

УДК 539.23: 537.311

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський

Центри люмінесценції в кераміках $\text{Bi}_4\text{X}_3\text{O}_{12}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Zr}$)

*Львівський національний університет ім. І.Франка 79005 Львів, вул. Драгоманова 50,
фізичний факультет т. (0322) 96-47-14, E-mail: bordun@wups.lviv.ua*

Досліджено спектри люмінесценції керамік $\text{Bi}_4\text{X}_3\text{O}_{12}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Zr}$) із структурою евлітину. Методом Алєнцева-Фока проведено розклад спектрів на елементарні складові і встановлено, що спектри люмінесценції ізоструктурних керамік евлітинів мають аналогічну структуру і складаються з трьох елементарних смуг, максимуми яких розташовані при 2,8, 2,45 і 2,1 еВ в $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 2,7, 2,4 і 2,05 еВ в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, 2,65, 2,38 і 2,05 еВ в $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$. Розглянуто інтерпретацію виділених смуг свічення.

Ключові слова: кераміка, евлітин, спектри люмінесценції, центри свічення.

Стаття постуила до редакції 15.10.2002 року

В останні роки потреби науки і техніки висунули в ряд практично важливих матеріалів сполуки із структурою евлітинів $\text{Bi}_4\text{X}_3\text{O}_{12}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Zr}$), перспективність використання яких перш за все пов'язана з реєстрацією різних видів іонізуючих випромінювань [1-3]. При цьому в ряді областей експериментальної ядерної фізики існує можливість застосування керамічних сцинтиляторів на базі евлітинів, технологія одержання яких значно простіша і дешевша, ніж технологія одержання широко використовуваних монокристалів. Додамо також, що ефективність сцинтиляцій в кераміках дещо вища, ніж в монокристалах [1].

Спектр люмінесценції $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (BSO) утворює широку смугу випромінювання з максимумом в області 2,5 еВ [3,4], а $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) – в області 2,45 еВ [4-7]. Дослідження спектрів люмінесценції $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (BZO) до даного часу не проводились. Відомі також суперечливі думки [4, 6-8] відносно природи свічення центрів, що відповідають за люмінесцентне свічення в даних сполуках. Такі спектри свічення є малоінформативними, оскільки важливу інформацію можна отримати, визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу складного спектра. У зв'язку з цим виникає необхідність розділення складного спектра на елементарні складові, тобто ставиться завдання про знаходження кількості елементарних смуг, їх форми і положення на шкалі частот. У роботі розклад спектрів на індивідуальні смуги проведено методом Алєнцева-Фока [9]. При розрахунках використано стандартні програми для обробки оптичних спектрів [10].

Кераміки $\text{Bi}_4\text{X}_3\text{O}_{12}$ отримувались із суміші стехіометричного складу Bi_2O_3 і SiO_2 (GeO_2 або

ZrO_2). Одержані зразки після перемішування і пресування піддавали термообробці на повітрі або в атмосфері кисню при 850-900 °С, що давало можливість здійснювати хімічну реакцію одержання BSO (BGO або BZO) в суміші оксидів Bi_2O_3 – SiO_2 (GeO_2 або ZrO_2) [11].

Джерелом рентгенівського збудження була установка УРС-55А з мідним антикатодом (40 кВ, 2 – 12 мА). Дослідження люмінесценції при лазерному збудженні проводили в режимі імпульсного збудження лазером ЛГИ-21 з довжиною хвилі збуджуючого світла $\lambda_{36} = 337,1$ нм. Джерелом фотозбудження була лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Спектри реєстрували на спектрофотометричній установці, змонтованій на базі СФ-4А. Усі спектри коректували на селективність установки. Спектральна ширина щілини не перевищувала 10 меВ.

Для розрахунків спочатку брали результати вимірювань, проведених при 80 К, оскільки при зниженні температури смуги звичайно звужуються і зменшується їх взаємне перекривання. В результаті проведених розрахунків з використанням спектрів свічення при різних видах збудження було встановлено, що спектри люмінесценції керамік BSO складаються з трьох індивідуальних смуг з максимумами біля 2,8; 2,45 і 2,1 еВ, керамік BGO з трьох смуг з максимумами біля 2,7; 2,4 і 2,05 еВ, а керамік BZO – також з трьох смуг з максимумами біля 2,65; 2,38 і 2,05 еВ. Приклади спектрів люмінесценції досліджуваних керамік при рентгенівському збудженні приведені на рис. 1.

