

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-201-205>

УДК 538.958

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ BaFBr ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА

Д. Х. Кенбаев^{1*}, А. К. Даулетбекова², А. Т. Акилбеков², С. С. Маусымбаев¹, А.-Д. Б. Базарбек²

¹ Шәкәрім университет, Семей, Казахстан

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: daurzhanbayev@gmail.com

Исследованы фотолюминесцентные свойства монокристаллов BaFBr, облучённых ионами ксенона с удельной энергией 1,75 МэВ/нуклон при температуре 300 К. Кристаллы были выращены методом Штебера, позволяющим снизить содержание кислородных примесей. Установлено, что с увеличением флюенса ионного облучения ($\Phi = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{12}$ ион/см²) интенсивность фотолюминесценции возрастает. В спектрах выявлены полосы, обусловленные различными кислородно-вакансионными центрами, присутствие кислорода также подтверждается данными элементного анализа проведенного над кристаллами BaFBr. Разложение спектров на гауссовы компоненты позволило идентифицировать вклады отдельных типов кислородных дефектов. Полученные результаты указывают на генерацию центров окраски, связанных с вакансиями брома, и сдвиг максимумов люминесценции. Данная работа вносит вклад в понимание механизмов накопления и релаксации энергии в кристаллах BaFBr.

Ключевые слова: BaFBr, фотолюминесценция, монокристалл, гауссовы компоненты, ионы ксенона.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее известным на сегодняшний день рентгеновским накопительным люминофором является BaFBr с примесью Eu²⁺ в качестве активатора [1]. Несмотря на многочисленные попытки понять процессы хранения и считывания информации, полного понимания пока все же не достигнуто [2–5]. Более низкое пространственное разрешение коммерчески используемых запоминающих пластин (IP – imaging plate) на основе BaFBr частично обусловлено матлокитовой структурой кристаллитов в накопительном слое люминофора. В процессе считывания стимулирующий свет рассеивается не только из-за различных показателей преломления органического связующего и кристаллитов люминофора, но также из-за статистического распределения кристаллитов на экране (см. рисунок 1). Оптически изотропные кристаллы, такие как, например, кубические щелочные галогениды, возможно, минимизируют эффекты рассеяния в накопительном слое люминофора. Таким образом, трудно найти оптически изотропные материалы для хранения люминофора, которые имеют те же характеристики, что и BaFBr с примесью европия.

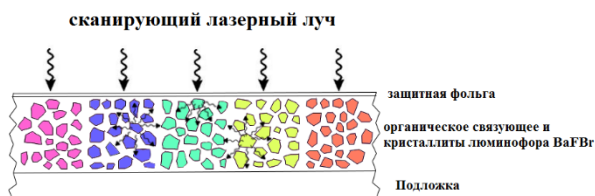


Рисунок 1. Схема работы сканирующего лазерного луча в ходе считывания с запоминающей пластины (IP) на основе кристалла BaFBr

Кристалл BaFBr, имеет матлокитовую структуру, которая схожа по физическим свойствам со структурой типа PbFCl, к данному типу структуры относятся

также кристаллы: BaFCl, BaFI, SrFCl и т.д. Фторбромид бария состоит из слоев в последовательности F⁻-Ba²⁺-Br⁻-Br⁻-Ba²⁺-F⁻ перпендикулярно оси с. Кристалл имеет тетрагональную пространственную симметрию, группы P4/nmm с плотностью 4,9 г/см³. Согласно [6] ион бария в кристаллах BaFBr связан с девятью анионами, по четыре иона приходятся на фтор и бром, а также на один анион брома находящимся на вершине, расположенный по оси симметрии с. Более детально структура кристалла BaFBr представлена на рисунке 2.

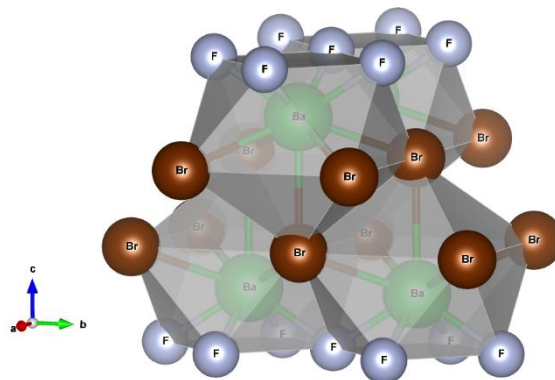


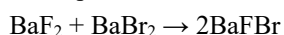
Рисунок 2. Структура кристалла BaFBr

В данной работе рассматривается фотолюминесценция кристаллов BaFBr облученных ионами ксенона с энергией 1,75 МэВ/нуклон до флюенсов: $10^{10} - 10^{12}$ ион/см² при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы BaFBr были получены на установке ОКБ-8093 (Редмет-8). В качестве материала для изготовления нагревательных узлов и тиглей применялся графит. Работы по получению монокристаллов BaFBr велись методом Штебера [7, 8], что

