

УДК 546.273:620.192.41:535.377

П.П. Пуга¹, К.П. Попович¹, П.С. Данилюк², В.Н. Красилицец¹,
Г.Д. Пуга², И.И. Турок¹, В.Ю. Лоя¹

¹Институт электронной физики Национальной академии наук Украины

ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017, Украина

²Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина

e-mail: Pavlo.puga@gmail.com

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И УРОВНИ ЭНЕРГИИ ИОНОВ Tb³⁺ В СТЕКЛООБРАЗНОМ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТЕТРАБОРАТЕ ЛИТИЯ, АКТИВИРОВАННОМ TbO₂

Изучена концентрационная зависимость рентгенолюминесценции стеклообразного и поликристаллического тетрабората лития, активированного TbO₂. Показано, что при интерпретации таких спектров удобно исходить из термов свободных ионов активатора и ионов атомов основной матрицы. Установлено, что для активированного стеклообразного и поликристаллического тетрабората лития линии излучения Tb³⁺ эффективно возбуждаются в полосе 350 – 650 нм, образованной преимущественно переходами электронов из возбуждённых ⁵D₃- и ⁵D₄-уровней на уровни спин-орбитального расщепления основного мультиплета ⁷F_J. Для монокристаллического, поликристаллического и стеклообразного не активированного тетрабората лития в спектральных областях 274 – 550 нм и 300 – 700 нм, соответственно, эффективно возбуждаются линии излучения бора и лития.

Ключевые слова: рентгенолюминесценция, стеклообразный и поликристаллический тетраборат лития, спин-орбитальное расщепление, мультиплет.

Введение

Тетраборат лития (ТБЛ), которому свойственна тканеэквивалентность [1, 2], является весьма перспективной матрицей для термолюминесцентной дозиметрии. Этим обусловлен значительный интерес к изучению этого материала в различных фазовых состояниях. Значительное количество исследований в этом направлении выполнено для монокристаллов, которые, в первую очередь, перспективны как потенциальные материалы для детектирования тепловых нейтронов [3]. Основные же результаты по изучению его люминесцентных свойств, в основном, сосредоточены на особенностях термостимулированной люминесценции [4-10], в то время как объем рентгенолюминесцентных исследований достаточно незначителен [10-16]. Особенно это касается информации о люминесцентных свойствах ТБЛ, активированного лантаноидами. Известно [17, 18], что эти элементы проявляют ярко выраженные люминесцентные свойства и

часто используются в качестве активаторов многих самостоятельно не люминесцирующих минералов. Кроме того, люминесцентные свойства широкозонного (E_g~9эВ) диэлектрика Li₂B₄O₇ могут существенно регулироваться в широких пределах путём их активирования или за счёт увеличения концентрации собственных дефектов основной матрицы. С этой точки зрения особое значение имеет поиск критериев выбора сорта активирующей примеси для модификации ТБЛ и использовании их в качестве регистрирующих сред различного ионизирующего излучения.

Нами [12] предложен метод анализа люминесцентных спектров активированного ТБЛ исходя из атомарных закономерностей атомов примеси, в отдельности, особенности их спектральных линий для различных зарядовых состояний. Этот метод может быть использован и для интерпретации спектров люминесценции самой матрицы ТБЛ, центрами излучения которой могут быть собственные дефекты, избыточные или некоординированные ато-

мы структурной сетки. Следует отметить, что такой подход имеет смысл только для случая широкозонных материалов, когда в запрещенной зоне имеется достаточное количество атомных уровней примеси-дефекта, а также при условии, что кристаллическое поле несущественно влияет на значение их энергии и не приводит к расщеплению этих уровней. С нашей точки зрения представляют интерес экспериментальные результаты по активации рентгенолюминесценции (РЛ) стеклообразных и поликристаллических материалов на основе ТБЛ ионами редкоземельных элементов (Р.З.Э.).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Известно [1–19], что сорт активирующей примеси для матрицы ТБЛ существенно влияет на ее люминесцентные характеристики, а также на перспективность использования их в качестве материалов тканеэквивалентной дозиметрии. Эти свойства обусловлены структурой энергетического спектра, примесных состояний в запрещенной зоне, которая для случая широкозонных диэлектриков имеет свои особенности. Действительно, для случая $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ следует учитывать, что ширина запрещенной зоны ($E_g \sim 9$ эВ) реализует своеобразное «окно прозрачности» для внешнего излучения, которое является решающим для наблюдения стимулированных оптических переходов на дискретных энергетических уровнях атомов примеси или собственных дефектов. Вопрос в том, насколько сохраняется структура энергетических уровней примеси в кристаллическом поле матрицы вещества, на какую величину они расщепляются и не теряют ли признаки изолированных атомов (ионов)?

Известно, что в формировании энергетических зон полупроводников и диэлектриков принимают участие валентные электроны, которые находятся на незаполненных электронных оболочках. Так, в случае ТБЛ установлено [20], что электронные состояния около потолка валентной зоны образованы преимущественно $2p$ -состояниями кислорода, а более

глубокие состояния отвечают $2s$ -состояниям кислорода. Вклад атомных орбиталей других атомов (Li, В1 в VO_3 и В2 в VO_4) существенно меньше. На дне зоны проводимости доминирует вклад $2p$ -состояний атомов бора, а орбитали атомов Li и В почти не принимают участия в низкоэнергетических переходах зона-зона, поскольку их вклад в область дна зоны проводимости несущественный. Другие, более глубокие уровни атомов бора и кислорода матрицы ТБЛ не участвуют в формировании зонной структуры и не принимают участия в оптических переходах, поскольку заняты электронами. Ситуация изменяется в случае, когда в матрицу вещества вводятся атомы примеси или образуются собственные дефекты [12]. В этом случае атомные уровни активатора, при попадании в энергетический диапазон «окна прозрачности», могут играть решающую роль в стимулированных оптических переходах в ТБЛ. Более того, они будут определять люминесцентные спектры активированного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ в различных фазовых состояниях, то есть последние могут иметь признаки атомных или ионных спектров излучения соответствующих атомов примеси.

