

Особенности поглощения и люминесценции кристаллов CsBr:EuOBr

© Ю.В. Зоренко, Р.М. Турчак, И.В. Констанкевич

Львовский национальный университет им. И. Франко,
79044 Львов, Украина

(Поступила в Редакцию 9 июня 2003 г.
В окончательной редакции 3 ноября 2003 г.)

В температурном диапазоне 80–500 К исследованы особенности спектров поглощения, фото- и рентгенолюминесценции (ФЛ, РЛ), термо- и фотостимулированной люминесценции (ТСЛ, ФСЛ) выращенных методом Бриджмена кристаллов CsBr:Eu²⁺ в зависимости от концентрации примеси EuOBr в предельно возможных для получения совершенных кристаллов границах (0.1–0.4 mol.% в шихте). Показано, что с ростом концентрации активатора имеет место уширение полос поглощения и возбуждения ФЛ с максимумами 250 и 350 nm, обусловленных межконфигурационными $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(e_g, t_{2g})$ переходами в ионах Eu²⁺. В спектрах ФЛ и ФСЛ кристаллов CsBr:EuOBr (0.1–0.4 mol.%) наряду с полосой с $\lambda_{\max} = 450$ nm выявлены полосы с $\lambda_{\max} = 508–523$ и 436 nm, которые связываются соответственно с изолированными дипольными Eu²⁺–V_{Cs}- и Eu²⁺-содержащими агрегатными центрами (АЦ). Установлено, что количество АЦ люминесценции с $\lambda_{\max} = 508–523$ nm максимально при концентрации EuOBr ≤ 0.1 mol.% и уменьшается с увеличением содержания примеси. Обсуждена возможность образования нанокристаллов типа CsEuBr₃ как центров „зеленой“ люминесценции с $\lambda_{\max} = 508–523$ nm в кристаллах CsBr:Eu. Определено, что интенсивность ФСЛ облученных рентгеновскими квантами кристаллов CsBr:EuOBr возрастает с увеличением концентрации активатора и показано, что кристаллы CsBr:(0.3–0.4 mol.% EuOBr) могут быть использованы как запоминающие фосфоры для визуализации рентгеновских изображений с высоким пространственным разделением.

1. Введение

Для визуализации рентгеновских изображений с помощью запоминающих люминофоров [1] в данное время в основном используется BaFBr:Eu. Тем не менее авторами работ [2–6] было показано, что щелочногалогидные кристаллы (ЩГК), легированные ртутеподобными или редкоземельными ионами с $4f–5d$ -переходами, в частности CsBr:Eu²⁺, владеют лучшими, чем BaFBr:Eu²⁺ характеристиками. Вместе с тем люминесцентные свойства кристаллов CsBr:Eu изучены лишь при малых (0.01–0.1 mol.%) концентрациях активатора [7,9]. Особенностью вхождения примеси Eu²⁺ в CsBr является образование диполей „Eu²⁺–катионная вакансия V_{Cs}“, которые при определенных условиях могут создавать как ассоциаты дипольных центров [9], так и нанокристаллы или преципитаты других фаз [6,10,11]. Это в свою очередь может обуславливать существенные изменения характеристик запоминающих фосфоров [5,6,10]. Неустановленным также является влияние примеси кислорода в CsBr:Eu как альтернативного к V_{Cs} компенсатора избыточного заряда ионов Eu²⁺ [10,12] на оптические и люминесцентные свойства этих кристаллов.

Цель настоящей работы — установление особенностей оптических спектров кристаллов CsBr, легированных предельно высокими с точки зрения возможности получения однофазных материалов концентрациями EuOBr (0.1–0.4 mol.% в шихте), и определение условий, при которых эти кристаллофосфоры могут быть использованы для визуализации рентгеновских изображений.

2. Методика эксперимента

Исследованы концентрационные зависимости спектров поглощения и люминесценции при различных типах возбуждения кристаллов CsBr:EuOBr. Кристаллы выращивались методом Бриджмена в вакуумированных (1.3 Pa) кварцевых ампулах из соли CsBr квалификации „х. ч.“.

Примесь EuOBr получали из кристаллогидрата EuBr₃·6H₂O путем его высокотемпературного прогрева [13] и вносили в шихту в количестве 0.1–0.4 mol.%. При больших концентрациях активатора в выращенных кристаллах наблюдались включения других фаз.

