

О.М. Бордун, В.В. Дмитрук

Фотолюмінесценція Bi^{3+} в тонких плівках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
тел. (0322) 964-679, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено спектри збудження і люмінесценції тонких плівок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$. Встановлено, що люмінесценція зумовлена свіченням двох типів центрів, які пов'язані з іонами Bi^{3+} в додекаедричному та октаедричному кисневому оточенні. Свічення Bi^{3+} у положенні з точковою симетрією D_2 приводить до появи ультрафіолетової люмінесценції з максимумом 3,75 еВ, яка зумовлена переходом $^3P_1 - ^1S_0$. Свічення Bi^{3+} у положенні з точковою симетрією C_{3i} приводить до появи синьої люмінесценції з максимумом 3,15 еВ, яка пов'язується з переходом $^3P_1 - ^1S_0$.

Ключові слова: тонкі плівки, ітрій-алюмінієвий гранат, активація вісмутом, спектр люмінесценції.

Стаття постуила до редакції 15.03.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Люмінофори на основі ітрій-алюмінієвого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ є перспективними матеріалами для електроніки і сцинтиляційної техніки. Особливо широко в цьому плані використовується $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активований іонами рідкісноземельних елементів [1]. Незважаючи на проведені дослідження в останні роки [2,3], залишається слабо вивченим $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активований іншою групою практично важливих активаторів – так званими ртутеподібними іонами, до яких належить Bi^{3+} . При цьому тонкі плівки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$ можуть використовуватись як сцинтилятори, або люмінесцентні екрани малогабаритних і високоінформативних пристроїв відображення інформації. У зв'язку з цим видається актуальним дослідження центрів люмінесценції у вказаних плівках.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на кварцових підкладках одержано методом дискретного випаровування у вакуумі з наступним відпалом на повітрі при 900 °С. Вміст активатора Bi^{3+} у вихідній сировині становив 0,5 мол.%. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважною орієнтацією в площинах (400), (420) і (521).

В роботі досліджено спектри збудження люмінесценції і фотолюмінесценції тонких плівок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$. Джерелом фотозбудження була лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Свічення

плівок аналізувалось з допомогою монохроматора спектрофотометра СФ-4А і реєструвалось фотопомножувачем ФЭУ-51, сигнал з якого через підсилювач подавався на самописець типу ПДА-1. Постійна кількість квантів при дослідженні спектрів збудження підтримувалась системою автоматичного регулювання ширини щілини. Для спектрів люмінесценції вводилась поправка на спектральну чутливість фотоприймача.

II. Результати і обговорення

Проведені дослідження показали, що спектри люмінесценції тонких плівок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$ при 80 і 295 К містять дві смуги з максимумами при 3,75 і 3,15 еВ (рис.1). Досліджувались переважно спектри люмінесценції, отримані при 80 К, так як при низьких температурах зростає інтенсивність свічення, смуги дещо звужуються і зменшується їх взаємне перекривання.

Для визначення природи смуг свічення плівок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ з максимумами при 3,75 і 3,15 еВ для них знімались характерні спектри фотозбудження (рис.2). Збудження Bi^{3+} з випромінюванням ультрафіолетової люмінесценції 3,75 еВ проходить у смузі 3,9-4,8 еВ. Збудження Bi^{3+} з випромінюванням синьої люмінесценції 3,15 еВ відбувається у широкій смузі 3,7-4,9 еВ, яка складається принаймні з двох компонент. Така ситуація може бути зумовлена передачею енергії між центрами свічення у процесі збудження люмінесценції. Це підтверджується і наявністю спільної смуги збудження в області 5,4-5,7 еВ. Зазначимо, що виявлені смуги збудження не

спостерігаються в номінально чистому $Y_3Al_5O_{12}$, збудження люмінесценції в якому відбувається при енергії збуджуючих квантів більше 6,0 еВ [4].