Аналогічні розрахунки проведені для спектрів люмінесценції керамік евлітинів і при 295 К. Одержані результати показали, що і при цій

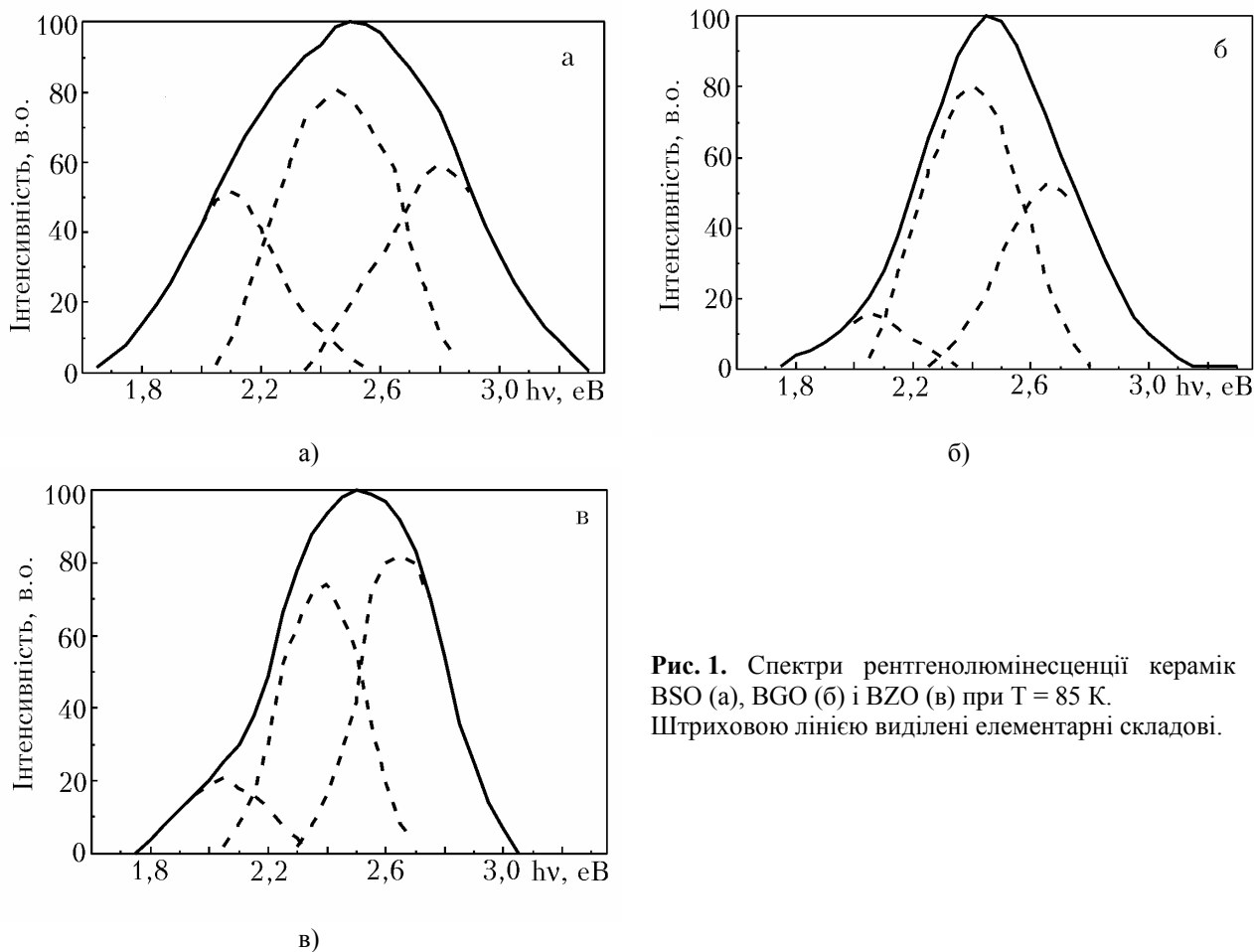


Рис. 1. Спектри рентгенолюмінесценції керамік BSO (а), BGO (б) і BZO (в) при $T = 85 \text{ K}$. Штриховою лінією виділені елементарні складові.

температурі спектри складаються з тих же трьох індивідуальних смуг.