предполагает наличие более благоприятных тепловых условий. Метод Штебера значительно упрощает процесс выращивания по сравнению с методом Бриджмена - Стокбаргера. Шихта, состоящая из необходимой смеси фторидов и бромидов бария, загружалась в графитовый тигель. Исходными реактивами были: BaF_2 и $BaBr_2 \cdot 2H_2O$. Исходный реактив помещался в графитовый тигель в установку. Производилась откачка камеры до 1,3 кПа и содержимое плавно нагревалось до температуры 500 °С в нижней части тигля после чего камера заполнялась гелием. Осушенный бромид бария расплавлялся, после остывания производилось взвешивание и добавлялось необходимое количество фторида бария с тем, чтобы состав соответствовал реакции:



Через некоторое время добавлялся фторид, и процедура осушки в вакууме повторялась, при этом период исключения остатков воды сокращался до 3–4 часов. После описанных выше операций, камера заполнялась гелием до давления 111,5 кПа и содержимое плавно нагревалось до температуры 500 °С.

Подготовленные для эксперимента образцы в форме пластинок были изготовлены в виде плоскопараллельных пластинок из выращенных кристаллов люминофора BaFBr путем скалывания по плоскости спайности перпендикулярно кристаллографической оси с. Облучение проводилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Нур-Султан, Казахстан) ионами ^{130}Xe с удельной энергией 1,75 МэВ/нуклон. Облучение проводили при комнатной температуре, при флюенсах от 10^{10} до 10^{12} ион/см².

Элементный анализ с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) был выполнен с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3030 с насадкой и программным обеспечением Quantax 70 от Bruker.

Спектры люминесценции облученных кристаллов измерялись с помощью спектрофлуориметра CM 2203 (SOLAR, Беларусь). Спектрофлуориметр используется для ультрафиолетовой и видимой области спектра, обеспечивает высокочувствительные и стабильные измерения спектров возбуждения и люминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы BaFBr, полученные методом Штебера, теоретически должны характеризоваться низким содержанием кислородных примесей. Однако полное исключение кислорода в процессе синтеза невозможно, что приводит к появлению в спектрах оптического поглощения характерных полос, обусловленных присутствием кислородсодержащих дефектов [9]. Установлено, что комплексы кислород-вакансия типа O_2^- индуцируют ряд полос поглощения в ультрафиолетовой области, простирающихся до края фундаментального экситонного поглощения. Влияние катионных примесей в низких концентрациях также было исследовано, что позволило выявить дополнительные пути повышения эффективности хранения энергии в кристаллах BaFBr [10].

Энергодисперсионный рентгеновский спектральный анализ (ЭДС) подтвердил присутствие в исследуемых образцах элементов Ba, Br, F и O (см. рисунок 3).