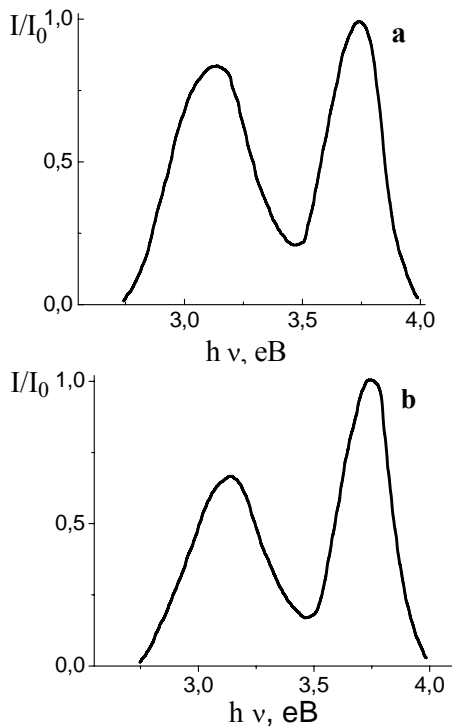


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції тонких плівок $Y_3Al_5O_{12}:Bi$ при збудженні світлом з енергією 4,15 еВ (а) і 4,30 еВ (б), $T = 80$ К.

Для аналізу отриманих результатів розглянемо елементарну комірку $Y_3Al_5O_{12}$, яка відноситься до структурного типу граната (просторова група $Ia\bar{3}d$ (O^h_{10})). В такій комірці атоми Y займають додекаедричні позиції з точковою симетрією D_2 , а атоми Al – октаедричні положення з точковою симетрією C_{3i} та тетраедричні положення з точковою симетрією S_4 [5]. При цьому, згідно з [6], $Y_3Al_5O_{12}$ характеризується наявністю єдиного вузла, восьмикратно координованого іонами кисню, в який може входити іон активатора. Внаслідок низької симетрії кристалічного поля D_2 в місцях, де розташований рутеподібний іон Bi^{3+} , збуджені стани центру люмінесценції повністю розщеплюються. Більш нові дослідження [7] методами рентгеноструктурного аналізу і електронної мікроскопії високого розділення виявили в ітріє-скандій-галієвому гранаті часткове впорядкування атомів Y і Sc в додекаедричних позиціях і атомів Ga і Sc в октаедричних позиціях. У [8,9] показано, що Y в структурі граната може перебувати як в додекаедричній, так і октаедричній позиціях одночасно. В результаті, вводячи іони Bi^{3+} у кристалічну ґратку $Y_3Al_5O_{12}$, можна прийняти, що заміщаючи іони Y^{3+} , вони переважно розташовуються в додекаедричних позиціях, однак

можуть розташовуватись і в октаедричних позиціях. Такий висновок підтверджується і результатами роботи [10], де спектроскопічними методами доведено, що в гранатах частина іонів Y^{3+} займає місця Al^{3+} в октаедричних вузлах решітки. Про перебування Bi^{3+} в октаедричних вузлах в $Y_3Ga_5O_{12}:Bi$ на основі люмінесцентних досліджень вказується і в роботі [11].

Зазначимо також, що згідно з [12] в структурі граната при проведенні активації і збільшенні розміру додекаедричної позиції можливий перехід атома з цієї позиції у міжвузля з пониженням координації і з одночасним утворенням вакансії на місці атома, який вийшов. Атом у міжвузлі має в найближчому оточенні знову ж таки шість атомів кисню.

Виходячи з вище сказаного, видно, що іони активатора Bi^{3+} в структурі граната $Y_3Al_5O_{12}$ можуть займати позиції в додекаедричному та октаедричному кисневому оточенні. Наявність іонів Bi^{3+} у двох нееквівалентних ітрієвих вузлах кристалічної ґратки $Y_3Al_5O_{12}$ приводить до появи центрів свічення двох різних типів, які і проявляються на спектрах люмінесценції (рис.1). При цьому ультрафіолетова смуга свічення зумовлена Bi^{3+} , який заміщає Y^{3+} в положенні з точковою симетрією D_2 , а синя смуга – в положенні з симетрією C_{3i} . Зазначимо також, що проведені нами раніше дослідження люмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Bi$ [13] показують, що перебування Bi^{3+} в кисневому оточенні з симетрією C_{3i} в ґратці Y_2O_3 також приводить до синьої люмінесценції з близькими спектральними характеристиками і максимумом свічення при 3,03 еВ.