Спектры поглощения (СП) исследовались на спектрофотометре Specord M40 при 300 К. Спектры фотолюминесценции (ФЛ), рентгенолюминесценции (РЛ), термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) в диапазоне температур 80–500 К исследовались на фотометрической установке, смонтированной на базе монохроматора ФФ-4А, и регистрировались с помощью ФЭУ-51. ФЛ возбуждалась излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337.1$ nm, продолжительность импульса 8 ns). Облучение кристаллов рентгеновскими квантами осуществлялось от аппарата УРС (CrK_α, U_a = 30 kV, I = 12 μA). ФСЛ измерялась при оптической стимуляции облученных рентгеновскими квантами (доза до 2 R) кристаллов CsBr:EuOBr при 300 К светом в области 550–750 nm либо излучением He–Ne-лазера ($\lambda = 633$ nm). Свечение образцов наблюдалось через фильтр с максимумом пропускания в области 440 nm.

Исследования проводились на образцах, выдержанных при комнатной температуре в течение трех месяцев.

3. Результаты и обсуждение

В спектрах поглощения кристаллов CsBr:EuOBr при 300 К (рис. 1, *a*) наблюдаются две широкие полосы с максимумами при 250 и 350 нм, которые имеют сложную колебательную структуру. Увеличение концентрации примеси в кристалле приводит к возрастанию поглощения в этих полосах, их перекрыванию и уширению длинноволнового края от 400 до 450 нм. В целом по спектральному составу и положению полосы поглощения (ПП) кристаллов CsBr:EuOBr совпадают с данными [3,7–9,12] для различных ШГК, активированных европием в форме $\text{Eu}^{3+}\text{Hal}_3^-$. ПП при 250 и 350 нм связаны с межконфигурационными разрешенными переходами между термами основного состояния $^8S_{7/2}4f^7$ -оболочки и термами $4f^65d(e_g, t_{2g})$ -оболочки, расщепленными кристаллическим полем (симметрия центра C_{2v}). Следует отметить, что термы $4f^65d$ -конфигурации размещены при более низких энергиях, чем состояния $^6P, 4f^7$ -конфигурации Eu^{2+} , поэтому характеристические линейчатые $4f^7-4f^7$ -переходы в поглощении и излучении кристаллов CsBr:EuOBr не наблюдаются. Тонкая структура СП в большей степени является результатом электростатического взаимодей-

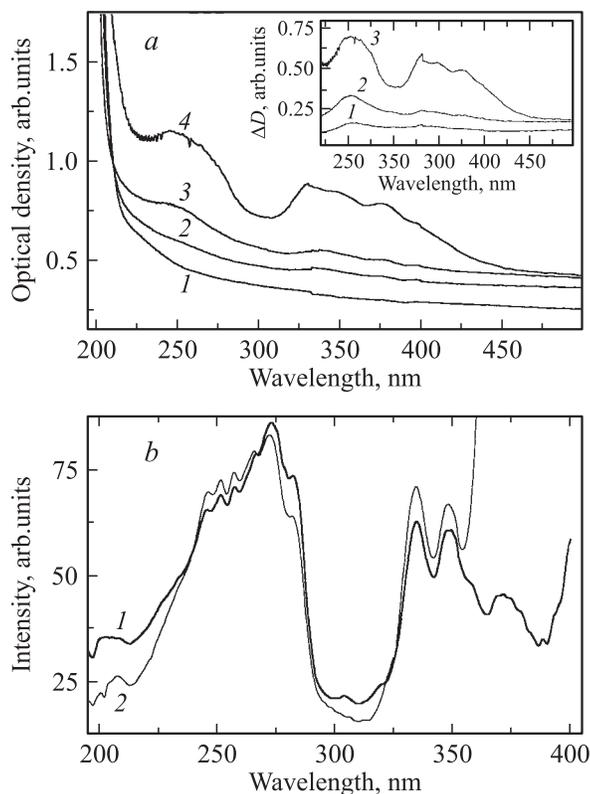


Рис. 1. *a* — спектры поглощения монокристаллов CsBr толщиной 1 мм при различных концентрациях EuOBr. $T = 300$ К. N_{EuOBr} , mol.%: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.4. На вставке приведены разностные спектры поглощения для концентраций 0.1 (1), 0.2 (2) и 0.4 mol.% EuOBr (4). *b* — спектры возбуждения ФЛ монокристаллов CsBr:0.1 mol.% EuOBr в полосах при 520 (1) и 440 нм (2). $T = 80$ К.