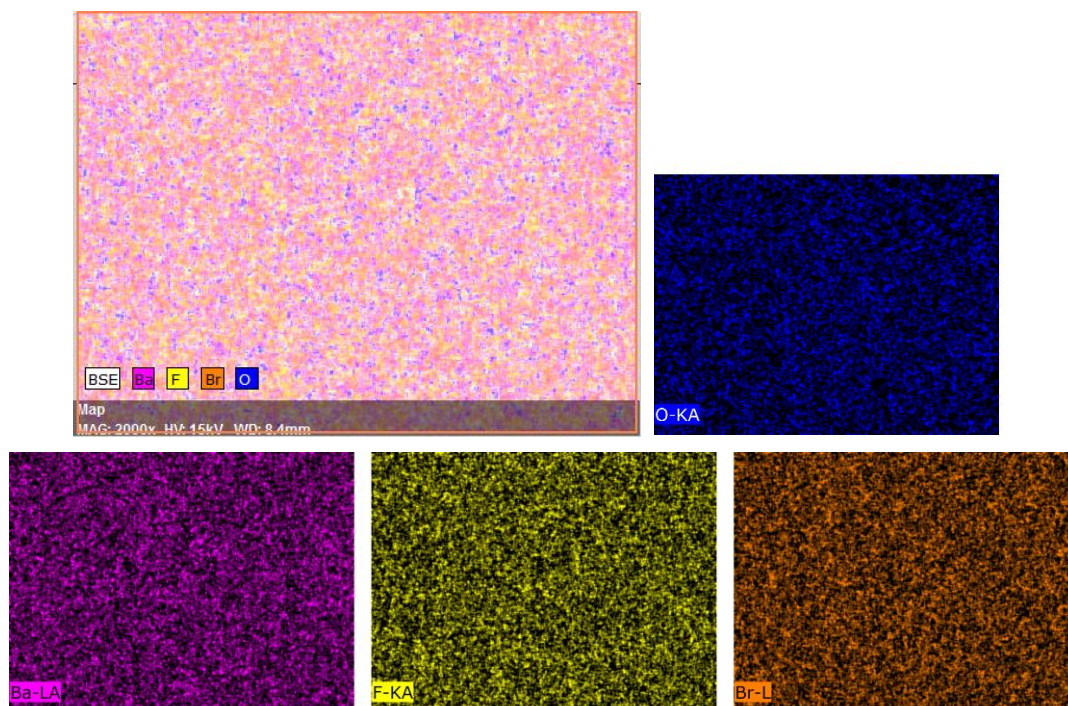


Рисунок 3. Карты распределения элементов в исходном кристалле BaFBr, полученные с помощью ЭДС. Размер изображения: 480×360. Увеличение: 2000х. Напряжение: 15,0 кВ

На графиках (рисунки 4, 5) показаны спектры возбуждения и люминесценции кристаллов BaFBr, облученных ионами ^{130}Xe до различных флюенсов при $T = 300\text{ K}$. Справедливо отметить, что с увеличением флюенса с 10^{11} до 10^{12} ион/см 2 увеличивается интенсивность фотолюминесценции.

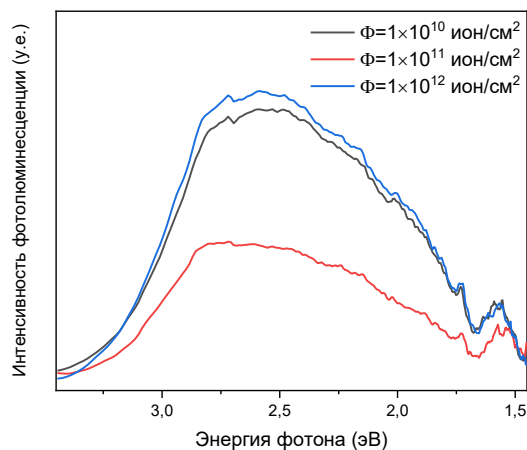


Рисунок 4. Спектр люминесценции в кристаллах BaFBr, облученных ионами ^{130}Xe , при температуре 300 K

При оптическом возбуждении кристаллов спад и медленное увеличение интенсивности люминесценции можно объяснить реабсорбцией в облученном слое и рассеянием на образующихся треках, а также агрегатами, образованными в кристаллах при облучении ионами ^{130}Xe . Полоса люминесценции с пиком при 2,62 эВ при возбуждении светом длиной волны 4,43 эВ в кристаллах BaFBr, обусловлена центрами O_F^{2-} .

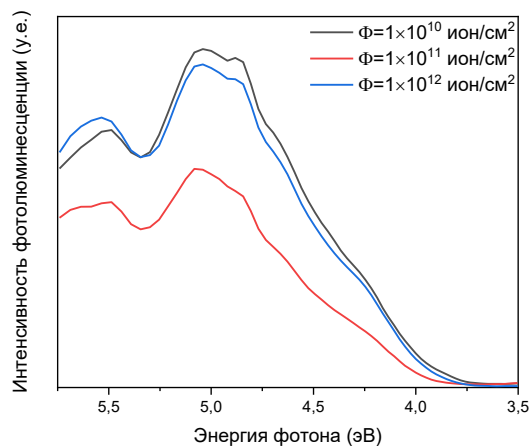


Рисунок 5. Спектры возбуждения кристаллов BaFBr, облученных ионами ^{130}Xe , 1,75 МэВ/нуклон, $T=300\text{ K}$

ЭПР-исследования в работе [11] на ^{17}O -легированном в кристалл BaFBr показали, что существуют различные примеси кислорода, которые отнесены к $\text{O}_{\text{Br}}^{2-}$, O_F^{2-} , а также O_2^{2-} на неопределенном участке решетки.

