ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 217-219

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 217-219

УДК 535.373

ISSN 1729-4428

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, В.В. Дмитрук, Ю.Б. Коцан

Люмінесценція керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна,
E-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Досліджено спектри люмінесценції та збудження керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$ при 80 К. Методом Аленцева-Фока проведено розклад спектрів на елементарні складові. Встановлено, що спектри люмінесценції керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$ містять три елементарні смуги з максимумами при 2,60, 2,32 і 1,93 еВ. Порівняння отриманих результатів з результатами дослідження спектрів люмінесценції ряду вісмутовмісних оксидних сполук свідчить, що люмінесценція $Pb_2Bi_6O_{11}$ зумовлена випромінювальними процесами, які відбуваються у структурних комплексах, які містять іон вісмуту у найближчому кисневому оточенні.

Ключові слова: кераміка, вісмутат свинцю, люмінесценція.

Стаття поступила до редакції 18.09.2005; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Сучасна фізика люмінофорів – це широко розгалужена область фундаментальних і прикладних застосувань, пов'язаних з великою різноманітністю матеріалів та їх використань. Пошук нових матеріалів часто ведеться в напрямку синтезу складних багатокомпонентних матеріалів. Інтерес до таких матеріалів зумовлений не лише можливістю поєднання в них різноманітних фізичних властивостей, але і можливістю керування ними залежно від стану вихідних компонентів. До числа перспективних люмінофорів, зокрема при візуалізації іонізуючого випромінювання, належать і потрійні напівпровідникові матеріали системи PbO-Bi_2O_3, зокрема $Pb_2Bi_6O_{11}$. Зокрема, свинцевовмісні та вісмутовмісні сполуки, які є основою сучасних сцинтиляторів, характеризуються добрим спряженням спектру свічення із спектральними характеристиками фотоелектронних помножувачів, радіаційною стійкістю і високою середньою атомною масою [1,2]. Вихідні компоненти $Pb_2Bi_6O_{11}$ досить добре вивчені і володіють рядом специфічних особливостей. І PbO і Bi_2O_3 лежать в основі матеріалів, які поглинають рентгенівське випромінювання. На основі PbO створено телевізійні трубки "плюмбікон", які чутливі у широкому діапазоні електромагнітного випромінювання від рентгенівської до ІЧ-області спектру і придатні для кольорового телебачення. Оксид свинцю також використовується в лазерній техніці, електрофото- і рентгенографії.

Метою даної роботи є дослідження люмінесцентних властивостей $Pb_2Bi_6O_{11}$ при різних видах збудження та встановлення центрів люмінесценції у даній сполуці.

I. Методика експерименту

Кераміки $Pb_2Bi_6O_{11}$ отримувались методом твердо фазного синтезу із суміші стехіометричного складу Bi_2O_3 марки ОСЧ 13-3 та PbO марки ОСЧ. Термообробка на повітрі при 800°С забезпечувала можливість здійснення хімічної реакції утворення $Pb_2Bi_6O_{11}$ у відповідній суміші оксидів [3]. Кераміки отримувались при повільному квазістаціонарному охолодженні, мали жовтий колір і згідно з дослідженнями [3] належали до структурної β-фази $Pb_2Bi_6O_{11}$.

Джерелом рентгенівського збудження була установка УРС-55А з мідним антикатодом (40 кВт, 2-12 мА), джерелом лазерного збудження – азотний лазер ЛГИ-21 з довжиною хвилі збуджуючого світла 337,1 нм (3,68 еВ). Джерелом фото збудження була лампа ДксЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Свічення зразків аналізувалось з допомогою монохроматора СФ-4А і реєструвалось фото помножувачем ФЭУ-79, сигнал з якого через підсилювач подавався на самозаписувач ПДА-1. Постійна кількість квантів при дослідженні спектрів збудження люмінесценції підтримувалась системою автоматичного регулювання ширини щілини. Спектри коректувались на селективність установки.

II. Результати і обговорення

Проведені дослідження люмінесценції керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$ показують, що свічення даних керамік ефективно збуджується квантами з енергіями понад 3,5 еВ. Низько енергетична смуга збудження люмінесценції має максимум в області 4,75 еВ (рис.1).