Одержані результати показують, що основні риси люмінесценції ортосилікату є характерними і для ортогерманату та ортоцирконату вісмуту. Ізоструктурні ортогерманат і ортосилікат вісмуту володіють також однотипною структурою електронних збуджень [12]. Поведінка цих сполук відповідає правилу структура – властивості. При цьому збільшення маси катіона в ряді $\text{Si} - \text{Ge} - \text{Zr}$ призводить до незначного низькоенергетичного зміщення смуг випромінювання у спектрі люмінесценції.

Також відзначимо, що отримані результати для керамік BGO добре узгоджуються із проведеними раніше дослідженнями фотолюмінесценції (ФЛ) цих керамік [13]. У спектрах ФЛ керамік BGO також виділено три індивідуальні смуги з максимумами біля 2,7; 2,4 і 2,05 eV. Крім цього, проведені розрахунки дають можливість більш глибоко розглянути люмінесцентні процеси і в кристалах BGO. Використання методу лазерної імпульсної спектроскопії авторами [14] показує, що при збудженні азотним лазером (337,1 нм, 10 нс) люмінесценція чистого кристалу BGO в імпульсному режимі при температурі вище 30 K утворює широкую смугу з максимумом випромінювання в області 2,38 eV. Нижче 30 K смуга значно зсувається і її

максимум вже відповідає приблизно 2 eV. Такі зміни пояснюються процесами переносу енергії в кристалах BGO, досліджених в [7, 14]. Відсутність міграції енергії при низьких температурах і її наявність при більш високих припускає розгляд для процесів випромінювання і переносу енергії в BGO двох моделей, придатних для різних температурних областей. При низьких температурах процес збудження і випромінювання локалізований. При кімнатній температурі можлива міграція кластерних одиниць – збуджених іонів $(\text{BiO}_6)^9-$ або $(\text{GeO}_4)^4-$, що розглядаються як екситони Френкеля, до сусідніх аніонів [15].

Значна величина півширин смуг випромінювання (0,35-0,55 eV) і достатньо великий стоксів зсув виділених смуг (1,8-2,5 eV) [13] не залишають сумніву в існуванні достатньо сильної електрон-фононної взаємодії [16], яка свідчить про локальний характер електронних збуджень, що зазнають випромінювального розпаду.

Для вивчення природи спостережуваних смуг свідчення потрібно розділяти зелену і червону люмінесценцію BGO, BSO і BZO. Зелене свідчення присутнє в спектрі при будь-якій температурі і енергії збудження і в більшості випадків дає основний внесок в загальне свідчення [15]. Логічно приписати цю люмінесценцію іонам Bi^{3+} . Температурна залежність часу затухання цієї

люмінесценції є типовою для так званих домішок типу s^2 -іонів в кристалах [15, 17, 18], і її можна пояснити в термінах локалізованого збудження.

Характерною властивістю вісмутовмісних кристалів є наявність широкосмугової люмінесценції, яка в області температур, вищих за гелієві, внаслідок безвипромінювальних переходів пов'язується з найнижчим дозволеним електронним дипольним переходом $^3P_1 - ^1S_0$ [12]. При цьому отримані нами результати добре пояснює модель, в якій Bi^{3+} -центр у найближчому оточенні розглядається як іон $(BiO_6)^{9-}$. Збуджений молекулярний іон $(BiO_6)^{9-}$ утворює екситон Френкеля [7, 12]. Вказане свічення – типове свічення автолокалізованих екситонів (АЛЕ) – добре досліджене в лужно-галогідних кристалах [16]. Електронна конфігурація таких АЛЕ може бути описана електронними станами молекулярного іона $(BiO_6)^{9-}$. Автолокалізація АЛЕ найбільш імовірно зумовлена локалізацією на іоні Bi^{3+} його електронної компоненти. Екситонний перехід, що зумовлює свічення смуги з максимумом в області 2,7 еВ, має внутрішньоцентровий характер і генетично пов'язаний з внутрішньоцентровим переходом $6s6p - 6s^2$ в іоні Bi^{3+} .

Рекомбінація іншої кластерної одиниці – збудженого іона $(GeO_4)^{4-}$, швидше за все безвипромінювальна (враховуючи факт відсутності в літературі опису свічення таких груп [12]).

Проведені широкі дослідження монокристалів, керамік і тонких плівок BGO та впливу умов одержання на люмінесцентні властивості показали, що середня смуга з максимумом в області 2,4 еВ, найбільш імовірно, пов'язана з переходами в (BiO_5+F) -центрах [19]. Ці центри базуються на аніонній вакансії у першій координаційній сфері іона Bi^{3+} і подібні за будовою до домішкових центрів.