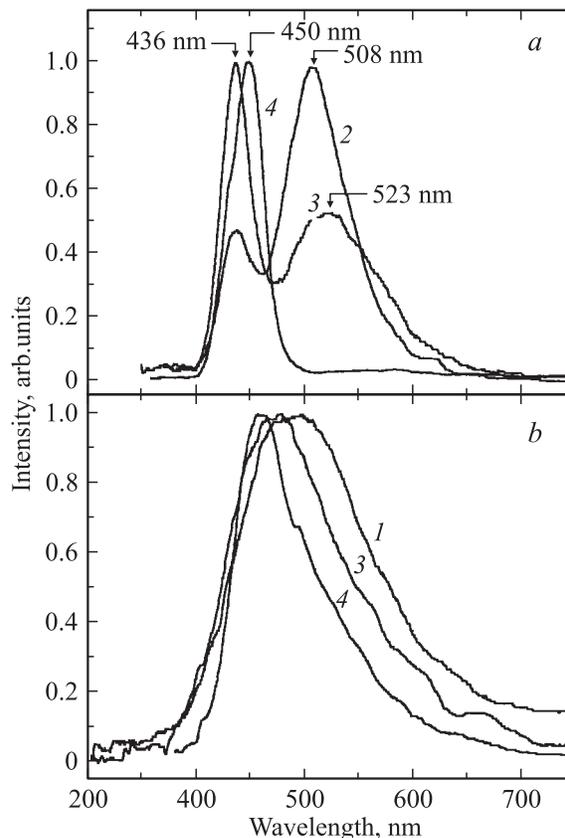


Рис. 2. Спектры ФЛ (*a*) при возбуждении N_2 -лазером ($\lambda = 337.1$ нм) и РЛ (*b*) монокристаллов CsBr при различных концентрациях EuOBr. $T = 300$ К. Спектры нормированы по максимуму интенсивности. 1–4 — то же, что и на рис. 1, *a*.

ствия между *d*- и *f*-электронами и спин-орбитального взаимодействия.

Кроме одиночных дипольных центров $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$, идентифицированных исследованиями ЭПР [5,9], в кристаллах CsBr:Eu²⁺ в результате термического отжига могут образовываться более сложные агрегатные центры (АЦ) [6,10]. По данным [9], процессы агрегатизации имеют место даже при комнатной температуре. С учетом этого определенное уширение длинноволнового края спектра поглощения в области 400–450 нм в кристаллах CsBr:EuOBr (0.1–0.4 mol.%) в сравнении с данными [8] для меньших (~ 0.01 at.%) концентраций может быть обусловлено образованием таких центров. Характерно, что в результате закалки этих кристаллов от 500 до 290 К длинноволновое крыло ПП 350 нм сдвигается вплоть до 400 нм, что очевидно вызвано тем преобладанием в абсорбции одиночных $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -центров. Вместе с тем продолжительное (на протяжении трех месяцев) хранение образцов при 295 К приводит к обратному уширению края поглощения этой полосы, что, вероятно, обусловлено процессами агрегатизации. Следует отметить, что эти процессы также сопровождаются неэлементарной зависимостью спектров люминесценции кристаллов CsBr:EuOBr от концентрации активатора (рис. 2).

