

## ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ АКТИВОВАНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

О. Бордун, І. Бордун, І. Кухарський, І. Медвідь, І. Кофлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
[oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)*

Досліджено спектри люмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) активованих Si, Mn, Tb та Eu при рентгенівському, катодному та фотозбудженні. Встановлено, що спектри люмінесценції активованих плівок, як і чистих плівок BGO при різних видах збудження складаються з трьох смуг з максимумами при 2.7, 2.4 і 2.05 еВ. Вміст домішки в межах до 1.5 мол % покращує вихід люмінесценції в тонких плівках BGO. Встановлено, що при лазерному збудженні в тонких плівках BGO, активованих іонами рідкісноземельних металів  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Eu}^{3+}$  спектри люмінесценції зумовлені електронними переходами всередині іонів активаторів. Розглянуто інтерпретацію смуг люмінесценції.

*Ключові слова:* ортогерманат вісмуту, активатор, спектр люмінесценції, катодолюмінесценція, рентгенолюмінесценція.

### 1. Вступ

Екологічні проблеми забезпечення радіаційної безпеки людини і контролю за станом оточуючого середовища, технологічної і реакторної дозиметрії, проблеми ядерної медицини і рентгенівської комп'ютерної томографії, а також науково-технічні проблеми радіаційного контролю ядерних фізичних установок пов'язані з розвитком методів детектування іонізуючого випромінювання. Значний практичний інтерес викликає одержання тонких плівок неорганічних сцинтиляторів, у тому числі і ортогерманату вісмуту  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) [1–3], які можуть бути використані як детектори ядерних випромінювань і, перш за все, при реєстрації рентгенівських квантів з енергіями порядку кілоелектронвольт,  $\alpha$  – частинок, уламків поділу ядер і протонів у присутності фонових випромінювань у діапазоні енергій від десятків кілоелектронвольт до одиниць мегаелектронвольт. При цьому спектрально-кінетичні характеристики BGO суттєво залежать від дефектів, що виникають у кристалічній структурі та внаслідок відхилення хімічного складу від стехіометрії [4]. Поряд із дослідженням впливу кисневих вакансій на спектри люмінесценції BGO [5], в даному плані видається актуальним і дослідження впливу різних активаторів на спектри люмінесценції тонких плівок BGO.

### 2. Методика експерименту

В даній роботі досліджено тонкі плівки BGO (товщина 0.5–1.5 мкм) активовані Si, Mn, Eu, Tb та їх комбінацією. Вміст активаторів у різних зразках змінювався у межах 0.1–5.0 мол.%. Плівки одержані методом дискретного випаровування у вакуумі на підкладках з плавленого кварцу. Після наплення проводився відпал плівок на повітрі при 850°C. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважною орієнтацією в площинах (211), (310) і (312).

Джерелом рентгенівського збудження була установка УРС-55А з мідним антикатодом (40 кВ, 2–12 мА). Дослідження люмінесценції при лазерному збудженні проводились в імпульсному режимі випромінюванням азотного лазера ЛГИ-21 ( $\lambda_{36} = 337.1$  нм). Джерелом фотозбудження була лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Під час вимірювання спектрів катодолюмінесценції електрична схема забезпечувала нульовий потенціал на зразках. Спектри реєструвались на спектрофотометричній установці, змонтованій на базі СФ-4А. Всі спектри коректувались на селективність установки. Спектральна ширина щілини не перевищувала 10 меВ.

### 3. Результати і обговорення

Одержані результати показали, що спектри люмінесценції як чистих, так і активованих Si, Mn, Tb та Eu тонких плівок BGO при рентгенівському та фотозбудженні є близькими між собою і містять широку смугу випромінювання з максимумом в області 2.45 еВ. Проведені раніше дослідження [5] показали, що спектри люмінесценції тонких плівок BGO, відпалених на повітрі та у вакуумі, складаються з трьох індивідуальних смуг з максимумами біля 2.7, 2.4 і 2.05 еВ як при 80 К, так і 295 К. При цьому, незалежно від атмосфери відпалу у плівках BGO спостерігаються аналогічні центри свічення, хоча їх відносний внесок у спектр люмінесценції визначається типом зразка. Широка смуга випромінювання спостерігається і для монокристалів ортогерманату вісмуту [6]. Дослідження спектрів люмінесценції активованих плівок BGO показали, що і при активації іонами  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  та їх комбінаціями у спектрах люмінесценції при рентгенівському і катодному збудженні, а також при фотозбудженні світлом з області власного поглинання не виникає нових центрів свічення. Характерною особливістю є те, що наявність невеликої концентрації активатора, в межах до 1.5 мол.%, незалежно від його типу приводить до суттєвого зростання інтенсивності люмінесценції як при 80 К так і 295 К (рис.1).