Низькоенергетичну смугу свічення з максимумом в області 2,05 еВ у досліджуваних кераміках можна інтерпретувати як таку, що пов'язана з рекомбінацією на пастках, зумовлених структурними

дефектами. Спеціальні дослідження впливу дефектів кристалічної структури на люмінесцентні властивості для кристалів BGO були проведені в [20]. Було встановлено, що дефектні кристали поряд з основним свіченням містять смугу червоної люмінесценції. Крім того, було показано, що червоне свічення може служити для контролю досконалості кристалічної структури BGO.

Проведені дослідження спектрів фотозбудження виділених смуг свічення в BGO [19] показали, що спектри фотозбудження смуги червоної люмінесценції близькі до спектрів двох інших смуг і містять характерну смугу збудження в області краю фундаментального поглинання близько 4,4 еВ. Враховуючи, що інтенсивність смуг 2,4 і 2,05 еВ та їх півширина суттєво зростають при переході від зразків відпалених на повітрі до зразків, відпалених у вакуумі [19], можна припустити, що природа червоної смуги пов'язана з комплексами $(BiO_6)^{9-}$, які містять оточуючий дефект, до складу якого входить киснева вакансія.

При практичному використанні люмінофорів важливою характеристикою часто виступає інтенсивність свічення. З метою дослідження відносних інтенсивностей свічення та впливу потужності опромінення на вихід люмінесценції досліджуваних керамік вивчались залежності інтенсивності люмінесценції від потужності рентгеновського опромінення. Отримані залежності для керамік BSO і BGO при робочій температурі 295 К приведені на рис. 2. Зауважимо, що інтенсивність рентгенолюмінесценції керамік BZO є дуже незначною, зокрема вона більш ніж у 10 разів є слабшою ніж у керамік BGO.

Як видно з рис. 2 в кераміках BSO і BGO при потужності опромінення в межах $(0,05-0,30) \cdot 10^{-2}$ А/кг залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від потужності дози опромінення має лінійний характер. Це значно сприяє можливостям практичного застосування керамік евлітинів при візуалізації

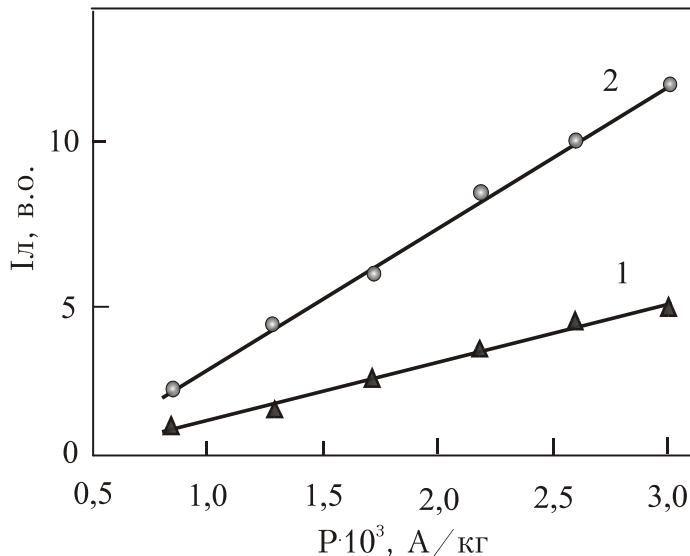


Рис. 2. Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від потужності дози опромінення при $T = 295$ К для керамік BSO (1) і BGO (2).

іонізуючих випромінювань.

Таким чином, проведені дослідження показали, що спектри люмінесценції ізоструктурних керамік евлітінів мають аналогічну структуру і складаються з трьох елементарних смуг, максимуми яких розташовані відповідно в області 2,7; 2,4 і 2,05 еВ. Високоенергетична смуга 2,7 еВ інтерпретується як свічення френкелівських АЛЕ малого радіуса, зумовлених внутрішньоіонними переходами $6s_{br}-6s^2$ в Bi^{3+} . Свічення смуги 2,4 еВ пов'язується з

центрами, які базуються на аніонній вакансії в першій координаційній сфері іона Bi^{3+} . Свічення у смузі 2,05 еВ інтерпретується як рекомбінація на центрах, зумовлених дефектами структури, до складу яких входить киснева вакансія. При цьому, при практичному використанні даних керамік для візуалізації іонізуючих випромінювань найбільш перспективними є кераміки ВГО.