Люминесценция ионов Eu^{2+} в кристаллах CsBr:Eu возникает как результат разрешенных межконфигурационных переходов между термами e_g и t_{2g} $4f^65d$ -оболочки и термами основного $8S_{7/2}$ -состояния $4f^7$ -оболочки [7,8]. Вместе с тем в спектрах ФЛ кристаллов CsBr:EuOBr (0.1–0.4 mol.%) при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения ионов Eu^{2+} излучением N_2 -лазера с $\lambda = 337.1$ nm (рис. 2, *a*) наряду с известной полосой излучения дипольных центров $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ [5,9] в синей 435–450 nm области спектра была обнаружена не упоминаемая ранее в литературе полоса люминесценции в „зеленой“ области спектра. Характерно, что ФЛ кристаллов CsBr:EuOBr сложным образом зависит от концентрации активатора. При содержании EuOBr 0.1 mol.% доминирует полоса люминесценции (ПЛ) с максимумом при 508 nm (кривая 2 на рис. 2, *a*). Увеличение концентрации активатора до 0.2–0.4 mol.% приводит к возрастанию интенсивности излучения дипольных центров $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ в области 400–500 nm и уменьшению интенсивности люминесценции в диапазоне 500–600 nm вплоть до полного ее исчезновения (кривые 3, 4 на рис. 2, *a*). При этом максимум „зеленой“ полосы с возрастанием содержания EuOBr сдвигается в длинноволновую область с 508 до 523 и 550 nm при изменении концентрации активатора соответственно с 0.1 до 0.2 и 0.4 mol.%. Аналогичным образом максимумы „синей“ ПЛ CsBr:Eu при соответствующих концентрациях расположены при 436, 440 и 450 nm. Очевидно, что такая неэлементарная зависимость интенсивности излучения кристаллов CsBr:EuOBr в отдельных ПЛ не является результатом их взаимного перекрытия, а отражает процессы образования более сложных, чем изолированные диполи $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$, центров люминесценции.

Определенную информацию об этих процессах дает детальный анализ спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) (рис. 1, *b*) для полос в „зеленой“ (кривая 1) и „синей“ (кривая 2) областях спектра. Из рис. 1, *b* видно, что для ПЛ 520 nm в кристаллах CsBr:Eu (0.1 mol.%) наблюдается определенное уширение СВЛ (кривая 1), которое заметно по положению пиков колебательной структуры на коротковолновом крыле полосы возбуждения 250 nm и длинноволновом крыле полосы возбуждения 350 nm в сравнении с аналогичными полосами СВЛ для ПЛ 440 nm (кривая 2). Оценка величины сдвига 0.21 eV между соответствующими полосами в области 202–208 и 370–375 nm свидетельствует, что сила кристаллического поля, определяющая спектральные характеристики ионов Eu^{2+} в центрах „зеленой“ люминесценции, на 9% больше соответствующей величины для центров „синей“ люминесценции, обусловленной изолированными $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -диполями.

На рис. 2, *b* представлены спектры РЛ неактивированных (кривая 1) и активированных примесью европия (0.2–0.4 mol.%) (кривые 3, 4) кристаллов CsBr. Люминесценция неактивированных кристаллов CsBr при комнатной температуре с максимумом в области

490–500 nm обусловлена на α -центрах [14], а при температурах 80 K — свечением автолокализованных π -экситонов с $\lambda_{\text{max}} = 330$ nm [12,14]. С ростом концентрации активатора максимум РЛ смещается в синюю область спектра, что связано с увеличением рекомбинационных потоков через Eu^{2+} -центры. Механизм этого процесса состоит в промежуточном захвате дырки $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -центрами или их ассоциатами с последующей рекомбинацией с ними электрона и передачей энергии ионам Eu^{2+} .

В спектрах ТСЛ кристаллов CsBr:EuOBr, облученных рентгеновскими квантами при 80 K и прогретых до 300 K (кривые 2–4 на рис. 3) наблюдаются пики при 105, 137, 152, 162 и 186 K. В облученных при 300 K и прогретых до 500 K кристаллах CsBr:EuOBr (0.4 mol.%) имеют место также пики при 335 и 420 K (рис. 3, *b*). Сравнение кривых ТСЛ активированных EuOBr (кривые 2–4) и нелегированных кристаллов CsBr (кривая 1) указывает на взаимосвязь групп пиков при 152, 162, 186 K и 335, 425 K с введением примеси Eu^{2+} . Спектральный состав наиболее интенсивных пиков ТВ при 162 и 420 K в кристаллах CsBr:EuOBr (0.4 mol.%) состоит из единственной полосы с максимумом при 440–450 nm. Это позволяет утверждать, что конечным результатом процесса, который происходит при термическом опустошении центров захвата, является возбуждение Eu^{2+} -центров путем ре-