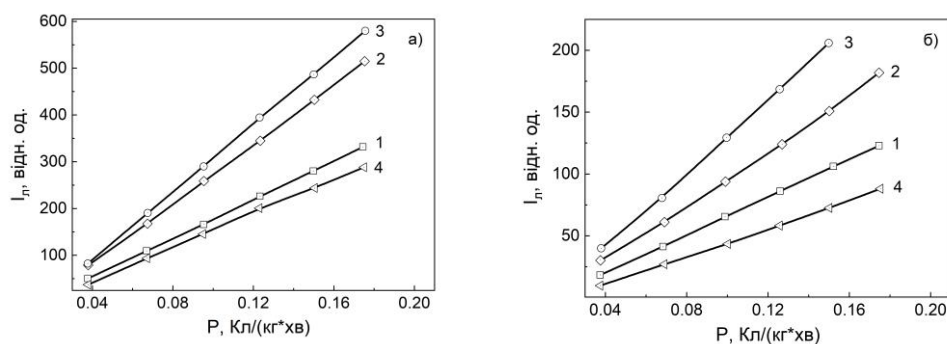


Рис. 1. Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від потужності дози опромінення при 80 К (а) і 295 К (б) для тонких плівок BGO (1), BGO:0.5 мол.% Mn (2), BGO:1 мол.% Si (3), BGO: 2 мол.% Si, 0.5 мол.% Mn (4).

Fig. 1. Dependence of the X-ray luminescence intensity on the irradiation dose rate at 80 K (a) and 295 K (b) for thin films of BGO (1), BGO:0.5 mol% Mn (2), BGO:1 mol% Si (3), BGO: 2 mol% Si, 0.5 mol% Mn (4).

Приклади спектрів катодолюмінесценції тонких плівок BGO та BGO:1 мол.% Si; 0.5 мол.% Mn приведені на рис.2. Розклад спектрів на індивідуальні смуги проведено методом Алєнцева-Фока [7] з використанням набору спектрів люмінесценції при різних видах збудження.

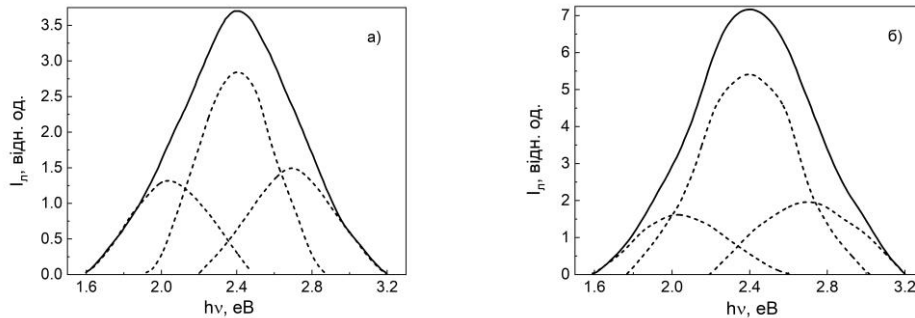


Рис. 2. Спектри катодолюмінесценції тонких плівок BGO (а) і BGO: 1 мол.% Si, 0.5 мол.% Mn (б) при  $T = 295$  К. Штрихові лінії – елементарні складові.

Fig. 2. Cathodoluminescence spectra of BGO (a) and BGO: 1 mol% Si, 0.5 mol% Mn (b) at  $T = 295$  K. Dashed lines are elemental components.

Як видно з рис.2 при введенні активатора проходить відносно зростання інтенсивності всіх трьох смуг люмінесценції, однак найбільш ефективно це проявляється для смуги з максимумом 2.4 еВ. Більш детально дані результати подано у табл.1.