Отметим, что для компенсации заряда необходима анионная вакансия. Изучение генерации центров окраски: F центров, O^- центров и V_K центров при ни-

зких температурах с использованием магнитооптических и ЭПР методов показало, что эти вакансии являются Br^- вакансиями [12–14]. Ионизирующее облучение при температурах ниже $T=120\text{ K}$ создает центры $\text{V}_\text{K}(\text{Br}_2^-)$ и $\text{F}(\text{Br}^-)$, причем бромные центры окраски находятся вблизи центров O_F^{2-} . При температуре выше $T = 120\text{ K}$ центры $\text{V}_\text{K}(\text{Br}_2^-)$ становятся подвижными и вступают в реакцию с центрами O_F^{2-} и образуют дырочные ловушки O_F^- .

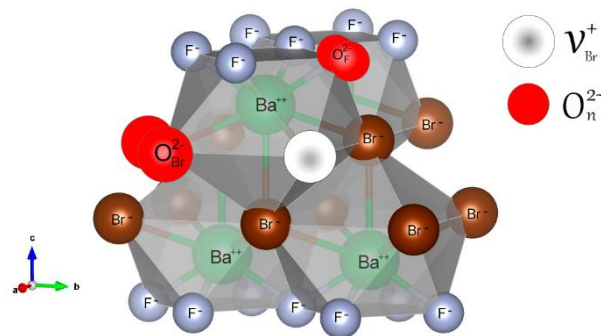
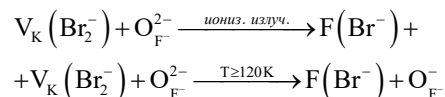


Рисунок 6. Модель дефектов: $\text{O}_\text{F}^{2-} - \text{V}_{\text{Br}}^+$; $\text{O}_{\text{Br}}^{2-} - \text{O}_\text{F}^{2-} - \text{V}_{\text{Br}}^+$

При температурах выше 200 K центры $\text{F}(\text{Br}^-)$ могут рассеиваться и изолироваться [15, 16]. Магнитный изотоп кислорода ^{17}O имеет ядерный спин $I = 5/2$ и, следовательно, расщепляется на шесть линий. Изотопное замещение ^{17}O на ^{16}O доказало, что дефектный центр, образующийся при рентгеновском облучении BaFBr, обусловлен загрязнением кислородом [15]. Генерирование центров $\text{F}(\text{Br}^-)$ становится понятным из процессов:



Таким образом, генерация бромных центров окраски $\text{F}(\text{Br}^-)$ в загрязненных кислородом кристаллах BaFBr понятна, тогда как механизм, полностью объясняющий генерацию $\text{F}(\text{F}^-)$ центров, остается все еще неисчерпывающим.

Изначально кристаллы имеют довольно тесную корреляцию между центрами, но облучение приводит к более эффективному созданию вакансий брома, так как количество вакансий брома в этих двух центрах по отношению к вакансиям фтора составляет 3:1. Это соотношение может измениться при создании третьего типа кислородно-вакансионного типа центра $\text{O}_\text{F}^{2-} - \text{V}_{\text{Br}}^+$. Согласно [17], люминесценция этого центра должна находиться между люминесценцией центра типа 1 и типа 2. Скорее всего, этот процесс приводит к смещению пика полосы люминесценции. Этот эффект должен быть более выражен при облучении ионами азота. Облучение 24,5 МэВ ^{14}N приводит к образованию дефектов за счет создания электронных возбуждений (e^- , h , e^-h , e^0). Распад автоло-

кализованных экситонов, подобно ЩГК, приводит к образованию пар Френкеля (F-H, α -I), агрегатов и т.п. В работах [18, 14] рассматривается, как создаются радиационные дефекты в BaFBr:Eu²⁺, используя аналогию с ЩГК.

Разложение на гауссианы кривых фотолюминесценции, соответствующих наибольшему сдвигу, показано на рисунке 7.