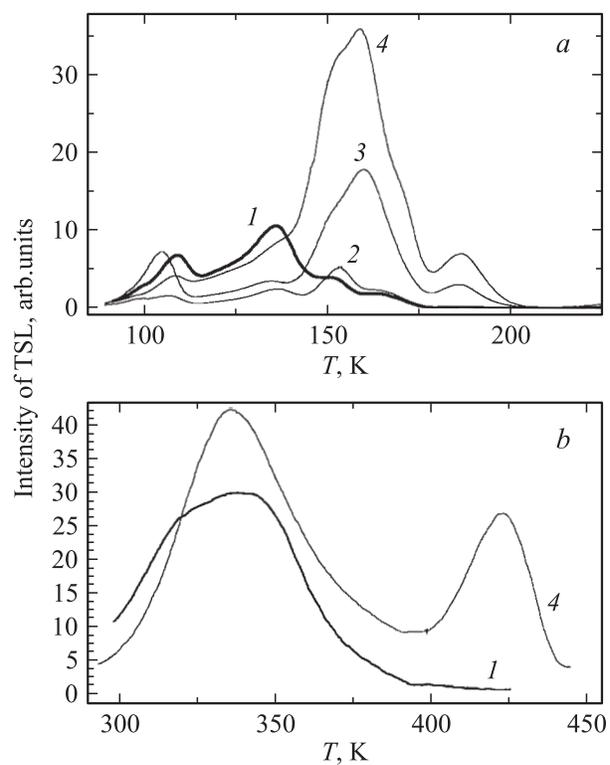


Рис. 3. Спектры ТСЛ монокристаллов CsBr (1) и CsBr:Eu²⁺ при различных концентрациях активатора, mol.%. 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.4 в интервалах температур 80–225 K (a) и 290–450 K (b).

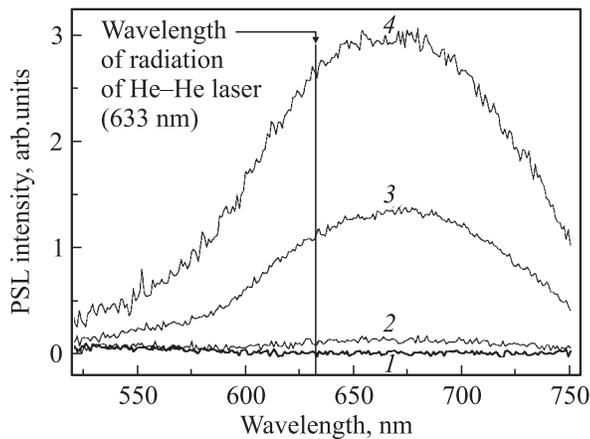


Рис. 4. Спектры возбуждения ФСЛ кристаллов CsBr при различных концентрациях активатора при 300 К. 1–4 — то же, что на рис. 1, а.

комбинации электронов с дырками, локализованными на $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -диполях или их ассоциатах. С учетом этого высокотемпературные пики ТСЛ при 335 и 420 К по аналогии с данными [15] связаны соответственно с термическим опустошением F -центров (V_{Cs}) и F_z -центров (F -центр, стабилизированный самым близким $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -диполем). Группа пиков ТСЛ в области 150–190 К, вероятно, может быть связана с образованием F^- -центров (F -центры с дополнительно локализованным электроном), создание которых при 123–173 К наблюдалось авторами [12] в $\text{KJ}:\text{Eu}^{2+}$. В рамках этого предположения пики ТСЛ при 152 и 162 К могут быть отнесены к F_z^- -центрам с различной координацией $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -диполей, тогда как пик 186 К — с существованием изолированных F^- -центров.

При оптической стимуляции рентгенизированных при 300 К кристаллов светом из области 550–750 нм (рис. 4) возникает интенсивная ФСЛ в синей области спектра. Указанная полоса спектра стимуляции ФСЛ с максимумом 650–675 нм соответствует поглощению F - и F_z -центров [3,6,12]. Спектральный состав ФСЛ в целом адекватен спектрам ФЛ (рис. 2) и обусловлен рекомбинацией фотоионизированных из F -подобных центров электронов с дырками, захваченными $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -диполями и их ассоциатами. С увеличением концентрации активатора возрастает интенсивность ФСЛ с преобладающим составом излучения изолированных $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ -диполей в области 440–450 нм.

