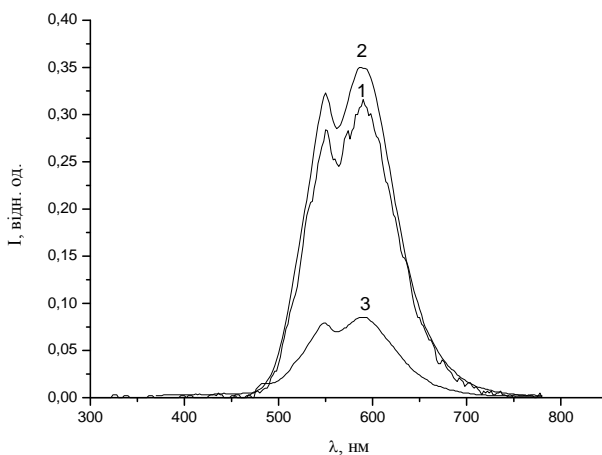
**Рисунок 2** – Спектри ФЛ  $CdI_2:0,05$  мол. %  $Eu$  при збудженні світлом з довжинами хвиль 250 нм (1), 320 нм (2) та 380 нм (3)

При оптичному збудженні в області 250 нм та 320 нм було виявлено, що спектри фотолюмінесценції зразка кристала  $CdI_2:0,1$  мол. %  $Eu$ , містять два максимуми при 550 нм і 585 нм (рисунок 3, крива 2, 3), причому довгохвильовий максимум характеризується дещо більшою інтенсивністю. При збудженні світлом  $\lambda=380$  нм спостерігається слабша люмінесценція аналогічного спектрального складу (рисунок 3, крива 1). На рисунку 4 представлені спектри фотолюмінесценції зразка кристала  $CdI_2:1$  мол. %  $Eu$ , при оптичному збудженні в області 250 нм, 320 нм та 380 нм. При збудженні в області 250 нм та 320 нм (рисунок 4, крива 1, 2) в спектрах спостерігаються два максимуми при 545 нм та 595 нм. При збудженні при  $\lambda = 380$

нм спостерігається відповідно слабша люмінесценція аналогічного спектрального складу (рисунок 4, крива 3). Збільшення концентрації домішки Eu в кристалі від 0,05 мол. % до 1,0 мол. % призводить до зменшення інтенсивності збудження люмінесценції в області фундаментального поглинання CdI<sub>2</sub>, при цьому майже не впливає на спектр випромінювання. При збудженні в області активаторного поглинання люмінесценція сильно гаситься.



**Рисунок 3** – Спектри ФЛ CdI<sub>2</sub>:0,1 мол. % Eu при збудженні світлом з довжинами хвиль 250 нм (1), 320 нм (2) та 380 нм (3)



**Рисунок 4** – Спектри ФЛ CdI<sub>2</sub>:1 мол. % Eu при збудженні світлом з довжинами хвиль 250 нм (1), 320 нм (2), 380 нм (3)

Зміна спектрального складу люмінесценції при активації кадмій йодиду іонами Eu<sup>2+</sup> в основному викликана деформацією ґратки в області локалізації іона активатора. Такий характер деформації узгоджується з процесом ізовалентного заміщення йона Cd<sup>2+</sup> ( $R_{Cd}=0,98$  А) іонами Eu<sup>2+</sup> з більшим радіусом ( $R_{Eu}=1,25$  А). Наявність в CdI<sub>2</sub> "неконтрольованих" домішкових іонів Pb<sup>2+</sup> з більшим іонним радіусом (1,26 А), ніж іони Cd<sup>2+</sup> також призводить до деформації кристалічної ґратки в області іона активатора. При кімнатній температурі домінують свічення екситонів, локалізованих на домішкових та структурних дефектах. Короткохвильо-

ва компонента люмінесценції кристала зумовлена випромінюванням екситонів, які характерні для матриці. Довгохвильова компонента може бути спричинена рекомбінацією носіїв заряду з утворенням екситоноподібних станів на дефектно-домішкових центрах.

