

ФИЗИКА. ТЕХНИКА. ТРАНСПОРТ

Курбанов К.Р.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ВИСМУТА

K.R. Kurbanov

LUMINESCENCE OF THE ACTIVATED CRYSTALS OXOHALOGENIDES BISMUTH

УДК: 535.37

Описаны центры люминесценции в оксогалогенидах висмута с примесью различных ионов, исследованы их основные спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что некоторые активированные европием оксогалогениды могут быть использованы в дозиметрии. Найдена температурная зависимость квантового выхода люминесценции.

The centers of luminescence in bismuth oxohalogenides with an impurity of various ions are described, their basic spectra luminescent properties are investigated. It is shown, that some oxohalogenides activated by europium can be used in dosimeters. The temperature dependence of a quantum output of luminescences was found.

Активация оксогалогенидов висмута проводилась в откачанных кварцевых ампулах при температуре $0,52 \cdot T_{пл}$, - (температура плавления активирующей соли) в течение 2-х суток. Концентрация активатора в шихте составляла 0,01 моль%. В качестве активаторов использованы ионы Tl^+ , Pb^{2+} и Sn^{2+} , имеющие электронную конфигурацию атома ртути, аналогично ионам Bi^{3+} .

1. Люминесценция ртутеподобных ионов в кристаллах $BiOCl$.

На рисунке 1 показаны спектры излучения и возбуждения кристаллов $BiOCl - Tl$.

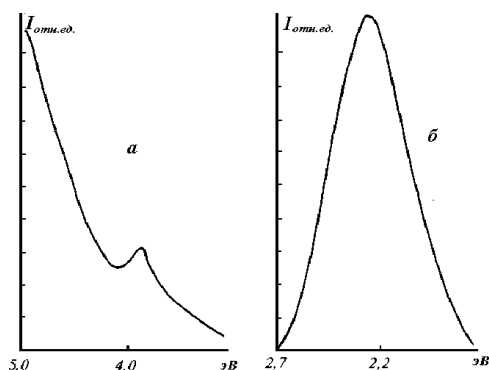


Рис. 1. Спектры а) излучения и б) возбуждения $BiOCl - Tl$, $T = 80$ К

Из рисунка следует, что наблюдаемая люминесценция 2,26 эВ эффективно возбуждается на спаде экситонной полосы поглощения, далее во всей области фундаментального поглощения. В области прозрачности основного вещества в спектре поглощения не наблюдается примесных полос поглощения, что говорит о том, что состояния $^3P_{0,1,2}$ и 1P_1 накладываются на континуум. Указанное выше свечение наблюдается и при комнатной температуре, причем полуширина спектра излучения изменяется незначительно. Это говорит о том, что излучение автолокализованных экситонов (АЛЭ) 2,4 эВ при $T = 80$ К сильно подавлено и не вносит заметного вклада в наблюдаемую люминесценцию кристалла.

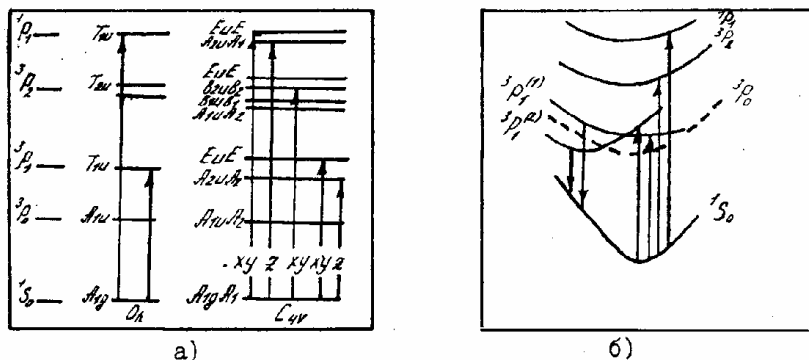


Рис. 2. Схема расщепления энергетических уровней РИ в кристаллических полях: а) различной симметрии; б) адиабатические потенциалы Te^+ центра

На рис. 3 показаны спектры излучения и возбуждения кристаллов BiOCl-Sn. Люминесценция Sn²⁺-центров с максимумом 2,14 эВ (а также Pb²⁺-центров с максимумом 2,29 эВ), как и в случае Tl⁺-центров, возбуждается на спаде экситонной полосы поглощения и, далее, в области фундаментального поглощения.

