

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

¹Ивлева Л.И., ¹Чухловина Т.В., ²Кузьмичева Г.М., ³Болдырев К.Н.

¹Институт общей физики им. А.М.Прохорова,
г. Москва, Россия, E-mail: ivleva@lst.gpi.ru

²Московский технологический университет (МИТХТ), г. Москва, Россия

³Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия

Ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) является широко известным сцинтилляционным материалом, который успешно используется в физике высоких энергий, медицине, для мониторинга окружающей среды и геологических изысканиях [1]. Данный материал люминесцирует в ближнем ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах при возбуждении ионизирующим излучением или заряженными частицами [2]. Кристаллы BGO выращивают из расплавов в окислительной атмосфере, преимущественно методом Чохральского как классическим, так и низкоградиентным [1,2]. Выращенные традиционными способами кристаллы BGO неокрашены и прозрачны в спектральном диапазоне 300-6500 нм. Относительно недавно методом Бриджмена из расплава при использовании исходной шихты, обогащенной водой, были получены окрашенные «red» кристаллы BGO, для которых характерно наличие люминесценции вблизи 1500 нм. Получение известного материала с новыми свойствами представляет несомненный интерес как с научной точки зрения, так и новых возможностей использования данных кристаллов, в частности, в качестве усилителей в волоконных системах связи [3,4,5]. Известно, что физические свойства материалов в конденсированном состоянии определяются не только элементным составом, но и реализуемой в них структурой. Основными фрагментами структуры кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (эвлитин) являются изолированные ортотетраэдры германия и изолированные октаэдры висмута, причем связи Ge-O являются равноценными, а связи Bi-O существенно неравноценны. Полагают, что дефекты структуры кристаллов BGO связаны с позицией висмута, в частности с наличием висмута в позициях германия (антиструктурный дефект).

Цель настоящей работы заключалась в выяснении влияния условий восстановительного отжига на структуру, оптическое поглощение и фотолюминесцентные свойства кристаллов BGO.

Методом Чохральского из собственных расплавов были выращены кристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ оптического качества: свободные от трещин, пузырей, включений вторых фаз и центров рассеяния, диаметром до 20 мм и длиной до 70 мм. Бесцветные прозрачные в области 300-6500 нм кристаллы не имели полос поглощения во всей исследованной области спектра. Для получения модифицированных кристаллов был использован метод восстановительной термообработки. Окрашенные (розовые) образцы BGO были получены путем дополнительной высокотемпературной обработки (900-950°C) бесцветных пластин BGO (толщина 1.5-2.0 мм) в графитовых тиглях в условиях форвакуума (10^{-2} Торр) и присутствии в камере оксалата олова SnC_2O_4 в качестве восстановителя в количестве нескольких миллиграмм. Время отжига варьировалось в пределах 6-10 часов.

Методом PCA установлены различия параметров ячейки исходных и модифицированных кристаллов BGO, что говорит об отличии их составов (рис.1). Параметр a для BGO(M) уменьшается по сравнению с BGO, 10.491(1) Å и 10.497(2) Å, соответственно; объем элементарной ячейки изменяется от 1156.63(1) Å³ для BGO до 1154.49(1) Å³ для BGO(M); рентгенографическая плотность кристалла BGO(M) возрастает до 7.168 г/см³ по сравнению с 7.155 г/см³ для BGO.

Для модифицированного (розового) кристалла возрастает число вакансий висмута в октаэдрической позиции, снижается доля антиструктурных дефектов (висмут в тетраэдрической позиции) и появляются кислородные вакансии. Полагают, что цвет кристалла может быть обусловлен центром окраски- F-центр ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, 2e'$)^x.

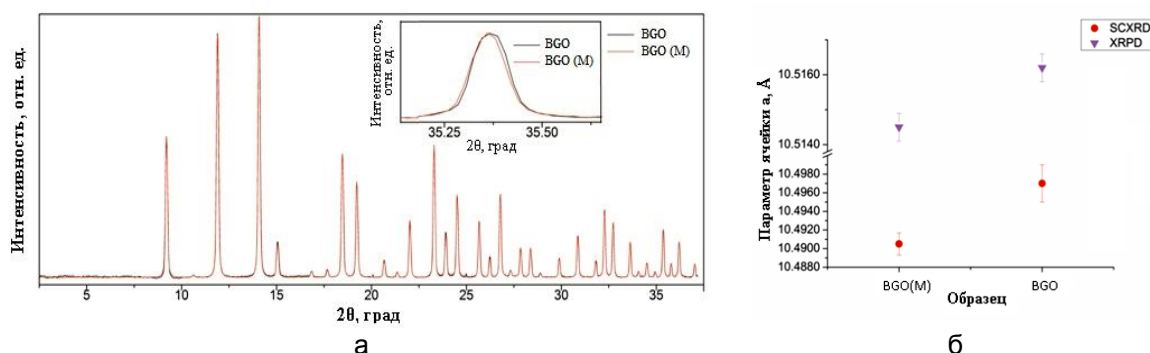


Рисунок 1 – Дифрактограммы измельченных в порошок монокристаллов ($\lambda=0.6889 \text{ \AA}$). На вставке профиль отражения для BGO и BGO(M)(а). Параметры элементарной ячейки для BGO и BGO(M) кристаллов по данным рентгеноструктурного анализа (РСА, микрочастиц кристалла) и по данным полнопрофильного метода (измельченные в порошок кристаллы)(б)

Спектры пропускания образцов толщиной 2 мм измерены в диапазоне длин волн от 300 до 3.3 мкм на спектрометре Lambda 900 (PerkinElmer) с шагом сканирования 1 нм. Модифицированные кристаллы BGO характеризуются наличием ряда полос поглощения в видимом диапазоне длин волн 365, 455, 518 нм. Слабые полосы поглощения проявляются также на 960, 1230 и 1800 нм (рис.2). При понижении температуры наблюдается смещение и расщепление полос поглощения, с максимумами на длинах волн 455 нм, 523 нм, 565 нм и 650 нм.