**Висновки.** Збільшення концентрації домішки Eu від 0,05 мол. % до 1 мол. % в кристалі CdI<sub>2</sub> призводить до зменшення інтенсивності збудження люмінесценції в області фундаментального поглинання CdI<sub>2</sub>, причому це майже не впливає на спектральний склад випромінювання. При збудженні в області активаторного поглинання люмінесценція сильно гасне. Виявлене домішкове поглинання CdI<sub>2</sub>:Eu в прикраєвій області фундаментального поглинання CdI<sub>2</sub> інтерпретується як частина довгохвильової активаторної смуги, яка пов'язується з *f-d*-переходами електронів у Eu<sup>2+</sup>.

З аналізу отриманих експериментальних даних випливає, що за ФЛ кристалів CdI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> відповідають власні та домішкові дефекти кристалічної ґратки кадмій йодиду, які утворюють асоціати. При цьому випромінювання відбувається внаслідок електронних переходів між рівнями, що з'являються в кристалічній ґратці CdI<sub>2</sub>, включаючи як міжзонні, так і делокалізовані активаторні центри збудження. Фотостимульована люмінесценція, що спостерігається в CdI<sub>2</sub>:Eu, виникає в електронній стадії рекомбінаційного процесу і зумовлена рекомбінацією електронів, які вивільняються з електронних центрів *F*-типу з дірками, локалізованими поблизу активатора. Ця властивість кристалів CdI<sub>2</sub> активованих європієм дасть змогу конструювати детектори для реєстрації електромагнітних випромінювань у рентгенівській, ультрафіолетовій та видимій спектральних областях, що є актуальним при вирішенні багатьох екологічних проблем.

#### Список літератури:

1. Fujita M. Fine Structures of Cd<sup>2+</sup> 4d Core Excitons in CdCl<sub>2</sub>-CdBr<sub>2</sub> Mixed Crystals and CdI<sub>2</sub> Crystal / M. Fujita, H. Nakagawa, N. Kitagata, H. Matsumoto, T. Miyanaga, K. Fukui, M. Watanabe // J. Phys. Soc. Jpn. – 1991. – V. 60. – P. 1792–1798.
2. Dovgii Y.O. Optical functions of layered cadmium dichalcogenide crystals in the energy range 4-20 eV / Y.O. Dovgii, I.V. Kityk, Y. M. Aleksandrov, V.N. Kolobanov, V.N. Makhov, V.V. Mikhailin // Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii. – 1985. – V. 43. – N 4. P. 650-654.
3. Ярицька Л.І. Координатна чутливість фотовольтаїчного детектора на основі йодистого кадмію/ Л.І. Ярицька, І.М. Матвійшин, С.С. Новосад // Пожежна безпека. – Зб. наук. праць. – Львів, 2003. – № 3. – С. 22-25.
4. Novosad S.S. Luminescent properties of activated CdI<sub>2</sub> crystals/ S.S. Novosad, R.M. Turchak, O. B. Kushnir, Y.A. Pastyrskii. // Inorganic Materials. – 2001. – V. 37. – N 8. – P. 853–856.
5. Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB / G. Zimmerer // Nucl. Instr. Meth. – 1991. – V. 308. – P. 178–186.
6. Ярицька Л.І. Сенсор високоенергетичних випромінювань / Л.І. Ярицька, І.М. Матвійшин // Актуальні проблеми технічних та соціально-гуманітарних наук у забезпеченні діяльності служби цивільного захисту: Матеріали міжнар. наук.-практ. конфер. – Черкаси: АПБ. – 2013. – Ч.ІІ. – С.134-136.
7. Bolesta I.M. Extrinsic Luminescence Centers in CdI<sub>2</sub> Crystals Doped with PbI<sub>2</sub> (10-4 to 1 %) / I.M.Bolesta, N.V.Gloskovska, M.R.Panasyuk, I.N.Rovetskii, L.I.Yarytska // Inorganic Material. – 2013 – V.49. – N.2, – P.214-218.
8. Galchynsky O.V. Deep acceptor trapping centers in CdI<sub>2</sub>-PbI<sub>2</sub> crystal system / O.V.Galchynsky, N.V.Gloskovska, L.I.Yarytska // Functional Materials. – 2014. – V. 21. – N.3. – P.243-246.
9. Brik M.G. Structural, electronic and optical properties of pure and Ni<sup>2+</sup>-doped CdI<sub>2</sub> layered crystals as explored by ab initio and crystal field calculations / M. Brik, I. Kityk, K. Ozga, A. Slezak // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V. 406. – P. 192–199.