Полосы люминесценции приведенных выше ртутеподобных ионов (РИ) в кристаллах BiOCl хорошо аппроксимируются гауссовыми функциями. Отклонения наблюдаются лишь на спаде полос. Гауссова форма оптических полос свидетельствует о применимости гармонического приближения при рассмотрении свойств центров люминесценции.

Основные спектральные характеристики Tl⁺, Pb²⁺ и Sn²⁺-центров в кристаллах BiOCl представлены в таблице 1.

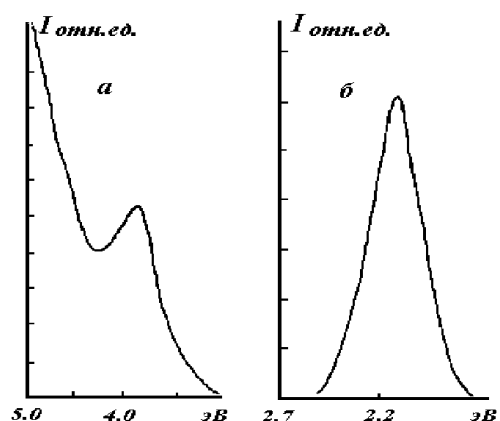


Рис. 3. Спектры: а) возбуждения и б) излучения BiOCl – Sn. T = 80 К.

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики ртутеподобных ионов в кристалле

Кристалл	$E_m^b, \text{эВ}$	$E_m^i, \text{эВ}$	$\Delta E_{ст}, \text{эВ}$	$\delta^l, \text{эВ}$
BiOCl-Tl ⁺	3,95	2,26	1,69	0,14
BiOCl-Pb ²⁺	3,95	2,29	1,66	0,17
BiOCl-Sn ²⁺	3,95	2,14	1,81	0,15

E_m^b, E_m^i – максимум полос возбуждения и излучения, соответственно; $\Delta E_{ст}$ – стоксовы потери; δ^l – полуширина спектра излучения. Наличие больших стоксовых потерь характерно для центров люминесценции с большим тепловыделением.

Рассмотрим механизм возникновения свечения центров люминесценции в кристаллах BiOCl с примесью ртутеподобных ионов.

Облучение кристалла в области экситонных полос поглощения и возникновение свечения примесных центров является первым доводом о переносе энергии экситонами на большие расстояния. Вопросам переноса энергии электронного возбуждения примесным центрам посвящено огромное количество работ, из которых мы отметим лишь некоторые [1-4]. Рассмотрение механизмов экситонной передачи энергии примесным центрам [2] позволяет выделить четыре группы явлений:

- 1) резонансная передача энергии от автолокализованного экситона к пространственно удаленному примесному центру;
- 2) передача энергии путем прыжковой диффузии аксиально релаксированных экситонов;
- 3) передача энергии путем миграции нерелаксированных или частично релаксированных экситонов;
- 4) резонансная передача энергии примесным центрам от пространственно удаленных экситонов до полной колебательной релаксации последних.

Резонансная передача энергии (случай 1) возможна в случае перекрытия спектров излучения АЛЭ и спектров поглощения активатора. Число систем с этим механизмом ограничено и в нашем случае, как это следует из приведенных выше спектров, не реализуется.

Эффективность процесса прыжковой диффузии (случай 2) зависит от произведения $W \cdot \tau$, где $W = W_0 \exp(-E_j / kT)$ – вероятность перескока экситона в соседнее положение через барьер E_j ; а $\tau = d_0^{-1} \exp(Q/kT)$ – время жизни экситонов в области сильного теплового тушения их люминесценции в результате безызлучательных переходов $d = d_0 \exp(Q/kT)$. Увеличение эффективности процесса диффузии экситонов с ростом температуры возможно в том случае, если $E_j > 0$ и $\omega_0 d_0^{-1} > 1$. Число систем, для которых такие условия выполняются, также невелико. Независимость эффективности передачи энергии экситонами примесным центрам от температуры в нашем случае говорит о том, что, как и в большинстве ионных кристаллов, мы имеем дело с передачей энергии путем миграции нерелаксированных экситонов (случай 3).

Вкладом от резонансной передачи энергии примесным центрам от пространственно удаленных экситонов до их полной колебательной релаксации (случай 4) также можно пренебречь, ввиду очень малого выхода краевого свечения свободных экситонов. Отметим, что свечение

свободных экситонов в оксогалогенидах висмута нами пока не обнаружено.