Схема енергетичних рівнів іона Bi^{3+} відповідає загальній схемі термів ртутеподібних іонів [14]. Оптичні властивості кристалів, активованих цими іонами зумовлені, як правило, електронними переходами між станами $6s^2$ і $6s6p$ у тривалентному іоні вісмуту [15,16]. Основний стан іона вісмуту – повносиметричний 1S_0 . Збуджені рівні, які відповідають конфігурації $6s6p$ – триплетні 3P_0 , 3P_1 і 3P_2 і синглетний 1P_1 . Всіма правилами відбору дозволений лише перехід $^1S_0 - ^1P_1$. Перехід $^1S_0 - ^3P_2$ заборонений правилом відбору за повним моментом атома J . Перехід $^1S_0 - ^3P_1$ дозволений за рахунок спін-орбітальної взаємодії станів 3P_1 і 1P_1 . У смугах оптичного поглинання і збудження фотолюмінесценції речовин, активованих вісмутом, реалізуються переходи $^1S_0 - ^3P_1$ і $^1S_0 - ^1P_1$, перший з яких більш довгохвильовий. Енергетичне положення цих смуг, як і смуг люмінесценції (від УФ області спектру до червоної), сильно залежить від типу матриці. При цьому спільною властивістю кристалів, активованих вісмутом, є наявність широкосмугової люмінесценції, яка внаслідок безвипромінювальних переходів зумовлена найбільш низькочастотним дозволеним переходом $^3P_1 - ^1S_0$.

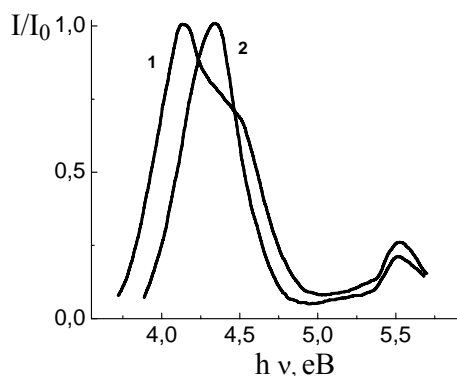


Рис. 2. Спектр збудження довгохвильової (1) і довгохвильової (2) смуг люмінесценції тонких плівок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$, $T = 80 \text{ K}$.

Враховуючи, що в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ більшість атомів ітрію перебуває у положенні з точковою симетрією D_2 , то інтенсивність ультрафіолетової люмінесценції, викликаній заміщенням Y^{3+} на Bi^{3+} в положенні з симетрією D_2 є вищою, ніж синьої люмінесценції, викликаній заміщенням Y^{3+} на Bi^{3+} в положенні з симетрією C_{3i} . У [17] встановлено, що 3P_1 -стани розщеплюються на дві компоненти у полі точкової симетрії C_{3i} . Це приводить до того, що смуга збудження синьої люмінесценції з максимумом світіння 3,15 eV (див. рис.2, крива 1) має складну будову.

Характерна особливість люмінесценції Bi^{3+} вмісних кристалів у моделі ртутеподібних іонів – наявність збудженого метастабільного рівня 3P_0 , який відіграє роль електронної пастки у внутрішньоцентрових процесах. При цьому спостерігаються термалізовані переходи між верхнім

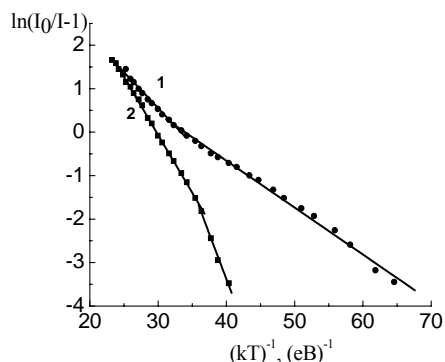


Рис. 3. Температурна залежність $\ln(I_0/I-1)$ від $(kT)^{-1}$ для смуг люмінесценції з максимумами 3,75 eV (1) і 3,15 eV (2) в тонких плівках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$ при фотозбудженні.

збудженим 3P_1 і метастабільним 3P_0 рівнями. Випромінювальний перехід з рівня 3P_0 є малоінтенсивним. Більш імовірним є перехід $^3P_1 - ^1S_0$, тим більше що різниця енергій між рівнями 3P_1 і 3P_0 є невеликою і рівень 3P_0 „підживлює” випромінюючий рівень 3P_1 [18]. Експериментально це дуже добре проявляється при дослідженні температурної залежності інтенсивності смуг

Таблиця 1

Різниця енергій між рівнями 3P_0 і 3P_1 для вісмутовмісних оксидних сполук

Сполука	ΔE , eV
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$	0,027 (D_2) 0,030 (C_{3i})
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ [19]	0,015 (C_{3i}) 0,014 (C_2)
$\text{CaSb}_2\text{O}_6:\text{Bi}$ [18]	0,051
$\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ [18]	0,046
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [18]	0,003
$\text{LaPO}_4:\text{Bi}$ [18]	0,002

люмінесценції в тонких плівках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$ (рис. 3).

