

Люмінесцентні властивості мікрокристалів $\text{YVO}_4\text{-Bi, Eu}$

Т. Малий, В. Цюмра, А. Жишкович,
В. Вістовський, А. Васьків, А. Волошиновський

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: m24tar@gmail.com*

У статті наведено результати люмінесцентно-кінетичних досліджень мікрокристалів $\text{YVO}_4\text{-Bi, Eu}$ з різною концентрацією допованих іонів вісмуту в інтервалі 0,1-10 мол.% та фіксованою концентрацією європію – 5 мол.%. В спектрах люмінесценції виявлено широку смугу свічення з максимумом при 540 нм, що відповідає випромінюванню локалізованих екситонів біля домішкових іонів вісмуту, та випромінювальні смуги в області 580-720 нм, що відповідають переходам з 5D_0 -рівня на 7F_J – рівні ($J = 1, 2, 3, 4$) в іоні Eu^{3+} . В спектрах збудження люмінесценції іонів європію виявлено зміщення краю поглинання в область більших довжин хвиль у зв'язку зі збільшенням концентрації домішкових іонів вісмуту. Таке зміщення може бути пояснено локалізацією екситонів матриці YVO_4 до екситонів типу $\text{Bi}^{4+} - V^{4+}$, що утворюються біля Bi^{3+} центрів, та наступною ефективною передачею енергії збудження до випромінювальних центрів Eu^{3+} .

Ключові слова: люмінесценція, кінетика загасання люмінесценції, ванадат ітрію, локалізований екситон

Вступ

Виникнення автолокалізованих екситонів (АЛЕ) в цілому ряду діелектричних кристалів зокрема, рідкісноземельних та інших кристалів, значною мірою визначають їхні оптичні, люмінесцентні властивості, радіаційну стійкість [1]. Модель АЛЕ є найбільш зрозумілою на прикладі лужногалоїдних кристалів, де він зіставляється з V_k центром, що захопив електрон [2]. Люмінесценція такого екситону супроводжується появою π і σ компонент люмінесценції, які можуть спектрально збігатися, накладатись чи бути спектрально розділеними, виявляючи наносекундні чи мікросекундні часи загасання, відповідно [3]. За наявності домішкових іонів, кристалічних неоднорідностей, в кристалі можуть виникати локалізовані екситони. Тут можемо навести приклади двох механізмів виникнення АЛЕ біля домішок. В першому випадку локалізація екситону відбувається за рахунок перенесення заряду від галоїду матриці до домішкового центру. Прикладом такого процесу є утворення АЛЕ

в кристалах галоїдів цезію активованих талієм [4]. В цьому випадку електрон від матриці переноситься до іона талію утворюючи Tl^0 центр, а дірка, яка релаксує, утворює V_k центр біля іона талію. Захоплення електрона з Tl^0 центру V_k центром утворює АЛЕ біля Tl^+ . Інший випадок АЛЕ пов'язаний з перенесенням заряду від енергетичного рівня домішки в зону провідності. Такий випадок реалізується при утворенні локалізованих екситонів у сполуках активованими іонами вісмуту [5, 6]. Внаслідок електронного збудження утворюється локалізований екситон з діркою на Bi^{4+} йоні та електроном локалізованим на металічному катіоні матриці. Прикладами реалізації таких екситонів за участю Bi^{3+} може бути YVO_4 , $CaWO_4$ і $PbWO_4$ та ін. Поряд з загальноприйнятими ознаками люмінесценції АЛЕ [7] велика напівширина смуги люмінесценції, великий Стоксів зсув, що підтверджує екситон-фононну взаємодію [5, 6, 8], найбільш послідовно приводять додаткові докази утворення локалізованих екситонів у кристалах, активованих вісмутом. Автор [5] акцентує увагу на розрахунку енергії переходу з перенесенням заряду Bi – металічний катіон матриці, і показує, що ця енергія збігається з краєм збудження люмінесценції локалізованого екситона. Автори [6], аналізуючи температурні залежності часових параметрів люмінесценції, зв'язаних з іонами Bi , свідчать про їхню невідповідність з часовими параметрами одиничних центрів вісмуту, приписуючи задане свічення люмінесценції екситонів, локалізованих біля вісмуту. У даній статті ми хочемо навести докази перенесення енергії збудження від екситонів, локалізованих на допованих іонах вісмуту у YVO_4 до випромінюючих центрів європію на основі люмінесцентно-кінетичних досліджень. Для цього в роботі синтезовано мікрочастинки $YVO_4:Bi, Eu$ із різною концентрацією допованих йонів вісмуту в діапазоні 0,1-10 мол.% з фіксованою концентрацією європію 5 мол.% та проведено комплекс люмінесцентно-кінетичних досліджень.