Отметим, что наиболее эффективно свечение активатора в оксогалогенидах висмута возбуждается при создании электронно-дырочных пар. В сочетании с «хорошим» спектральным составом излучения (табл. 1), возможно использование этих кристаллов в качестве сцинтилляторов и в качестве радиолюминофоров.

Предельный энергетический выход радиолюминесценции, соответствующий излучательной рекомбинации всех электронно-дырочных пар, которые генерируются излучением, описывается выражением [5]:

$$\rho_{\max} = \frac{\overline{h\nu}}{\varepsilon},$$

где $\overline{h\nu}$ - средняя энергия испускаемого фотона $\overline{h\nu} = E_m^1$; ε - средняя энергия, затраченная на создание электронно-дырочной пары. Приблизительно $\varepsilon \approx (1,5-2)E_g$ (E_g - ширина запрещенной зоны). Для BiOCl $E_g = 3,45$ эВ и соответствующие оценки для ρ_{\max} приведены в таблице 2, здесь же приведены оценки для ряда ЦГК [5].

Таблица 2

Энергетический выход радиолюминесценции некоторых кристаллов

Кристалл	E_g , эВ	$h\nu_{\max}$, эВ	ρ_{\max} , %
NaI	5,9	4,25	36-48
NaI-Tl	5,9	2,9	24-33
KI	6,3	3,3	27-35
KI-Tl	6,3	2,9	23-30
CsI	6,1	3,7	30-40
CsI - Tl	6,1	2,4	21-27
KCl - Tl	8,7	4,05	23-31
NaCl-Tl	8,7	4,25	24-32
BiOCl - Tl	3,45	2,26	33-44
BiOCl-Pb ²⁺	3,45	2,29	33-44
BiOCl-Sn ²⁺	3,45	2,14	31-41

Из таблицы 2 следует, что оксогалогениды висмута с примесью ртутеподобных ионов могут составить конкуренцию хорошо зарекомендовавшим себя на практике сцинтилляторам на основе ЦГК. Этот вопрос следует исследовать отдельно и подробно.

2. Люминесценция Eu^{2+} – центров кристаллах BiOCl .

Ионы двухвалентного европия имеют электронную конфигурацию $4f^7$ и основное состояние $^8S_{7/2}$ [6]. Подробное исследование спектров Eu^{2+} в кристаллах MeF_2 (Me - металл), а также исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали, что в таких кристаллах

Eu^{2+} обычно образуют центры кубической симметрии. В ЦГК, активированных двухвалентным европием, центр люминесценции имеет симметрию C_{2v} . Установлено, что в щелочноземельных и щелочно-галогидных кристаллах излучение Eu^{2+} возникает в результате перехода $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ [7]. В кристаллическом поле $5d$ - уровень расщепляется на два подуровня и в спектре поглощения наблюдаются две полосы. При низких температурах эти полосы обнаруживают электронно-колебательную структуру, которую связывают с расщеплением $4f^7$ -уровня в результате взаимодействия электрона, принадлежащего европию, с колебаниями решетки. Теоретические расчеты энергетических уровней Eu^{2+} -центра в КС1 [8] показали, что все чисто примесные уровни расположены ниже валентной зоны (слабо расщепленный $4f^7$ - уровень находится на 14,8 эВ ниже дна зоны проводимости). Кроме того, в зоне запрещенных энергий под действием примеси возникает ряд локальных уровней.

На рисунке 4 приведены измеренные нами спектры возбуждения, люминесценции и температурная зависимость относительного квантового выхода кристаллов BiOCl-Eu^{2+} . В спектре люминесценции возникают две полосы с максимумами при 590 и 700 нм в отличие от других кристаллов, например, ЦГК и ЦЗМ, где наблюдается только одна полоса люминесценции.