Залежності $I_n(T)$ для смуг світіння з максимумами при 3,75 і 3,15 eV в координатах $(\ln(I_0/I-1); (kT)^{-1})$ досить добре апроксимуються двома прямими, кути нахилу яких дають дві енергії термічної активації. Для ультрафіолетової люмінесценції (3,75 eV) вони становлять 0,027 eV ($T = 260 - 325 \text{ K}$) і 0,308 eV ($T = 325 - 500 \text{ K}$) і для синьої люмінесценції (3,15 eV) – 0,100 eV ($T = 190 - 350 \text{ K}$) і 0,160 eV ($T = 350 - 500 \text{ K}$). Зміна енергії термічної активації при зростанні температури пов’язана з тим, що починаючи з деякої температури йде „підживлення” переходу $^3P_1 - ^1S_0$ з рівня 3P_0 . Зокрема, для іона Bi^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ у вузлі з симетрією D_2 $\Delta E_1 \approx 0,027 \text{ eV}$ і у вузлі з симетрією C_{3i} $\Delta E_2 \approx 0,030 \text{ eV}$. Отримані результати добре узгоджуються з різницею енергій ΔE між рівнями 3P_1 і 3P_0 у ряді вісмутовмісних оксидних сполук (табл 1).

З урахуванням вищесказаного для демонстрації схеми збудження і випромінювання Bi^{3+} -центрів у тонких плівках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$ на рис. 4 наведена енергетична діаграма іона Bi^{3+} в координатній моделі конфігураційних кривих.

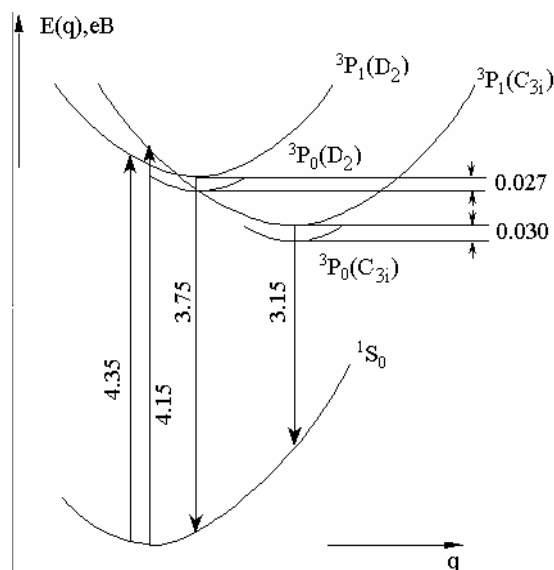


Рис. 4. Конфігураційна модель Bi^{3+} -центрів світіння в тонких плівках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$.

Висновки

Таким чином, одержані результати показують, що у тонких плівках $Y_3Al_5O_{12}:Bi$ спостерігається два типи центрів люмінесценції, які зумовлені заміщенням Y^{3+} на Bi^{3+} у положенні з точковою симетрією D_2 і C_{3i} . Свічення Bi^{3+} у положенні D_2 приводить до появи ультрафіолетової люмінесценції з максимумом 3,75 еВ, яка зумовлена переходом $^3P_1-^1S_0$. Свічення Bi^{3+} у положенні C_{3i} приводить до появи синьої люмінесценції з максимумом 3,15 еВ,

яка також пов'язується з переходом $^3P_1-^1S_0$ в іоні Bi^{3+} .

Бордун О.М. – д.ф.-м.н., проф. кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