1 Експериментальна частина

Мікрочастинки $YVO_4:Bi, Eu$ були отримані методом твердофазного синтезу із відповідних прекурсорів. Для цього вихідні речовини Y_2O_3 , NH_4VO_3 , Bi_2O_3 та $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, взяті в стехіометричному співвідношенні, були ретельно перемішані в агатовій ступці. Концентрація йонів вісмуту змінювалася від 0,1 мол.% до 10 мол.%, а концентрація допованих йонів європію становила у всіх випадках 5 мол.%. Отриману суміш відпалювали за температури $1000^\circ C$ протягом двох годин, після чого порошок промивали розчином $NaOH$, повторно відпалювали при $1000^\circ C$ протягом двох годин та остаточно промивали розчином $NaOH$. Кристалічну структуру отриманих порошків $YVO_4:Bi, Eu$ досліджували методами X-променевої дифракції на дифрактометрі ДРОН-3. Для вимірювання спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції використовували монохроматори МДР-2 і МДР-12 з дейтерієвою лампою ДДР-400 як джерела збудження та фотопомножувачем ФЕП-100 в режимі ліку фотонів як детектора. Отримані спектри коригували на спектральний розподіл збуджуючого світла, пропускання і дисперсію монохроматорів та спектральну чутливість детектора. Вимірювання кінетичних параметрів загасання люмінесценції здійснювали на тій самій установці, де як збуджуюче джерело використовували імпульсний світлодіод із фіксованою довжиною хвилі.

2 Результати та обговорення

На рис. 1 показано отримані дифрактограми зразків залежно від концентрації допованих йонів вісмуту. Усі зразки $\text{YVO}_4\text{-Bi,Eu}$ володіють тетрагональною симетрією з просторовою групою $I4_1/amd$ (JCPDS 76-1649).

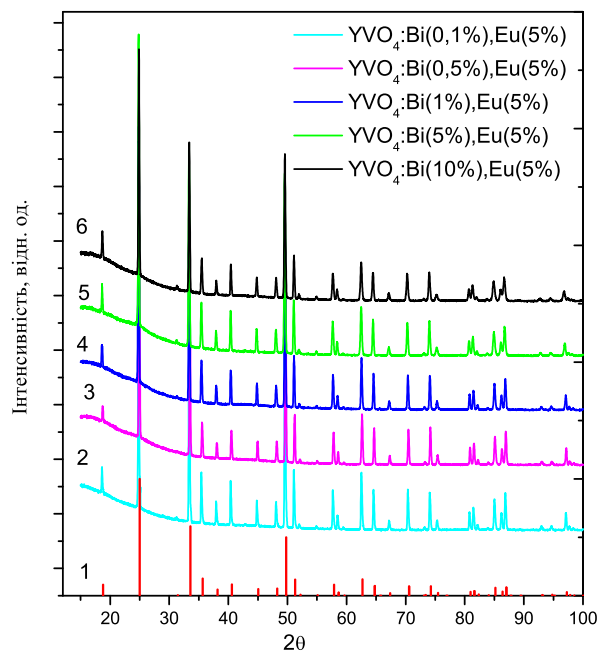


Рис. 1: Рентгенівські дифрактограми мікропорошків $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$ з різною концентрацією йонів вісмуту: 1) еталон YVO_4 (JCPDS 76-1649), 2) 0,1 мол.%, 3) 0,5 мол.%, 4) 1 мол.%, 5) 5 мол.%, 6) 10 мол.%

На рисунку 2 представлено зображення отримані з допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM). Із отриманих фотографій можна оцінити середній розмір зерна $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$, що становить величину порядку 5 мкм.