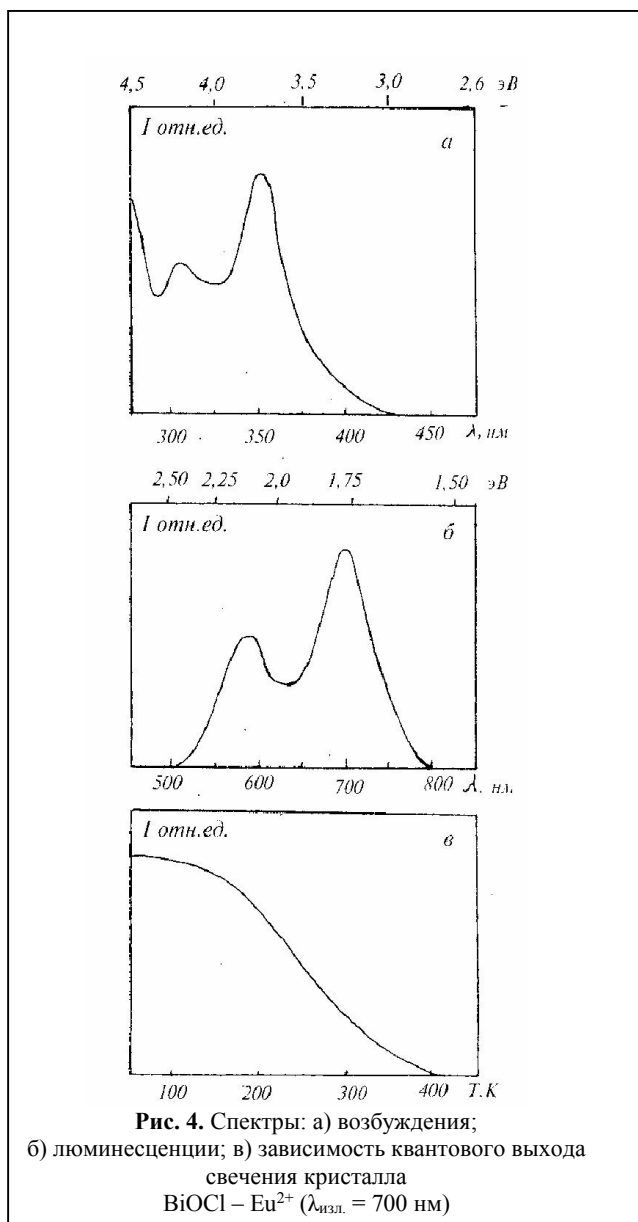
Исследование кинетики затухания фотолюминесценции показало, что время жизни возбужденного состояния для обеих полос излучения одинаково и равно $\tau = 6 \cdot 10^{-4}$ с. Это свидетельствует о том, что обе полосы соответствуют излучению Eu^{2+} - центра. Однако, учитывая слабое расщепление $4f^7$ -уровня в кристаллических полях, следует считать, что две полосы люминесценции в спектрах кристалла BiOCl - Eu^{2+} соответствуют двум сортам Eu^{2+} - центра, имеющим различное координационное окружение.

Как и в случае ртутеподобных ионов, люминесценция Eu^{2+} центра эффективно возбуждается как в экситонной полосе поглощения, так и в области междузонных переходов.

Температурная зависимость квантового выхода люминесценции показана на рис. 4, в. Наибольшая светимость наблюдается при низкой температуре. При увеличении температуры люминесценция Eu^{2+} - центра в кристаллах BiOCl уменьшается и полностью затухает при температуре около 420 К. Механизм термически активированного безызлучательного перехода был предложен Моттом [10], который постулировал, что его вероятность экспоненциально зависит от «обратной температуры» и определяется формулой $d = d_0 \cdot \exp(Q/kT)$. В нашем случае энергией активации $Q = 0,16$ эВ.

Экспоненциальная зависимость квантового выхода люминесценции от «обратной темпе-

ратуры» наблюдается как для кристаллов BiOCl и BiOBr, так и для более сложных составов.



В оксогалогенидах ион Eu³⁺ находится внутри антипризмы, образованной четырьмя ионами кислорода в одной плоскости и четырьмя ионами галогена - в другой, и один ион галогена лежит на оси C₄. Локальные группы симметрии редкоземельного иона и лиганда совпадают - C₄. Положения ряда энергетических уровней Eu³⁺ приведены в таблице 3.

Спектры люминесценции Eu³⁺ в кристаллах BiOCl измерены нами впервые. Образцы синтезированы на воздухе и отожжены при 400°C в течение суток. Концентрация активатора в шихте составляла 0,5-0,6 моль%. Возбуждение осуществлялось азотным лазером ЛГИ-505, люминесценция измерялась спектрографом ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой.

Свечение Eu²⁺ - центра связано с переходом 4f⁶5d → 4f⁷ в ионе европия. Предварительные исследования по возбуждению кристалла BiOCl – Eu²⁺ электрическим полем показали, что яркость люминесценции этого кристалла составляет 90-95% от известного электролюминофора ZnS - Cu. Это указывает на перспективность исследования электролюминесценции BiOCl - Eu²⁺.