- [1] Л.В. Викторов, А.В. Кружалов, В.Л. Петров и др. Неорганические сцинтилляционные материалы, деп. в ВИНТИ 22.10.90, №5433, Свердловск (1990).
- [2] В.Ф. Каргин, Ю.Ф. Каргин, В.М. Скориков и др. Синтез и изучение сцинтилляционных свойств монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, **20**(5), сс. 815-818 (1984).
- [3] F. Yiting, S. Renying, F. Shiji, X. Jiayue. Vertical Bridgman Growth and scintillation properties of doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals // *Cryst. Res. Technol.*, **34**(9), pp. 1149-1156 (1999).
- [4] V.Y. Ivanov, A.V. Kruzhalov, V.A. Pustovarov, V.L. Petrov. Electron excitation and luminescence in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ crystals // *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.*, A **261**, pp. 150-152 (1987).
- [5] M.J. Weber, R.R. Monchamp. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: spectral and decay properties // *J. Appl. Phys.*, **44**(2), pp. 5495-5499 (1973).
- [6] В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, Ю.Ф. Каргин и др. Эффективность возбуждения люминесценции и спектры отражения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в области 3-40 эВ // *ФТТ*, **28**(5), сс. 1479-1483 (1986).
- [7] R. Moncorge, B. Jacquier, G. Boulon. Temperature dependent luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Discussion on possible models // *J. Luminescence*, **14**(2), pp. 337-348 (1976).
- [8] E. Dieguez, L. Arizmendi, J.M. Cabrera. X-ray induced luminescence, photoluminescence and thermoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**(24), pp. 4777-4783 (1985).
- [9] М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Алленцева // *Труды ФИАН*, **59**, сс. 3-24 (1972).
- [10] А.М. Ржевский, Н.И. Макаревич, И.П. Мардилович. Комплекс программ для математической обработки оптических спектров на микро ЭВМ «Электроника ДЗ-28» // *Препр. / ИФ АН БССР*, **513**, Минск (1988).
- [11] И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. *Химия германия*, Химия, Москва (1967).
- [12] О.М. Бордун. Катодолюминесцентні властивості тонких плівок $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Укр. фіз. журн.*, **41**(4), сс. 445-448 (1996).
- [13] О.М. Бордун. Фотолюминесценция тонких пленок и керамик $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Журн. прикл. спектроскопии*, **63**(1), сс. 120-123 (1996).
- [14] И.Л. Куусманн, Т.Т. Лийдья, Ч.Б. Лушик. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах // *Труды ИФ АН ЭССР*, **46**, сс. 5-81 (1976).
- [15] F. Rogemond, C. Pedrini, B. Moine, G. Boulon. Fluorescence properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) single crystals under laser excitation: excited state dynamics and saturation effect // *J. Luminescence*, **33**(4), pp. 455-486 (1985).
- [16] C.L. Melcher, J.S. Schweitzer, A. Liberman, J. Simonetti. Temperature dependence of fluorescence decay time and emission spectrum of bismuth germanate // *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **32**(1), pp. 529-532 (1985).
- [17] A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Vacci et al. The optical properties of thallium-like impurities in alkali halide crystals // *Adv. Phys.*, **32**(6), pp. 823-905 (1983).
- [18] Б.В. Шульгин, Т.И. Полупанова, А.В. Кружалов, В.М. Скориков. *Ортогерманат висмута*, Внешторгиздат, Екатеринбург (1992).
- [19] О.М. Бордун. Центри люмінесценції в ортогерманаті вісмуту // *Укр. фіз. журн.*, **46**(11), сс. 1139-1143 (2001).
- [20] В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, В.М. Скориков и др. Проявление дефектов кристаллической структуры в люминесцентных свойствах кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Журн. прикл. спектроскопии*, **48**(6), сс. 1009-1012 (1988).

O.M. Bordun, I.Yo. Kucharsky

The Centers of Luminescence in Ceramics $\text{Bi}_4\text{X}_3\text{O}_{12}$ (X=Si, Ge, Zr)

*Lviv Ivan Franko National University, Physical Department,
50 Drahomanov St., Lviv, 79005, Ukraine*

The spectra of luminescence of ceramics $\text{Bi}_4\text{X}_3\text{O}_{12}$ (X = Si, Ge, Zr) are studied. The decomposition of the luminescence spectra into elementary components by the Alentsev-Fock method showed that they consist of three bands with maxima at 2.8, 2.45 and 2.1 eV in $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 2.7, 2.4 and 2.05 eV in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and 2.65, 2.38 and 2.05 eV in $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$. The interpretation of separate bands was carry out.