На рис. 3 показано спектри люмінесценції мікрокристалів $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$ з різною концентрацією допованих йонів вісмуту в діапазоні 0,1-10 % при збудженні оптичними квантами $\lambda_{\text{збуд}} = 330$ нм (3,75 eV) за кімнатної температури. У спектрі спостерігається широка смуга люмінесценції з максимумом при 540 нм, що незначно зміщається в бік більших довжин хвиль із зростанням концентрації Bi^{3+} . Збереження структури смуги люмінесценції за умови значної зміни концентрації від 0,1 до 10 мол.% свідчить про збереження локальної симетрії центру та несуттєвий вплив зміни параметрів ґратки. В спектрі люмінесценції також спостерігаються інтенсивні смуги люмінесценції йонів Eu^{3+} розташовані у діапазоні 580-720 нм і зумовлені переходами з 5D_0 -рівня на 7F_J -рівні ($J = 1, 2, 3, 4$).

Спектри збудження люмінесценції мікрокристалів $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$ ($\lambda_{\text{люм}} = 619$ нм) із різною концентрацією Bi^{3+} за кімнатної температури показано на рисунку 4. Край

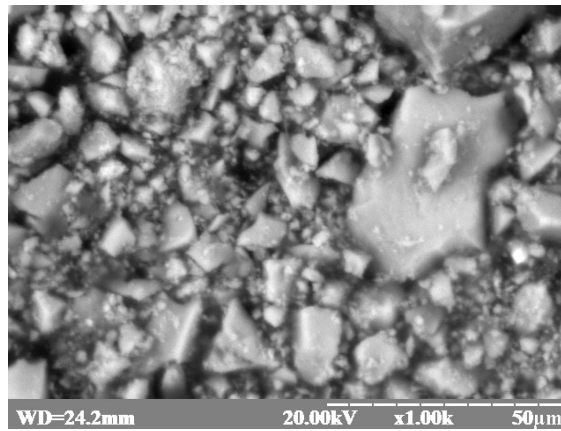


Рис. 2: Зображення мікрокристалів $\text{YVO}_4:\text{Bi,Eu}$ отримані з допомогою СЕМ