3. Люминесценция Eu³⁺ – центров кристаллах BiOCl.

Активированные трехвалентным европием оксиды относятся к люминофорам с большой яркостью свечения. Спектры люминесценции в оксидах (оксогалогенидах, оксосульфатах, оксомолибдатах, оксовольфраматах редких земель) подобны друг другу, что связано со слоистым строением соответствующих решеток [9].

Таблица 3

Система энергетических уровней иона Eu³⁺ в оксогалогенидах (см⁻¹) [9]

LaOCl	LaOBr	YOCl	YOBr	Терм	Тип симметр
21505	21538	21450	21427	5D ₂	A ₁
21487	21510	21409	21400		E
(21454)	(21481)	(21377)	(2138)		B ₁
19051	19084	18978	(1896)	5D ₁	E
18979	19001	18936	(1893)		A ₂
17274	17306	17203	17218	5D ₀	-
1353	1354	1360	1370	7F ₂	B ₁
1274	1262	1264	1298		B ₂
1101	1127	1090	ИЗО		E
1024	1054	964	958		A ₁
479	508	436	456	7F ₁	F
180	168	248	226		
0	0	0	0	7F ₀	A ₁

На рисунке 5 приведен измеренный нами спектр люминесценции иона Eu³⁺ в кристаллах BiOCl при комнатной температуре. В области 1,9-2,5 эВ наблюдается серия узких линий, которая соответствует переходам внутри 4f⁶ – конфигурации иона Eu³⁺. Известно, что положение уровней энергии хорошо экранированной f-оболочки мало зависит от окружения, различие имеется лишь в величине расщепления уровней кристаллическим полем. Можно довольно точно идентифицировать длинноволновые линии излучения Eu³⁺ в BiOCl с помощью спектров водного раствора Eu³⁺ [9] (табл. 3).

В коротковолновой области спектра наблюдаются переходы $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ и $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$, указанные на рис. 5. Наблюдаемые в оксогалогенидах, в том числе и в BiOCl , высокочастотные смещения $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_0(A_1)$ и $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_1(A_1)$ - переходов в ионе Eu^{3+} связаны с влиянием состояний переноса заряда на спектры $4f^6$ - электронной конфигурации. Подробно влияние состояний переноса заряда на спектры Eu^{3+} в оксосульфидах и оксогалогенидах лантана рассматривалось в работе [9]

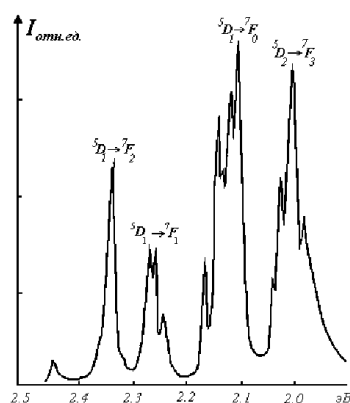


Рис. 5. Спектр излучения $\text{BiOCl} - \text{Eu}^{3+}$. $T = 300 \text{ K}$.

Таблица 4

Излучение иона Eu^{3+} в BiOCl и в водном растворе

$\lambda_{\text{изл}}$, нм $\text{BiOCl} - \text{Eu}^{3+}$	$\lambda_{\text{изл}}$, нм Водный раствор Eu^{3+} [9]	Переход
628	650	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
623	616,0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
615	592,0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
611	584,0	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

В заключение отметим, что в излучении $\text{BiOCl} - \text{PI}$ нами не обнаружено расщепление уровня 3P_1 . Видимо, оно незначительно.

Литература:

- Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978, 383 с.
- Экситоны /Под ред. Э.И.Рашба и М.Д.Стердиса. М.: Наука, 1985, 616с.
- Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах /Под ред: В.М.Аграновича и Р.М.Хохштрассера. М.: Наука, 1987, 492 с.
- Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966, 283 с.
- Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979, 250с.
- Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987, т.1. 491 с.
- Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Физматгиз, 1961, 462 с.
- Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малого радиуса в ионных кристаллах. М: Наука, 1974, 336 с.
- Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974, 195 с.
- Мотт Н., Генри Р. Электронные процессы в ионных кристаллах.- М.: ИЛ, 1950. - 304 с.

Рецензент: к. ф.-м. н. Хайдаров К.Х.