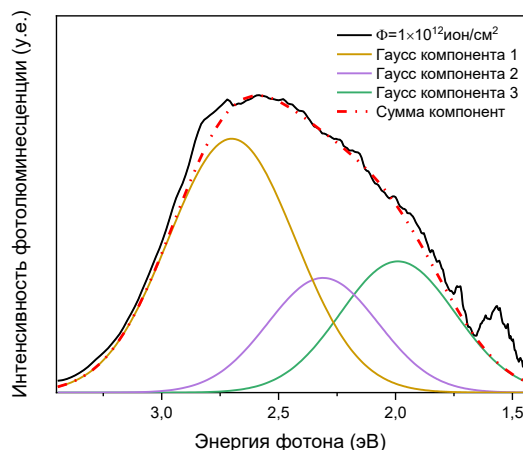


Рисунок 7. Гауссовы компоненты спектров ФЛ кристаллов BaFBr, облученных ионами ¹³⁰Xe, T=300 K

Предполагается, что третий тип кислородного центра $O_F^{2-} - V_F^+$ [9] соответствует люминесценции с максимумом 2,31–2,29 эВ. Соответственно полоса ФЛ первого центра смещается до 2,7 эВ, а полоса ФЛ второго центра – в положение 1,95–1,99 эВ. Кроме того, следует отметить, что различные другие типы кислородно-вакансионных дефектов, также будут оказывать влияние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследуемых кристаллах BaFBr, подвергшихся облучению ионами ксенона с энергией 227 МэВ и длительному хранению в темноте, были выявлены примеси кислорода. В спектрах фотолюминесценции зафиксирована широкая полоса в диапазоне от 1,5 до 3,5 эВ, также присутствующая в необлучённых образцах, но с заметно меньшей интенсивностью, что указывает на её связь с кислородсодержащими дефектами. Установлено, что данная полоса включает вклад по меньшей мере двух различных кислородно-вакансионных центров. В необлученных кристаллах доминирует люминесценция с максимумом 2,5 эВ. Это указывает на то, что кислород в основном присутствует в регулярном узле брома. Возникновение дополнительного, третьего типа кислородного центра окраски вызывает энергетическое смещение максимумов ранее доминирующих центров. Подобно результатам, полученным при облучении менее тяжёлыми ионами, установлено, что кислородно-вакансионные дефекты формируются как в процессе роста кристаллов, так и под воздействием высокоэнергетического ионного облучения. Образующиеся треки и

агрегаты оказывают существенное влияние на фотолюминесцентные характеристики кислородно-дефектных состояний.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19178510).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, and H. Kato Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence // Radiology. – 1983. – Vol. 148. – P. 833. <https://doi.org/10.1148/radiology.148.3.6878707>
2. J.M. Spaeth, Th. Hangleiter, F.-K. Koschnick, and Th. Pawlik X-ray storage phosphors // Radiation Effects and Defects in Solids – 1995. – Vol. 135. – P. 499. <https://doi.org/10.1080/10420159508229795>
3. A.R. Lakshmanan Radiation induced defects and photostimulated luminescence process in BaFBr: Eu²⁺ // Physica Status Solidi (a). – 1996. – Vol. 153. – P. 3–27. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211530102>
4. H. von Seggern Photostimulable x-ray storage phosphors: a review of present understanding // Braz. J. Phys. – 1999. – Vol. 29. – P. 254. <https://doi.org/10.1590/S0103-97331999000200008>
5. J.M. Spaeth // Proc. ICDIM 2000, Johannesburg-Midrand (South Africa) 2000, to be published in Radiat. Eff. Defects Solids.
6. Nicollin D., Bill H. Experimental contribution to the study of S-state ions in ionic single crystals // J of Physics C. – 1978. – Vol. 11, Issue 23. – P. 4803–4814. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/23/022>
7. Kozlova, O. G. Rost i morfologiya kristallov [Crystal growth and morphology]. Moscow: Moscow State University Press. – 1972.
8. Vilke, K. T. (1968). Metody vyrashchivaniya kristallov [Methods of crystal growth]. Leningrad: Nedra.
9. Radzhabov E., Otroshok V. Optical spectra of oxygen defects in BaFCl and BaFBr crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1995. – Vol. 56, Issue 1. – P. 1–7. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00070-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00070-0)
10. Shalaev A.A., Radzhabov E.A. Single crystal growth of BaFBr:Eu storage phosphor with alkali impurities // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 275, Issue 1–2. – P. e775–e777. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.092>
11. T.J. Bastow, S.N. Stuart, W.G. McDugle, R.S. Eachus, and J.M. Spaeth Oxygen impurities in X-ray storage phosphors BaFBr and BaFCl investigated by ¹⁷O NMR // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 8633. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/41/025>
12. F.K. Koschnick // Doctoral Thesis, Paderborn 1991.
13. R. S. Eachus, F.K. Koschnick, J.M. Spaeth, R.H.D. Nuttall, and W. G. McDugle // Proc. Internat. Conf. Defects in Insulating Materials, Nordkirchen (Germany), Eds. O. Kanert and J.M. Spaeth, World Scientific, Singapore 1993, P. 267.
14. R. S. Eachus, R. H. D. Nuttall, W. G. McDugle, F. K. Koschnick, and J.-M. Spaeth // Proceedings of the XII Conference on Defects in Insulating Materials, edited by