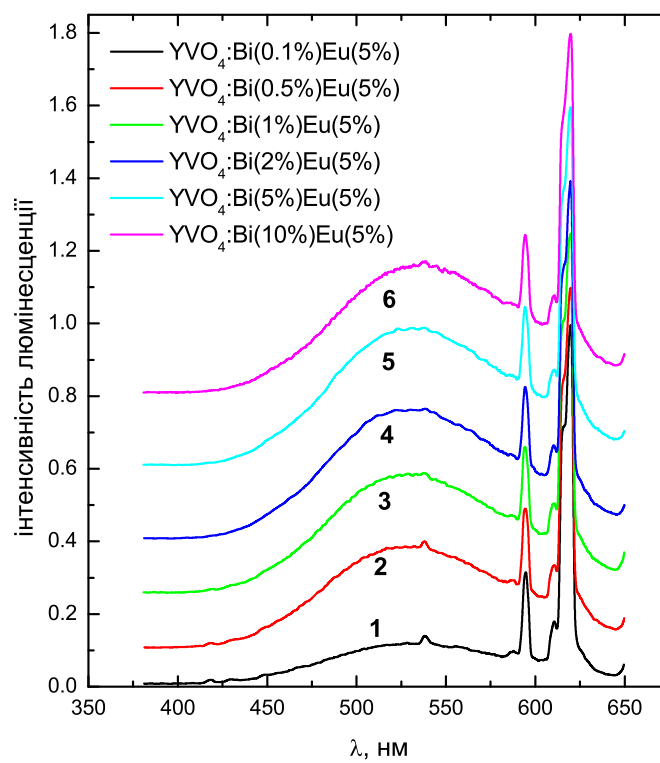


Рис. 3: Спектри люмінесценції мікрокристалів $\text{YVO}_4:\text{Bi,Eu}(5\%)$ за оптичного збудження ($\lambda_{\text{збуд}} = 330 \text{ nm}$) залежно від концентрації йонів вісмуту. Криві: 1 – 0,1 мол.%, 2 – 0,5 мол.%, 3 – 1 мол.%, 4 – 2 мол.%, 5 – 5 мол.%, 6 – 10 мол.%, за кімнатної температури

збудження люмінесценції в чистому YVO_4 формується за рахунок перенесення заряду всередині VO_4^{3-} [9]. Уведення вісмуту приводить до зсуву краю збудження в довгохвильову область. Залежність зсуву показана на рис. 5. Такий зсув виникає внаслідок локалізації екситонів, що виникають в матриці YVO_4 , біля допованих іонів вісмуту з утворенням екситонів типу $\text{Bi}^{4+}\text{-V}^{4+}$. Така модель підтверджена нашими попередніми дослідженнями люмінесцентно-кінетичних параметрів та теоретичними розрахунками для мікрокристалів $\text{YVO}_4\text{:Bi}$ [11]. Оскільки у випадку мікрокристалів $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$ спостерігається така ж тенденція у спектрах збудження люмінесценції, то можна стверджувати, що існує досить ефективна передача енергії від локалізованих екситонних збуджень на допованих іонах вісмуту до люмінесцентних іонів європію. Це створює перспективи використання наночастинок $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$ для люмінесцентного маркування біологічних об'єктів.

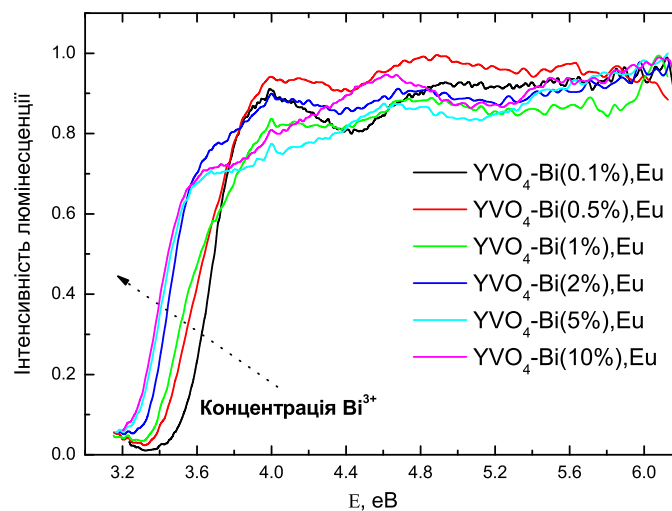


Рис. 4: Спектри збудження люмінесценції мікрокристалів $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu(5\%)}$ ($\lambda_{\text{люм}} = 619$ нм) в залежності від концентрації іонів бісмуту. Криві: 1 – 0,1 мол.%, 2 – 0,5 мол.%, 3 – 1 мол.%, 4 – 2 мол.%, 5 – 5 мол.%, 6 – 10 мол.%, за кімнатної температури

На рисунку 6 показана кінетика загасання люмінесценції іонів Eu^{3+} ($\lambda_{\text{люм}} = 619$ нм) при збудженні оптичними квантами ($\lambda_{\text{збуд}} = 360$ нм) в області створення локалізованих екситонів біля іонів Bi^{3+} . Як видно з рисунка, при збільшенні концентрації іонів бісмуту спостерігається “затягування” кривої кінетики для концентрації $C \geq 2$ мол.%, натомість константи загасання в діапазоні 0,1-1 мол.% змінюється незначно (рис. 6). Така модифікація кривої загасання люмінесценції може бути спричинена міграційними процесами енергії по іонах бісмуту. Під час зростання концентрації бісмуту зростає ймовірність перенесення енергії збудження між сусідніми іонами бісмуту і, як наслідок, збільшення часу релаксації збудження.