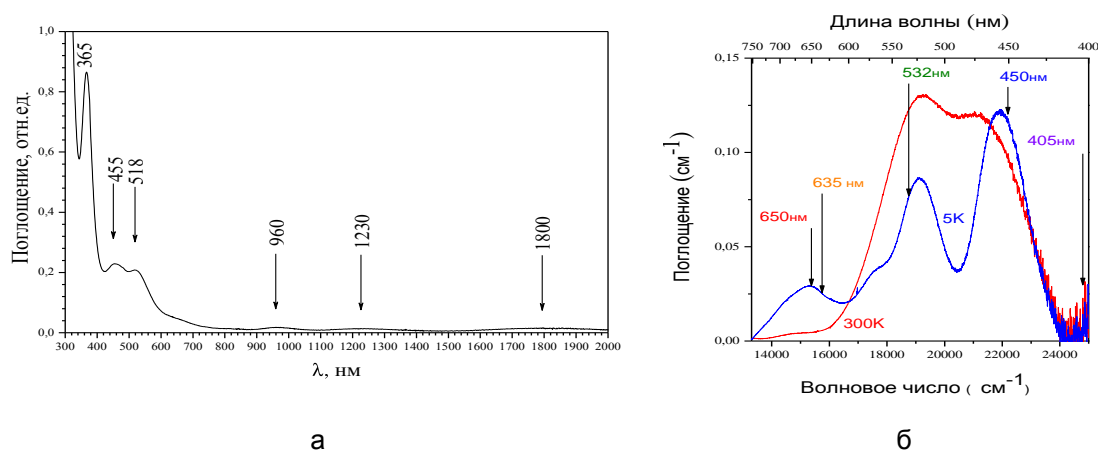


Рисунок 2 – Спектры поглощения кристаллов BGO(M) при комнатной (а,б) и гелиевой температурах(б)

Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции образцов проводились с помощью оптического спектрофлуориметре FLSP920 (EdinburghInstruments). В качестве источника возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью 250 Вт, работающая в области длин волн 240-850 нм. С помощью монохроматора из исходного спектра лампы вырезалась полоса излучения определенной спектральной ширины $\Delta\lambda=1-10 \text{ нм}$, которая использовалась для возбуждения образца. Регистрация люминесценции осуществлялась в направлении, перпендикулярном к направлению возбуждающего излучения, с помощью фотоэлектронных умножителей для спектральной области 240-1650 нм. Спектральное разрешение полученных спектров люминесценции – 1 нм. Для устранения рассеянного возбуждающего излучения использовались стеклянные фильтры. При комнатной температуре наблюдается достаточно широкая люминесценция кристалла BGO (M) с максимумом в области 6650 см^{-1} (1.5 мкм) с полушириной линии 1200 см^{-1} .

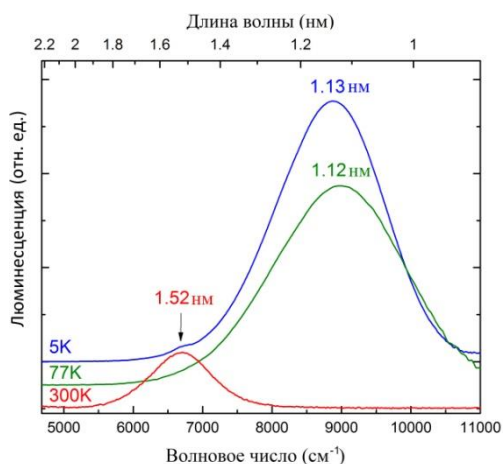


Рисунок 3 – Спектры люминесценции кристалла BGO (M) (возбуждение лазером 445 нм) при различных температурах (300K, 77K, 5K)

При низких температурах 1.52 мкм люминесценция полностью исчезает, и появляется интенсивная (на порядок интенсивнее, чем на 1.52 мкм) и широкая (2200 см^{-1}) люминесценция с длиной волны 1.12 мкм. При гелиевой температуре интенсивность люминесценции еще более возрастает, и ее максимум сдвигается в длинноволновую область 1.13 мкм (рис.3).

В результате проведенных исследований получена совокупность экспериментальных данных, характеризующих структурные, оптические и люминесцентные свойства модифицированных кристаллов германата висмута со структурой эвлитина.

Список литературы:

1. M. J. Weber, R. R. Monchamp, J. Appl. Phys. 44, 5495 (1973).
2. R. Moncorge, B. Jacquier, G. Boulon, J. Lumin. 14, 337 (1976).
3. Pingsheng Yu, Liangbi Su, Hengyu Zhao, XinGuo, Hongjun Li, XiqiFeng, Qihong Yang, Jun Xu Spectroscopic properties of red $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ by vertical Bridgman method, Optical Materials 33 (2011) 831-835.
4. Pingsheng Yu, Liangbi Su, Hengyu Zhao, Jun Xu Optical and structural characterization of colored $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals Journal of Luminescence, 154 (2014) 520-524.
5. Pingsheng Yu, Liangbi Su, QingguoWang, Hengyu Zhao, XinGuo, Qihong Yang, Jun Xu Near-infrared luminescence of red $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ down to a temperature of 8K, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 631 (2011) 40-42.