- O. Kanert and J.-M. Spaeth. – World Scientific, Singapore. – 1993. – P. 1172.
15. R. S. Eachus, W. G. McDugle, R.H.D. Nuttall, M. T. Olm, F.K. Koschnick, TH. Hangleiter, and J.M. Spaeth Radiation-produced electron and hole centres in oxygen-containing BaFBr. I. EPR and ODEPR studies // Journal of Physics: Condensed Matter – 1991. – Vol. 3. – P. 9327–9339. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/47/006>
 16. F.K. Koschnick, J.M. Spaeth, R.S. Eachus, W.G. McDugle, and R.H.D. Nuttall Experimental evidence for the aggregation of photostimulable centers in BaFBr:Eu²⁺ single crystals by cross relaxation spectroscopy // Physical Review Letters – 1991. – Vol. 67. – P. 3571. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3571>
 17. Bradford M., Andrews D.A., Harrison A. et al. Photostimulated luminescence of BaFBr: Eu²⁺ // Journal of Luminescence. – 1997. – Vol. 72. – P. 742–744. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00176-7)
 18. Batentschuk M., Winnacker A., Schwartz K. et al. Storage efficiency of BaFBr:Eu²⁺ image plates irradiated by swift heavy ions // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 125, Issue 1–2. – P. 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.08.023>

КСЕНОН ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН BaFBr КРИСТАЛДАРЫНЫҢ ЛЮМИНЕСЦЕНТТІК ҚАСИЕТТЕРІ

Д. Х. Кенбаев^{1*}, А. К. Даулетбекова², А. Т. Акилбеков², С. С. Маусымбаев¹, А. Б. Базарбек²

¹ *Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан*

² *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: daurzhankenbayev@gmail.com

300 К температурада 1,75 МэВ/нуклон меншікті энергиясы бар ксенон иондарымен сәуленген BaFBr монокристалдарының фотолюминесценттік қасиеттері зерттелді. Кристалдар оттегі қоспаларын азайту үшін Штебер әдісімен өсірілді. Иондық сәулелену флюенсінің жоғарылауымен ($\Phi = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{12}$ ион/см²) фотолюминесценция қарқындылығы артады. Спектрлерде әртүрлі оттегі-вакансиялар орталықтарынан туындаған жолақтар анықталды, оттегінің болуы BaFBr кристалдарға жүргізілген элементтік талдау деректерімен де расталады. Спектрлердің Гаусс компоненттеріне ыдырауы оттегі ақауларының жекелеген түрлерінің үлестерін анықтауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер бромда орын алған вакансия негізінде туындаған бояу орталығының пайда болуы мен люминесценциядағы максимумдардың ығысуын көрсетеді. Бұл жұмыс BaFBr кристалдарындағы энергияны сақтау және релаксация механизмдерін түсінуге ықпал етеді.

Түйін сөздер: BaFBr, фотолюминесценция, монокристалл, Гаусс компоненттері, ксенон иондары.

LUMINESCENT PROPERTIES OF BaFBr CRYSTALS IRRADIATED WITH XENON IONS

D. Kh. Kenbayev^{1*}, A. K. Dauletbekova², A. T. Akilbekov², S. S. Mausymbayev¹, A. B. Bazarbek²

¹ *Shakarim University, Semey, Kazakhstan*

² *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

* E-mail for contacts: daurzhankenbayev@gmail.com

The photoluminescent properties of BaFBr single crystals irradiated with xenon ions at a specific energy of 1.75 MeV/nucleon at a temperature of 300 K have been investigated. The crystals were grown using the Steber method, which allows for reduced oxygen impurity content. It was found that with an increase in ion irradiation fluence ($F = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{12}$ ions/cm²), the photoluminescence intensity increases. The spectra revealed bands associated with various oxygen-vacancy centers, the presence of oxygen was also confirmed by elemental analysis performed on the BaFBr crystals. Decomposition of the spectra into Gaussian components enabled the identification of the contributions from specific types of oxygen-related defects. The results indicate the formation of color centers associated with bromine vacancies and a shift in luminescence maxima. This study contributes to the understanding of energy accumulation and relaxation mechanisms in BaFBr crystals.

Keywords: BaFBr, photoluminescence, single crystal, Gaussian components, xenon ions.