Таблиця 1. Відносні інтенсивності елементарних смуг у спектрах катодолюмінесценції тонких плівок на основі BGO, при 295 К

Table 1. Relative intensities of elementary bands in the cathodoluminescence spectra of BGO-based thin films at 295 K

Плівка	Максимум смуги свічення, еВ		
	2.7	2.4	2.05
BGO	100	187	83
BGO:0.5 мол.% Mn	110	300	93
BGO:1 мол.% Si; 0.5 мол.% Mn	116	360	105

Крім того, як видно з табл. 2 при наявності активатора у тонких плівках BGO спостерігається деяке зростання півширин смуг випромінювання. Це свідчить про зростання електрон-фононної взаємодії у активованих плівках BGO.

Таблиця 2 Півширини елементарних смуг (в еВ) у спектрах катодолюмінесценції тонких плівок на основі BGO, при 295 К

Table 2. Half-widths of elementary bands (in eV) in the cathodoluminescence spectra of BGO-based thin films at 295 K

Плівка	Максимум смуги свічення, еВ		
	2.7	2.4	2.05
BGO	0.54	0.44	0.50
BGO:0.5 мол.% Mn	0.60	0.56	0.55
BGO:1 мол.% Si; 0.5 мол.% Mn	0.62	0.60	0.58

Порівняння отриманих результатів при дослідженні спектрів люмінесценції активованих плівок ВGO і спектрів люмінесценції плівок ВGO, що містять аніонні вакансії [5], показують, що найменш чутливою до наявності структурних дефектів і домішок є смуга з максимумом при 2.7 еВ. Така ситуація узгоджується з уявленнями про відповідальність за це свічення регулярних складових ґратки – комплексів  $(\text{BiO}_6)^9$ . Суттєве зростання інтенсивності та півширини смуги люмінесценції з максимумом 2.40 еВ при переході від зразків, відпалених на повітрі, до зразків відпалених у вакуумі [5] та до активованих зразків, вказує на зв'язок даної смуги з центрами свічення, які взаємодіють або асоціюють з дефектами ґратки. При цьому роль дефектів відіграють як кисневі вакансії, так і введені іони активатора. Відносно слабка чутливість смуги з максимумом 2.05 еВ до наявності активатора і разом з тим найбільша чутливість даної смуги до наявності аніонних вакансій свідчить про зв'язок даної смуги з власними дефектами структури ВGO, а не із свіченням домішкових іонів. Така ситуація підтверджує інтерпретацію смуги 2.05 еВ як рекомбінацію на власних центрах, зумовлених дефектами структури, до складу яких входить киснева вакансія [5]. Зокрема введення вказаних домішок ініціює утворення дефектів кристалічної структури. Разом з тим, одержані результати не заперечують і висновку авторів [8], що червоне свічення в області 2.05 еВ у спектрах ВGO виникає у результаті створення інших мікрофаз германату вісмуту  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  та  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Зауважимо також, що при концентрації активатора, що перевищує 2 мол.% спостерігається концентраційне гасіння інтенсивності люмінесценції.

Досить цікава ситуація спостерігається при дослідженні спектрів люмінесценції активованих тонких плівок ВGO при збудженні азотним лазером ЛГИ-21. При активації Mn або Si спостерігається аналогічна до описаної вище картина і наявність активаторів не проявляється у структурі спектру люмінесценції. Однак при активації тонких плівок ВGO рідкісноземельними металами Tb та Eu, спектри люмінесценції зумовлені електронними переходами між енергетичними рівнями іона активатора [9]. Так у спектрах люмінесценції тонких плівок ВGO:1 мол% Tb виникає свічення в області 1.82–3.35 еВ, зумовлене електронними переходами  $^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_j$  ( $j=1-6$ ) – "синя" серія смуг в області 2.58 – 3.35 еВ і  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_j$  ( $j=1-6$ ) – "жовто-зелена" серія смуг в області 1.82–2.58 еВ (рис.3). Переходу з рівня  $^5\text{D}_4$  відповідають переходи всередині 4f-оболонки іона  $\text{Tb}^{3+}$ , а з рівня  $^5\text{D}_3$  – інтерконфігураційні переходи внаслідок переходу одного з 4f-електронів у стан 5d, який в  $\text{Tb}^{3+}$  розташований вище збудженого 4f-стану. Всі лінії спектру добре узгоджуються з моделлю центру свічення  $\text{Tb}^{3+}$  з точковою симетрією  $\text{C}_{3v}$  [10, 11]. Оскільки реальна точкова симетрія оточення  $\text{Bi}^{3+}$  мало відрізняється від  $\text{C}_{3v}$  [12], можна вважати, що в процесі активації тонких плівок ВGO іони  $\text{Tb}^{3+}$ , які проявляються в люмінесценції, заміщують іони  $\text{Bi}^{3+}$ .