Из приведенных экспериментальных результатов видно, что кристаллы CsBr:EuOBr аккумулируют энергию рентгеновского излучения. При одинаковой дозе облучения запасенная кристаллами светосумма тем выше, чем больше содержимое примеси. Вместе с тем оптимальной для записи информации рентгеновскими лучами является концентрация примеси 0.3–0.4 mol.% EuOBr, при которой еще возможно получение качественных кристаллов. Полоса излучения кристалла CsBr:0.4 mol.% EuOBr

с максимумом при 450 нм практически не отличается от таковой для кристаллов CsBr, легированных EuBr_3 [6], и находится достаточно далеко от полосы возбуждения ФСЛ. Это условие является необходимым для практического использования его в качестве запоминающего фосфора, в частности, как экрана с высоким пространственным разрешением. Для оптического считывания записанной на этих кристаллах информации целесообразно использование He–Ne-лазера с $\lambda = 633$ нм. Вместе с тем существует необходимость дополнительного согласования спектра создания ФСЛ с излучением этого лазера (рис. 4).

Другим способом улучшения свойств фосфоров на основе CsBr:Eu²⁺ для повышения интенсивности ФСЛ является образование фоточувствительных центров на основе Eu^{2+} -содержащих нанокристаллов и преципитатов других фаз, для которых характерно большее в сравнении с изолированными диполями $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ сечение захвата носителей заряда [6,7]. Анализ возможных типов таких образований в кристаллах CsBr ограничен в данное время отсутствием фазовой диаграммы составов системы Cs–Br–Eu. Вместе с тем определенные выводы можно сделать на основе люминесцентных характеристик кристаллов CsBr с различной концентрацией активатора. В частности, можно утверждать, что в кристаллах CsBr:EuOBr (0.1–0.4 mol.%) кроме изолированных диполей $\text{Eu}^{2+}-V_{\text{Cs}}$ (им отвечает полосы ФЛ и ФСЛ при 450 нм, кривая 4 на рис. 2, а) образуются еще несколько центров, которым соответствуют полосы ФЛ и ФСЛ при 508–523 и 436 нм (кривая 2 на рис. 2, а).

Спектральный состав ФЛ и ФСЛ АЦ в CsBr и спектры возбуждения ФЛ позволяют предположить, что центры „зеленой“ и „синей“ люминесценции связаны с ионами Eu^{2+} в кристаллических узлах различной симметрии. В пользу этого свидетельствует большая (на 9%) величина силы кристаллического поля для центров „зеленой“ люминесценции и существенное смещение (вплоть до 70 нм) спектров ФЛ и ФСЛ в область больших длин волн по отношению к центрам „синей“ люминесценции, которые соответствуют излучению ионов Eu^{2+} в кристаллическом поле симметрии C_{2v} . Следует отметить, что из всей совокупности составов, в которых имеет место люминесценция ионов Eu^{2+} [16], в „зеленой“ (510–520 нм) области спектра наблюдалась люминесценция лишь в кристаллах с перовскитоподобной структурой, в частности в EuAlO_3 [17].

По данным [18,19], в результате отжига при $T = 160\text{--}200^\circ\text{C}$ в твердых растворах CsCl–PbCl₂ и CsBr–CdBr₂ при определенных концентрациях активаторов (ионов Pb^{2+} и Cd^{2+}) 0.5–1 mol.% образуются нанокристаллы перовскитоподобных фаз типа CsPbCl₃ и CsCdBr₃ с размером 250–300 постоянных решетки этих материалов. В [18] был предложен механизм образования подобных нанокристаллов. По аналогии с этим можно ожидать образования подобных нанокристаллов типа CsEuBr₃ в активированных EuOBr монокристаллах CsBr со структурой CsCl при

концентрациях активатора 0.1–0.2 mol.%. В пользу такого предположения свидетельствуют также результаты работ [6,7], в которых существенные изменения интенсивности ФСЛ в отожженных при 160–220°C порошках CsBr:EuBr₃ (0.01–5 mol.%) связываются с образованием нанокристаллов CsEuBr₃ и Cs₄EuBr₆ на основании корреляции структуры и положения отдельных линий рентгеновских дифрактограмм с соответствующими линиями для фаз CsPbBr₃ и Cs₄PbBr₆ [20].