10. Бондар В. Д. Электронный парамагнитный резонанс, параметры и структура центров в кристаллах йодистого 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.
11. Gloskovska N.V. Optical and spectral characteristics of the system CdI<sub>2</sub>- PbJ<sub>2</sub> / N.V. Gloskovska, L.I. Yarytska, I.V. Kityk // Phys. Solid State – 1994. – V. 36. – №7. – P.1975-1978.
12. 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.

### References

1. Fujita M. Fine Structures of Cd<sup>2+</sup> 4d Core Excitons in CdCl<sub>2</sub>-CdBr<sub>2</sub> Mixed Crystals and CdI<sub>2</sub> Crystal / M. Fujita, H. Nakagawa, N. Kitagata, H. Matsumoto, T. Miyanaga, K. Fukui, M. Watanabe // J. Phys. Soc. Jpn. – 1991. – V. 60. – P. 1792–1798.
2. Dovgii Y.O. Optical functions of layered cadmium dichalcogenide crystals in the energy range 4-20 eV / Y.O. Dovgii, I.V. Kityk, Y. M. Aleksandrov, V.N. Kolobanov, V.N. Makhov, V.V. Mikhailin // Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii. – 1985. – V. 43. – N 4. P. 650-654.
3. Yarytska L.I. Coordinate sensitivity photogalvanic detector on cadmium iodide base / L.I. Yarytska, I.M. Matvijishyn, S.S. Novosad // Fire safety. - Col. scient. Works.- Lviv, 2003. – N 3. – P. 22-25.
4. Novosad S.S. Luminescent properties of activated CdI<sub>2</sub> crystals/ S.S. Novosad, R.M. Turchak, O. B. Kushnir, Y.A. Pastyrskii. // Inorganic Materials. – 2001. – V. 37. – N 8. – P. 853–856.
5. Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB / G. Zimmerer // Nucl. Instr. Meth. – 1991. – V. 308. – P. 178–186.
6. Yarytska L.I. Sensor for high-energy radiation / L.I. Yarytska, I.M. Matvijishyn // Actual problems of technical and social-humanitarian sciences in civil defence service operation: Materials of intern. scien.-pract. confer. – Cherkasy: APB. – 2013. – Part II. – P.134-136.
7. Bolesta I.M. Extrinsic Luminescence Centers in CdI<sub>2</sub> Crystals Doped with PbI<sub>2</sub> (10-4 to 1 %) / I.M.Bolesta, N.V.Gloskovska, M.R.Panasyuk, I.N.Rovetskii, L.I.Yarytska // Inorganic Material. – 2013 – V.49. – N.2, – P.214-218.
8. Galchynsky O.V. Deep acceptor trapping centers in CdI<sub>2</sub>-PbI<sub>2</sub> crystal system / O.V.Galchynsky, N.V.Gloskovska, L.I.Yarytska // Functional Materials. – 2014. – V. 21. – N.3. – P.243-246.
9. Brik M.G. Structural, electronic and optical properties of pure and Ni<sup>2+</sup>-doped CdI<sub>2</sub> layered crystals as explored by ab initio and crystal field calculations / M. Brik, I. Kityk, K. Ozga, A. Slezak // Physica B: Condensed Matter. – 2011. – V. 406. – P. 192–199.
10. Bondar V.D. Electron paramagnetic resonance, parameters and structure of the centers in cadmium iodide crystals with copper and europium admixtures / V.D. Bonar, A.S. Grudzinskij, I.M. Zaritskij, S.P Kolesnyk // Phys. Solid State. – 1995. – V 37. – N1. – P 101-106.
11. Gloskovska N.V. Optical and spectral characteristics of the system CdI<sub>2</sub>- PbJ<sub>2</sub> / N.V. Gloskovska, L.I. Yarytska, I.V. Kityk // Phys. Solid State. 1994. – V. 36. – №7. – P.1975-1978.
12. Novosad S.S. Recombination processes cadmium iodide crystals with europium admixtur / S. S. Novosad, I S Novosad, V. E. Goncharuk// Mag. applied spectroscopy. – 2009. – V 76. – N 3. –P.358-364.