Зауважимо, що дана ситуація найбільш імовірно зумовлена прямим збудженням іонів активаторів, оскільки енергія збудження азотного лазера попадає в область збудження досліджуваних рідкісноземельних іонів активаторів [10].

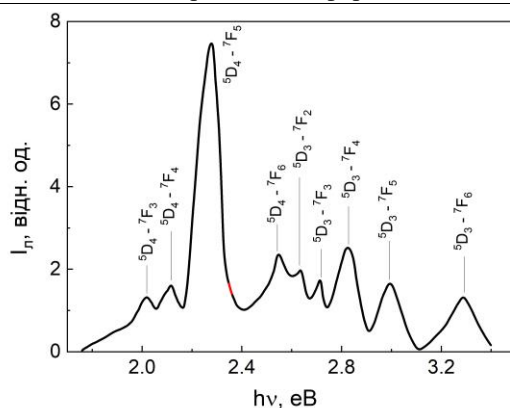


Рис. 3. Спектри люмінесценції тонких плівок BGO:1 мол.% Tb при лазерному збудженні,  $T = 80$  K. На рис. вказано типи елементарних переходів.

Fig. 3. Luminescence spectra of BGO thin films: 1 mol% Tb under laser excitation,  $T = 80$  K. The types of elementary transitions are indicated in the figure.

Проведені дослідження показують, що при активації тонких плівок BGO не виникає нових центрів люмінесценції. Однак поява біля власних центрів люмінесценції близькорозташованого домішкового дефекту приводить до варіації симетрії оточення і до зміни електростатичної, електрон-фононої і екситон-фононої взаємодії. В результаті проходить зміна імовірності випромінювальних і безвипромінювальних переходів. Крім того, експериментально виявлене зростання півширин смуг люмінесценції при введенні домішок узгоджується із зростанням при цьому електрон-фононої взаємодії.

#### 4. Висновки

Таким чином, проведені дослідження показують, що при люмінесценції активованих тонких плівок BGO не проявляється впливу домішок Si, Mn, Tb, Eu та їх комбінації на формування структури спектру люмінесценції. Виняток становлять лише спектри люмінесценції тонких плівок BGO, активованих іонами рідкісноземельних металів Tb та Eu. В цьому випадку спектри зумовлені електронними переходами всередині іонів активаторів. Крім того, встановлено, що вміст домішки в межах до 1.5 мол.% покращує вихід люмінесценції в тонких плівках BGO.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] M. Nikl. Nanocomposite, Ceramic, and Thin Film Scintillators / Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2017. – 338 p.
- [2] L. Yuan, H. Ni, J. Chen, G. Song, X. Qi, X. Li, T. Karaki, D. Wang. Effects of annealing on the optical and scintillation properties of reddish  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single crystals // Ceramics International – 2021. – Vol. 47. – 11856–11861. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.01.025](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.025)
- [3] T. Yanagida, M. Koshimizu. Phosphors for Radiation Detectors / Wiley, 2022. – 394 p.