По нашему мнению, именно такие образования являются центрами „зеленой“ люминесценции в CsBr:Eu, тогда как за АЦ ФЛ и ФСЛ в области 436–443 nm наиболее вероятно отвечают преципитаты типа EuBr₂, люминесценция которых как раз в этой спектральной области наблюдалась авторами [11] в кристаллах ABr:Eu (A = Na, K, Rb).

Альтернативным рассмотренным выше типам АЦ люминесценции в CsBr:Eu является образование парных центров Eu²⁺–O²⁻ [12], в которых примесь кислорода компенсирует избыточный заряд ионов Eu²⁺. Вместе с тем такая модель не описывает сложных зависимостей спектров ФСЛ и ФЛ от концентрации активатора и множественности образования АЦ люминесценции в CsBr:Eu.

Авторы выражают благодарность Батенчуку М.М. (Университет Эрланген–Нюрнберг, Германия) за проведение измерений спектров ФСЛ.

Список литературы

- [1] M. Sonoda, M. Takano, J. Migahara, H. Kato. *Radiology* **148**, 833 (1983).
- [2] A.R. Laksman. *Phys. Stat. Sol. (a)* **153**, 3, 3 (1996).
- [3] С.С. Новосад, Б.О. Белікович, С.Д. Мартинів, І.Й. Кухарський. *Укр. фіз. журн.* **40**, 11–12, 1212 (1995).
- [4] J.M. Spaeth. *Radiat. Measur.* **33**, 527 (2001).
- [5] S. Schweizer, U. Rogulis, S. Assmann, J.M. Spaeth. *Radiat. Measur.* **33**, 483 (2001).
- [6] P. Hackenschmied, G. Zeitler, M. Batentschuk, A. Winnacker, B. Schmitt, M. Fuchs, W. Knupfer. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **191**, 163 (2002).
- [7] Е.А. Шуралева, П.А. Парфианович, П.С. Ивахненко. *Спектроскопия кристаллов*. Наука, М. (1975). 320 с.
- [8] Г.Д. Варенко, В.П. Авдонин, Б.Г. Плаченнов. *Оптика и спектроскопия* **28**, 1, 72 (1970).
- [9] В.П. Савельев, В.П. Авдонин, Л.Д. Дугарова, А.П. Недашковский, Б.Т. Плаченнов. *ФТТ* **16**, 4, 1090 (1974).
- [10] P. Hackenschmied, G. Schierning, M. Batentschuk, A. Winnacker. *J. Appl. Phys.* **93**, 9, 5109 (2003).
- [11] С.Р. Medrano, H.S. Murrieta, J.P. Rubio. *J. Lumin.* **29**, 223 (1984).
- [12] S.S. Novosad, N.M. Streletska. *Funktional. Mather.* **9**, 190 (2002).
- [13] *Химия и технология редких и рассеянных элементов*. Ч. 2 / Под ред. К.А. Большакова. Изд. 2-е. Высш. шк., М. (1976). С. 72.

- [14] Л.А. Парфианович, Е.Е. Пензина. *Электронные центры окраски в ионных кристаллах*. Восточно-Сибирское книжное изд., Иркутск (1977). 265 с.
- [15] S. Chernov, A.R. Melendes, T.M. Ritters, M. Barbosa-Flores. *Radiat. Measur.* **33**, 797 (2001).
- [16] *Phosphors handbook* / Ed. by Sh. Shinoya, W.M. Yen. CRC Press LLC, N.Y. (2000). 780 p.
- [17] P.M. Jaffe. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science* **117**, 7, 918 (1970).
- [18] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak. *Phys. Rev. B* **51**, 8, 5192 (1995).
- [19] S.V. Myagkota. *Opt. and Spectrosc.* **87**, 2, 290 (1999).
- [20] M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova, K. Polak, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Gurioli, F. Somma, S. Zazubovich, V. Babin, A. Scacco, S. Santucci, R. Phani, R. Aceves, M. Barboza-Flores, R. Peres-Salas. *Proc. Electrochem. Soc.* **98-25**, 250 (1998).