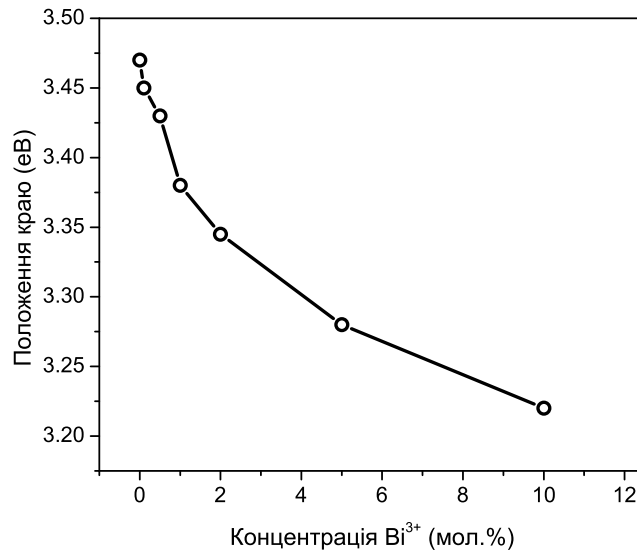


Рис. 5: Залежність краю збудження в мікрочастинках $\text{YVO}_4:\text{Bi},\text{Eu}(5\%)$ ($\lambda_{\text{люм}} = 619 \text{ нм}$) залежно від концентрації Bi^{3+} за кімнатної температури

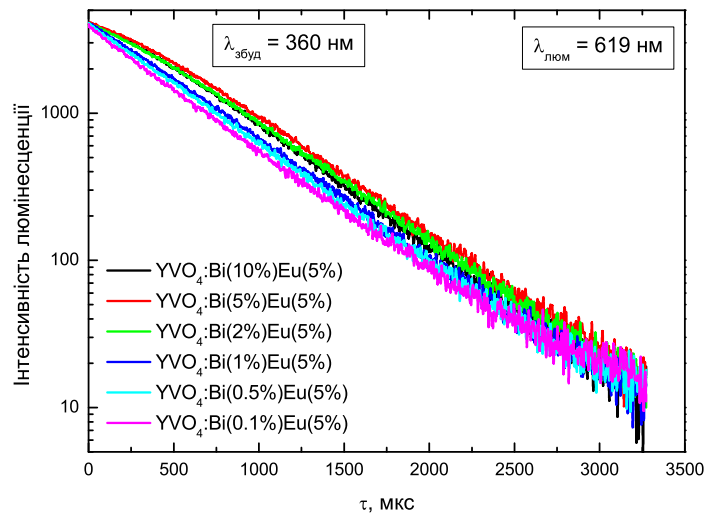


Рис. 6: Кінетика загасання люмінесценції $\text{YVO}_4:\text{Bi},\text{Eu}(5\%)$ у смужці випромінювання Eu^{3+} $\lambda_{\text{люм}} = 619 \text{ нм}$ за збудження $\lambda_{\text{збуд}} = 360 \text{ нм}$ (3,44 eV) залежно від концентрації Bi^{3+} за кімнатної температури