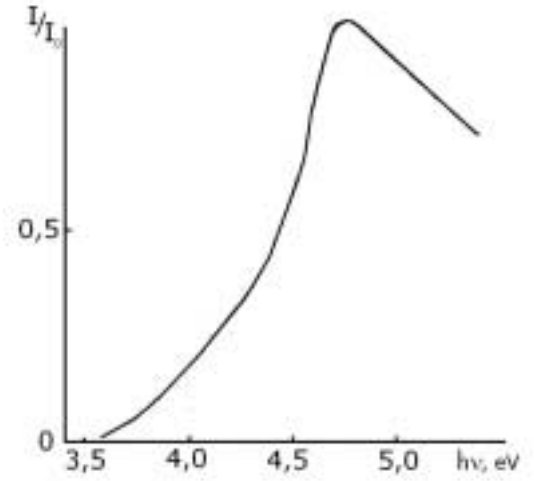

Рис. 1. Спектри збудження люмінесценції керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$, зняті через світлофільтр ЖС-12; T=80 К.

Спектри люмінесценції керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$ утворюють широку неелементарну смугу, форма якої залежить від умов та енергії збудження. Такі спектри свічення є малоінформативними, а важливу інформацію можна отримати, визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу складного спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність визначення кількості елементарних смуг, їх форми і положення на шкалі частот. В даній роботі розклад спектрів на індивідуальні смуги проведено з допомогою методу Аленцева-Фока [4] на основі спектрів рентгенолюмінесценції, люмінесценції при збудженні азотним лазером ЛГИ-21 та спектрів фотолюмінесценції, виміряних в області збудження 4,0–5,4 еВ. При розрахунках використано стандартні програми для оптичних спектрів [5].

Враховуючи, що при кімнатній температурі кераміки $Pb_2Bi_6O_{11}$ володіють відносно слабким свіченням, дослідження проводились в основному при 80 К. Крім цього, при низьких температурах смуги звичайно звужуються і зменшується їх взаємне перекривання.

Одержані нами результати показують, що спектри люмінесценції керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$ при 80 К складаються з трьох елементарних смуг з максимумами при 2,60, 2,32 і 1,93 еВ (рис.2). Великі стоксові зміщення (понад 2,0 еВ) і півширини виділених смуг свічення (0,3–0,5 еВ) вказують на існування досить сильної електрон-фононної взаємодії, яка свідчить про локальний характер електронних збуджень, що зазнають випромінювального розпаду. Локалізація електронних збуджень при цьому може відбуватись біля іонів Bi^{3+} або Pb^{2+}. Для встановлення положення такої локалізації і природи виділених центрів люмінесценції доцільно порівняти отримані нами результати з результатами дослідження інших вісмутовмісних та свинцевовмісних люмінофорів.

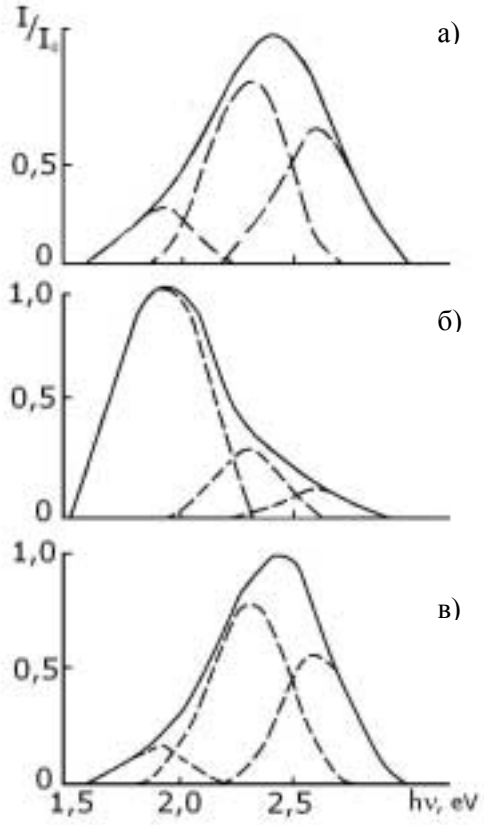

Рис. 2. Спектри рентгенолюмінесценції (а), люмінесценції при збудженні азотним лазером (б) та фотолюмінесценції при збудженні в області 4,75 еВ (в) керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$; T=80 К. Штрихові лінії – елементарні складові.

Проведений аналіз свідчить, що спектри люмінесценції керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$ досить близькі до спектрів люмінесценції ряду інших вісмутовмісних оксидних сполук, які наведені у таблиці. Якщо врахувати, що вихідною компонентою всіх цих сполук є Bi_2O_3, то зрозуміло, що подібність спектральних характеристик зумовлюється наявністю подібних збуджених станів, локалізованих на

Таблиця

Смуги люмінесценції у спектрах свічення деяких вісмутовмісних люмінофорів

Люмінофор	Спектральне положення максимуму смуги, еВ		
$Pb_2Bi_6O_{11}$	2,60	2,32	1,93
Bi_2O_3 [6]	2,63	2,44	2,01
$Bi_2Ge_3O_9$ [7]	2,73	2,40	1,95
$Bi_4Zr_3O_{12}$ [8]	2,65	2,38	2,05
$Bi_4Ge_3O_{12}$ [8]	2,70	2,40	2,05