- [4] *S. O. Akande, O. Bouhali*. First-principles studies of defect behaviour in bismuth germanate // *Scientific Reports* – 2022. – Vol. 12. – 15728. DOI: [10.1038/s41598-022-18586-x](https://doi.org/10.1038/s41598-022-18586-x)
- [5] *О.М. Бордун*. Центри люмінесценції в ортогерманаті вісмуту // *УФЖ* – 2001. – Т. 46. – 1139 – 1143.
- [6] *S. M. Kaczmarek, T. Tsuboi, Y. Nakai, M. Berkowski, W. Huang, Z. Kowalski*. Temperature dependence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  photoluminescence spectra // *Materials Science-Poland*. – 2014. – Vol. 32. – 7–11. DOI: [10.2478/s13536-013-0148-y](https://doi.org/10.2478/s13536-013-0148-y)
- [7] *М.В. Фок*. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // *Тр.ФИАН*. – 1972. – Т.59. – С.3–24.
- [8] *О.М. Bordun, I.I. Kukharskii, V.G. Antonyuk*. Luminescence of Thin Bismuth Germanate Films Having the Structure of Eulitine and Benitoite // *J. Appl. Spectrosc.* – 2005. – Vol. 72. – 403–406. DOI: [10.1007/s10812-005-0089-2](https://doi.org/10.1007/s10812-005-0089-2)
- [9] *X. Xiao, J. Xu, H. Wei, Y. Chu, B. Yang, X. Zhang*. Optical and scintillation properties of  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{RE}$  (RE=Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) single crystals // *J. of Rare Earths*. – 2019. – Vol. 37. – 260–264. DOI: [10.1016/j.jre.2018.05.022](https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.05.022)
- [10] *Y. Tuncer Arslanlar, Z. Kotan, R. Kibar, A. Canimoglu, N. Can*. Rare Earth Photoluminescence in Bismuth-Germanate Crystals // *Spectroscopy Letters* – 2013. – Vol. 46. – 590–596. DOI: [10.1080/00387010.2013.771370](https://doi.org/10.1080/00387010.2013.771370)
- [11] *R. Kibara, A.Çetin, Y. Tuncer, S. Uysal, P.D Townsend, A. Canimoglu, T.Karali, N. Can*. Cathodoluminescence Response from Rare Earth Doped  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  // *Physics Procedia* – 2009. – Vol. 2. – 379–390. DOI: [10.1016/j.phpro.2009.07.023](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.07.023)
- [12] *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*. – 1976. – Vol. 14. – 337–348. DOI: [10.1016/S0022-2313\(76\)91152-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(76)91152-2)

## LUMINESCENCE OF ACTIVATED THIN $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ FILMS

**O. Bordun, I. Bordun, I. Kukharsky, I. Medvid, I. Kofliuk**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
(50, Drahomanova st., Lviv 79005)  
[oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)*

The luminescence spectra of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) thin films activated with Si, Mn, Tb, and Eu under X-ray, cathodic, and photoexcitation have been studied. BGO films (thickness 0.5–1.5  $\mu\text{m}$ ) activated with Si, Mn, Eu, Tb and their combination were obtained by the method of discrete evaporation in vacuum on fused quartz substrates. The content of activators in different samples varied in the range of 0.1–5.0 mol%. After sputtering, the films were annealed in air at 850°C. X-ray diffraction studies have shown the presence of a polycrystalline structure of the films with a predominant orientation in the (211), (310), and (312) planes.

It was found that the luminescence spectra of the activated films, as well as of pure BGO films under different types of excitations, consist of three bands with maxima at 2.7, 2.4, and 2.05 eV. The decomposition of the spectra into individual bands was carried out by the Alentsev-

Fock method using a set of luminescence spectra under different types of excitations. It is shown that the introduction of the activator leads to a relative increase in the intensity of all three luminescence bands, but this is most effective for the band with a maximum of 2.4 eV. It should also be noted that at an activator concentration exceeding 2 mol%, a concentration quenching of the luminescence intensity is observed.

It has been found that under laser excitation in BGO thin films activated with  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions of rare earth metals, the luminescence spectra are caused by electronic transitions inside the activator ions. Analyzing the real point symmetry of the  $Bi^{3+}$  environment, it is assumed that in the process of activation of BGO thin films, the rare earth ions  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$ , which appear in the luminescence, replace  $Bi^{3+}$  ions. It is proposed that this luminescence is most likely due to the direct excitation of activator ions, since the excitation energy of the nitrogen laser ЛГИ-21 falls within the excitation region of the studied rare-earth activator ions. The interpretation of the selected luminescence bands is considered.

*Key words:* bismuth orthogermanate, activator, luminescence spectrum, cathodoluminescence, X-ray luminescence.

*Стаття надійшла до редакції 11.06.2024.*

*Прийнята до друку 18.06.2024.*