Висновки

Методом твердофазного синтезу отримано ряд мікрокристалів $YVO_4:Bi, Eu$ з концентрацією вісмуту в діапазоні 0,1-10 мол. % та концентрацією європію 5 мол. %. Проведено структурні дослідження методом X-променевої дифракції та підтверджено тетрагональну кристалічну структуру отриманих зразків. За допомогою СЕМ оцінено середній розмір мікрокристалів $YVO_4:Bi, Eu$, що становить 5 мкм. В спектрах люмінесценції виявлено широку смугу люмінесценції з максимумом при 540 нм, що відповідає свіченню локалізованих екситонів типу $Bi^{4+}-V^{4+}$ біля домішкових іонів вісмуту та інтенсивні смуги люмінесценції в області 580–720 нм, що зумовлені переходами з 5D_0 -рівня на 7F_J – рівні ($J = 1, 2, 3, 4$) в іоні Eu^{3+} . В спектрах збудження люмінесценції європію ($\lambda_{\text{люм}} = 619$ нм) виявлено зміщення краю поглинання в область більших довжин хвиль із збільшенням концентрації домішкових іонів вісмуту. Таке зміщення виникає через локалізацію матричного екситона на допованих іонах вісмуту із утворення екситона типу $Bi^{4+}-V^{4+}$ [11] та подальшій ефективній передачі енергії збудження до люмінесцентних центрів європію. Аналіз кривих кінетики загасання люмінесценції свідчить про наявність міграційних процесів енергії по йонах вісмуту і мікрокристалах $YVO_4:Bi, Eu$ із концентрацією $C \geq 2$ мол. %.

Список використаної літератури

1. *Song K. S.* Self-Trapped Excitons / K. S. Song, R. T. Williams. — Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1996. — 410 с. — (2). doi:10.1007/978-3-642-85236-7.
2. *Imanaka K.* Self-Trapped Exciton Luminescence after Tunnelling of V_k and Nao Centers in CsI:Na Crystals / K. Imanaka, A. Kayal, A. C. Mezger, J. Rossel. // *Physica Status Solidi*. — 1981. — № 108. — С. 449–458. doi:10.1002/pssb.2221080220.
3. *Hayes W.* H centres in alkaline-earth fluorides / W. Hayes, R. F. Lambourn, J. P. Stott. // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1974. — № 14. — С. 2429–2433. doi:10.1088/0022-3719/7/14/007.
4. *Babin V.* Luminescence and defects creation under photoexcitation of CsI:Tl crystals in Tl^{1+} -related absorption bands / V. Babin, K. Kalder, A. Krasnikov, S. Zazubovich. // *Journal of Luminescence*. — 2002. — Vol. 96, № 2. — С. 75–85. doi:10.1016/S0022-2313(01)00215-0.
5. *Boutinaud P.* Revisiting the Spectroscopy of the Bi^{3+} Ion in Oxide Compounds / P. Boutinaud. // *Inorganic Chemistry*. — 2013. — Vol. 52, № 10. — С. 6028–6038. doi:10.1021/ic400382.
6. *Zazubovich S.* Chapter 6 Luminescence of Pb- and Bi-Related Centers in Aluminum Garnet, Perovskite, and Orthosilicate Single-Crystalline Films / S. Zazubovich, A. Krasnikov, Y. Zorenko. // *Nanocomposite, Ceramic and Thin Film Scintillators*. — 1984. — Vol. 4, № 29. — С. 27–29.
7. *Rodnyi P. A.* Physical processes in inorganic scintillators / P. A. Rodnyi., 1997. — 219 с. — (2).
8. *Fabeni P.* Stimulated self-trapped exciton emission in CsI:Pb / P. Fabeni, A. Krasnikov, M. Nikl. // *Solid State Communications*. — 2003. — Vol. 126, № 12. — С. 665–669. doi:10.1016/S0038-1098(03)00333-8.
9. *Xu W.* Controllable Synthesis and Size-Dependent Luminescent Properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ Nanospheres and Microspheres / W. Xu, Y. Wang, X. Bai. // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114, № 33. — С. 14018–14024. doi:10.1021/jp1048666.
10. *Cavalli E.* Tunable luminescence of Bi^{3+} -doped $YP_xV_{1-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) / E. Cavalli, F. Angiuli, F. Mezzadri. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2014. — Vol. 26, № 38. — С. 385503. doi:10.1088/0953-8984/26/38/385503.
11. *Tsiurma V.* Localized exciton luminescence in $YVO_4:Bi^{3+}$ / V. Tsiurma, A. Zhyshkovich, T. Malyi. // *Optical materials*. — 2019. — Vol. 89. — С. 480–487. doi:10.1016/j.optmat.2019.01.071.