комплексах близької конфігурації. Як свідчать проведені раніше дослідження [6-8], такі комплекси містять іон вісмуту в кисневому оточенні, що є характерним для всіх наведених у таблиці сполук. При цьому імовірна, наприклад, ситуація, розглянута в [9], де пропонується, що високоенергетичне свічення в $Bi_4Ge_3O_{12}$ зумовлене свіченням автолокалізованих екситонів Френкеля, які описують збуджений стан комплекса, що містить іон вісмуту в кисневому оточенні. Така ситуація, згідно з проведеним порівнянням (таблиця), цілком імовірна і при свіченні $Pb_2Bi_6O_{11}$, де високоенергетична смуга люмінесценції з максимумом при 2,60 еВ також може бути зумовлена свіченням автолокалізованих френкелівських екситонів.

Висновки

Таким чином, одержані результати показують, що спектри люмінесценції керамік $Pb_2Bi_6O_{11}$ містять три смуги свічення з максимумами при 2,60, 2,32 і 1,93 еВ. Порівняння отриманих результатів з результатами дослідження люмінесценції рядум вісмутовмісних оксидних сполук свідчить про те, що люмінесценція в цих сполуках і в $Pb_2Bi_6O_{11}$ зумовлена випромінювальними процесами, які відбуваються у структурних комплексах близької конфігурації, які містять іон вісмуту у найближчому кисневому оточенні.

Бордун О.М. – доктор ф.-м. н., доц. кафедри фізичної та біомедичної електроніки.
Кухарський І.Й. – інженер кафедри фізичної та біомедичної електроніки.
Дмитрук В.В. – магістр кафедри фізичної та біомедичної електроніки.
Коцан Ю.Б. – магістр кафедри фізичної та біомедичної електроніки.

[1] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев *Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы.* Монографія, Акта, Харків. 408 с. (2001).
[2] G. Blasse, H.F. Folkerts, J. Znidema The luminescence of lead and bismuth compounds // *Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT'95. Delft (Netherlands),* pp. 230-233 (1996).
[3] Н.И. Анисимова, Г.А. Бордовский, В.А. Лифшиц. Природа высокотемпературного фазового перехода в $Pb_2Bi_6O_{11}$ // *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы* , **21**(3), сс. 485-488 (1985).
[4] М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы с помощью обобщенного метода Аленцева // *Тр. ФИАН,* **59**, сс. 3-24 (1972).
[5] А.М. Ржевский, Н.И. Макаревич, П.П. Мардилович. *Комплекс программ для математической обработки оптических спектров на микро ЭВМ "Электроника Д3-28".* Минск, (Препр./ИФ АН БССР; № 513) (1988).
[6] А.А. Агасиев, Я.Ю. Гусейнов, С.Д. Алекперов. Структура и фотолюминесценция тонких пленок δ-модификации Bi_2O_3 // *В кн. Неравновесные процессы в сложных полупроводниках.* АзГУ, Баку сс. 67-70 (1987).
[7] О.М. Бордун, И.И. Кухарский, В.Г. Антонюк. Люминесценция тонких пленок германата висмута со структурой эвлитина и бенитоита // *Ж. прикл. спектроскопи,* **72**(3), сс. 377-380 (2005).
[8] О.М. Бордун, І.Й. Кухарський Центри люмінесценції в кераміках $Bi_4X_3O_{12}$ (X=Si, Ge, Zr) // *Фіз. і хімія твердого тіла,* **4**(1), сс. 92-96 (2003).
[9] Б.В. Шульгин, Т.И. Полупанова, А.В. Кружалов, В.М. Скориков. *Ортогерманат висмута*. Монография, Внешторгиздат, Екатеринбург 170 с. (1992).

O.M. Bordun, I.Yo. Kukharsky, V.V. Dmitruk, Yu.B. Kotsan

Luminescence of Ceramics $Pb_2Bi_6O_{12}$

Lviv Ivan Franko National University 50 Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine,
E-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

The spectra of luminescence and photoexcitation of ceramic $Pb_2Bi_6O_{11}$ at 80 K are investigated. The separation of the luminescence spectra into elementary components by Alentsev-Fock method is carried out. The spectra of luminescence of $Pb_2Bi_6O_{11}$ ceramics consist three elementary bands with maximum at 2.60, 2.32 and 1.93 eV are established. The compared of obtained results with results of investigation luminescent spectra in bismuth compound oxide systems shoved that the luminescence in $Pb_2Bi_6O_{11}$ are caused of radiation processes in structural complex, which consist of bismuth ion in near oxygen encirclement.