Дмитрук В.В. – аспірант кафедри фізичної і біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. *Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы*. Акта, Харків 408 с. (2001).
- [2] M. Nikl, A. Novoselov, E. Mihokova et al. Photoluminescence of Bi^{3+} in $Y_3Ga_5O_{12}$ single-crystal host // *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** pp 3367 – 3375 (2005).
- [3] A. Novoselov, A. Yoshikava, M. Nikl et al. Study on Shaped single crystal growth and scintillating properties of Bi-doped rare-earth garnets // *Cryst. Res. Technol.*, **40** (4/5) pp 419-423 (2005).
- [4] И.С. Горбань, А.Ф. Гуменюк, В.Я. Дегода, Е.И. Сизонтова. О механизме рентгенолюминесценции $Y_3Al_5O_{12}$ // *Оптика и спектроскопия*, **62** (3) сс. 596-600 (1987).
- [5] S. Geller. Crystal chemistry of the garnets. // *Z. Kristallographic*, **125** (1) pp. 1-47 (1967).
- [6] V. Jacquier. Electronic structure of the luminescent centers in rare earth oxysalts doped by bismuth // *J. Chem. Phys.*, **64** (12) pp. 2442-2452 (1976).
- [7] В.А. Ефремов, Н.Д. Захаров, Г.М. Кузьмичева и др. Иттрий-скандий-галлиевый гранат: кристаллическая структура. // *Ж. неорган. химии*, **38** (2) сс. 220-225 (1993).
- [8] С.Ю. Зиновьев, Г.И. Кузьмичева, С.Н. Козликин. Особенности поведения растворов редкоземельных галлиевых гранатов, содержащих скандий // *Ж. неорган. химии*, **35** (9), сс. 2197-2204 (1990).
- [9] S. Geller, G.P. Espinosa, L.D. Fullmer, P. Crandale. Thermal expansion of some garnets. // *Mat. Res. Bull.*, **7** (11) pp. 1219-1224 (1972).
- [10] M.Kh. Ashurov, Yu.K. Voronko, V.V. Osiko et al. Spectroscopic study of stoichiometry deviation in crystals with garnet structure // *Phys. Stat. Sol (a)*, **42** pp. 101-110 (1977).
- [11] Я.М. Захарко, В.А. Андрийчук. Люминесцентные свойства $YGaO_3$ и $Y_3Ga_5O_{12}$ активированных висмутом // *Ж. прикл. спектроскопии*, **38** (3) сс. 391-395 (1983).
- [12] Г.М. Кузьмичева, С.Н. Козликин. Кристаллохимический анализ образования твердых растворов на основе соединений со структурой граната // *Ж. неорган. химии*, **34** (3) сс. 576-580 (1989).
- [13] О.М. Бордун, І.М. Бордун. Центри люмінесценції в тонких плівках $Y_3O_3:Bi$ // *Укр. фіз. журн.* **42** (9) сс. 1072-1075 (1997).
- [14] Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик. О модели центров люминесценции в щелечно-галоидных кристаллофосфорах // *Тр. ИФА АН ЭССР*, **6**, сс. 5-62 (1957).
- [15] М.У. Булый, С.Е. Зеленский, В.П. Охрименко, С.М. Яблочков. Люминесценция ртутеподобных ионов в стеклах при интенсивном возбуждении // *Изв. АН СССР. Сер. физическая*, **49** (10) сс. 2010-2014 (1985).
- [16] С.Г. Зазубович, В.В. Хижняков. Поляризованная люминесценция и новая модель ртутеподобных центров в ионных кристаллах // *Изв. АН СССР. Сер. физическая*, **49** (10) сс. 1874-1879 (1985).
- [17] Su Qiang, C. Barthou, J.P. Denis et al. Luminescence of Y_2O_3 coactivated of bismuth and therbium // *J. Luminescence*, **28** (1) pp. 1-11 (1983).
- [18] M.J. Weber. Discovery of scintillation properties of BGO: underlying principles // *Proc. Int. Workshop on Bismuth Germanate. Princeton Univ.* pp. 2-20 (1982).
- [19] О.М. Бордун. Люминесценция керамик окиси иттрия и скандия, активированных висмутом // *Ж. прикл. спектроскопии*, **69** (1) сс. 60-63 (2002).

O.M. Bordun, V.V. Dmytruk

Photoluminescence of Bi^{3+} in Thin Films of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$

*Ivan Franko Lviv National University,
1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine,
tel. (0322) 964-679, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua*

The excitation spectra and photoluminescence spectra in thin films $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$ were investigated. The luminescence was stimulated by light from centers of two types which related with Bi^{3+} in octahedra and dodecahedra oxide surroundings. The light of Bi^{3+} in the position with point symmetry D_2 leads to ultra-violet luminescence with the maximum at 3.75 eV, which corresponds to the transition $^3P_1 - ^1S_0$. The light of Bi^{3+} in the position with point symmetry C_{3i} leads to blue luminescence with the maximum at 3.15 eV, which is related to the transition $^3P_1 - ^1S_0$.

Key words: thin films, yttrium-aluminum garnet, activation by bismuth, spectrum of luminescence.