References

1. K.S. Song, R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, 2nd ed. (Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1996), p.410.
2. P. A. Rodnyi, *Physical processes in inorganic scintillators*, 1st ed. (CRC Press, 1997), p. 219.
3. K. Imanaka A. -H. Kayal A. C. Mezger and J. Ro, *Physica Status Solidi*. **108**(2), 449–458(1981), <https://doi.org/10.1002/pssb.2221080220>.
4. W. Hayes R. F. Lambourn and J. P. Stott, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. **7**(14), 2429-2433(1974), <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/14/007>.
5. V. Babin K. Kalder A. Krasnikov and S. Zazubovic, *Journal of Luminescence*. **96**(1), 75–85(2002), [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(01\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00215-0).
6. P. Boutinaud, *Inorganic Chemistry*. **52**(10), 6028-6038(2013), <https://doi.org/10.1021/ic400382k>.
7. S. Zazubovich A. Krasnikov and Y. Zorenko, *Nanocomposite, Ceramic and Thin Film Scintillators*. **4**(29), 27-29(1984).
8. P. Fabeni A. Krasnikov and M. Nikl, *Solid State Communications*. **126**(12), 665–669(2003), [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00333-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00333-8).
9. W. Xu Y. Wang and X. Bai, *The Journal of Physical Chemistry C*. **114**(33), 14018-14024(2010), <https://doi.org/10.1021/jp1048666>.
10. E. Cavalli F. Angiuli and F. Mezzadri, *Journal of Physics: Condensed Matter*. **26**(38), 385503(2014), <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/38/385503>.
11. V. Tsiumra A. Zhyshkovich and T. Malyi, *Optical materials*. extbf89, 480–487(2019), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.071>.

Luminescent properties of microcrystals $\text{YVO}_4\text{-Bi,Eu}$ **T. Malyi, V. Tsiumra, A. Zhyshkovych, V. Vistovskyi,
A. Vas'kiv, A. Voloshinovskii***Ivan Franko National University of Lviv,
8 Kyryla i Mefodiya St., 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: m24tar@gmail.com*

$\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$ microcrystals with different concentration of bismuth in the range 0.1-10 mol.% and fixed europium concentration of 5 mol.% were prepared by solid-state reaction. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction and reveal single phase samples with tetragonal symmetry and $I4_1/amd$ space group. The average grain size of samples was estimated as $5 \mu\text{m}$ by scanning electron microscopy measurements. Spectral luminescence parameters of Bi-doped $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ microcrystals with different bismuth content (from 0.1 to 10 mol.%) were studied. The luminescence spectra reveals broad emission band with maximum at 540 nm. The emission maximum slightly shifts to the higher wavelength region with increasing Bi^{3+} concentration in $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$. This broad luminescence band corresponds to the emission of localized exciton near impurity Bi^{3+} ions [11]. The luminescence peaks in the range 580-720 nm correspond to the emission transitions from 5D_0 -state to splitted by spin-orbit interaction 7F_J -states ($J = 1, 2, 3, 4$) in Eu^{3+} ions. In the luminescence excitation spectra of Eu^{3+} ions ($\lambda_{em} = 619 \text{ nm}$) the shift of absorption edge to the higher wavelength region within the increase of bismuth ions concentration is revealed. This shift is caused by the fact that the YVO_4 lattice excitons are localized to $\text{Bi}^{4+} - \text{V}^{4+}$ type exciton in the vicinity of Bi^{3+} center [11]. This also indicates that there is an effective energy transfer from localized excitons to the luminescent centers of Eu^{3+} . The modification of luminescence decay curves with the increase of bismuth ions concentration can be caused by the migration processes of excitation energy on Bi^{3+} ions in samples with $C \geq 2$ mol.%. $\text{YVO}_4\text{:Bi,Eu}$ have potential use for biological imaging as red luminescent marker.

Key words: luminescence, luminescence decay kinetics, yttrium vanadate, localized exciton

Статтю отримано: 30.09.2019
Прийнято до друку: 15.10.2019