Практическое использование оксидов редкоземельных материалов в значительной мере базируется на спектроскопических свойствах ионов лантаноидов в структуре $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. В матрице подобных боратов реализуется возможность их активации люминесцирующими трёхзарядными ионами, например Tb^{3+} , с учётом принципа изоморфизма и без необходимости зарядовой компенсации [17]. Дело в том, что Р.З.Э. занимают в матрице $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ достаточно взаимоотнодаленные позиции, что способствует проявлению их собственной люминесценции и противодействует концентрационному тушению люминесценции. Кроме того, оксиды Р.З.Э. являются наиболее благоприятными объектами для активации, поскольку при их внедрении не происходит существенного изменения решётки. Особенно это характерно для стеклообразной и поликристаллической матриц $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, вхождение в которые тяжелых металлов реали-

зуются намного проще, нежели в кристаллическую структуру.

Исходный матричный состав соединения $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (ТБЛ) для дальнейшей активации получался сплавлением оксида бора V_2O_3 (ОСЧ 12-3) и карбоната лития Li_2CO_3 (ОСЧ 19-2) в соотношении 2:1 в платиновых тиглях. Во избежание загрязнения конечного продукта материалом тигля его стенки покрывались предварительно синтезированным ТБЛ. Гомогенизация полученного ТБЛ происходила при температуре 900-950 °С, после чего продукт охлаждали в режиме выключенной печи. Активирование образцов при различных концентрациях производилось оксидом тербия TbO_2 , после чего расплав закалялся путем введения тигля в печь с температурой 300°С и охлаждался в режиме выключенной печи. Во всех случаях образцы получались в стеклообразном состоянии, их фазовое состояние подтверждено рентгенофазовым анализом. Полученные монокристаллы резались на пластинки различной толщины (0.9–4.0 мм) и оптически полировались для соответствующих спектроскопических исследований.

Поликристаллы, в том числе и активированные, изготавливались в предварительно взвешенном платиновом тигле, в котором порциями сплавлялся оксид бора (ОСЧ 12-3). Тигель с расплавом охлаждался и повторно взвешивался. Карбонат лития (ОСЧ 19-2) добавлялся в сплавленный V_2O_3 в стехиометрическом соотношении при температуре 940 °С. После двухчасовой гомогенизации расплава, он небольшими порциями разливался на массивную полированную болванку из нержавеющей стали, на которой, вследствие несмачиваемости поверхности, кристаллизовался в виде сфер, размер которых зависел от количества вылитого расплава. После охлаждения из полученного продукта изготавливались образцы для экспериментальных исследований. Для получения легированного ТБЛ в расплав в контролируемом количестве вводился оксид тербия. Во всех случаях образцы получались в поликристаллическом состоянии, их фазовый состав контролировался рентгенофазовым анализом.

Известно [3, 13-15], что потенциально наиболее вероятным местонахождением примесных атомов при легировании Р.З.Э., являются позиции лития, хотя такое замещение существенно усложняется по причине несовпадения заряда и большего размера иона лантаноида, из-за чего оно возможно лишь в незначительных количествах. Компенсация же избыточного заряда иона Р.З.Э. осуществляется за счет вакансии бора в ближайшем окружении и вакансий лития на больших расстояниях. Исходя с вышесказанного, авторами [13-15] сделано допущение о возможности образования в структуре $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ активаторных центров двух типов: $\text{Ln}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{B}}$ и $\text{Ln}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}}$.

Как показано в [18], атомы бора в боратах лития координированы в виде треугольников BO_3 и тетраэдров, которые соединяются как друг с другом, так и с катионами металлов благодаря общему атому кислорода. Тогда, в зависимости от валентности оксида лантаноида и оксида бора, такие бораты могут видоизменяться от соединений с преобладающей ковалентной связью до боратов, которые своими свойствами соответствуют ионным соединениям, подобным боратам тяжелых редкоземельных металлов. Кроме того, известно [19], что в структуре ТБЛ присутствует полимерный, трехмерный ковалентный анионный каркас, который является достаточно жестким. Поскольку литий имеет ионный радиус 0,68 Å, это позволяет ему размещаться в пустотах этого каркаса, образуя цепи, навитые на ось 4_1 . Ближайшими к атомам лития являются пять атомов кислорода, которые образуют искаженные пятивершинники с расстояниями $\text{Li} - \text{O}$ от 1,906 до 2,611 Å, а ионный радиус тербия, согласно различным литературным данным, равен 0,96–1,20 Å, что позволяет ему более-менее свободно входить в каркас тетрабората лития.

Возбуждение спектров рентгенолюминесценции (РЛ) осуществлялись с помощью рентгеновской трубки с молибденовым антикатодом с энергией электронов 40 кэВ при токе 20 мА. Исследование спектров производилось с помощью автоматизированной установки на базе моно-

хроматора МДР-23. Інтенсивність люмінесценції реєструвалась методом счета фотонів фотоелектронним множителем ФЭУ-106 с последуюющей програмной обработкой.

Нами исследована концентрационная

зависимость рентгенолюмінесценции стеклообразного и поликристаллического тетрабората лития, активированного оксидом тербия, в пределах 0,00–0,05 мол. %. Полученные результаты для стеклообразного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ приведены на рис. 1.

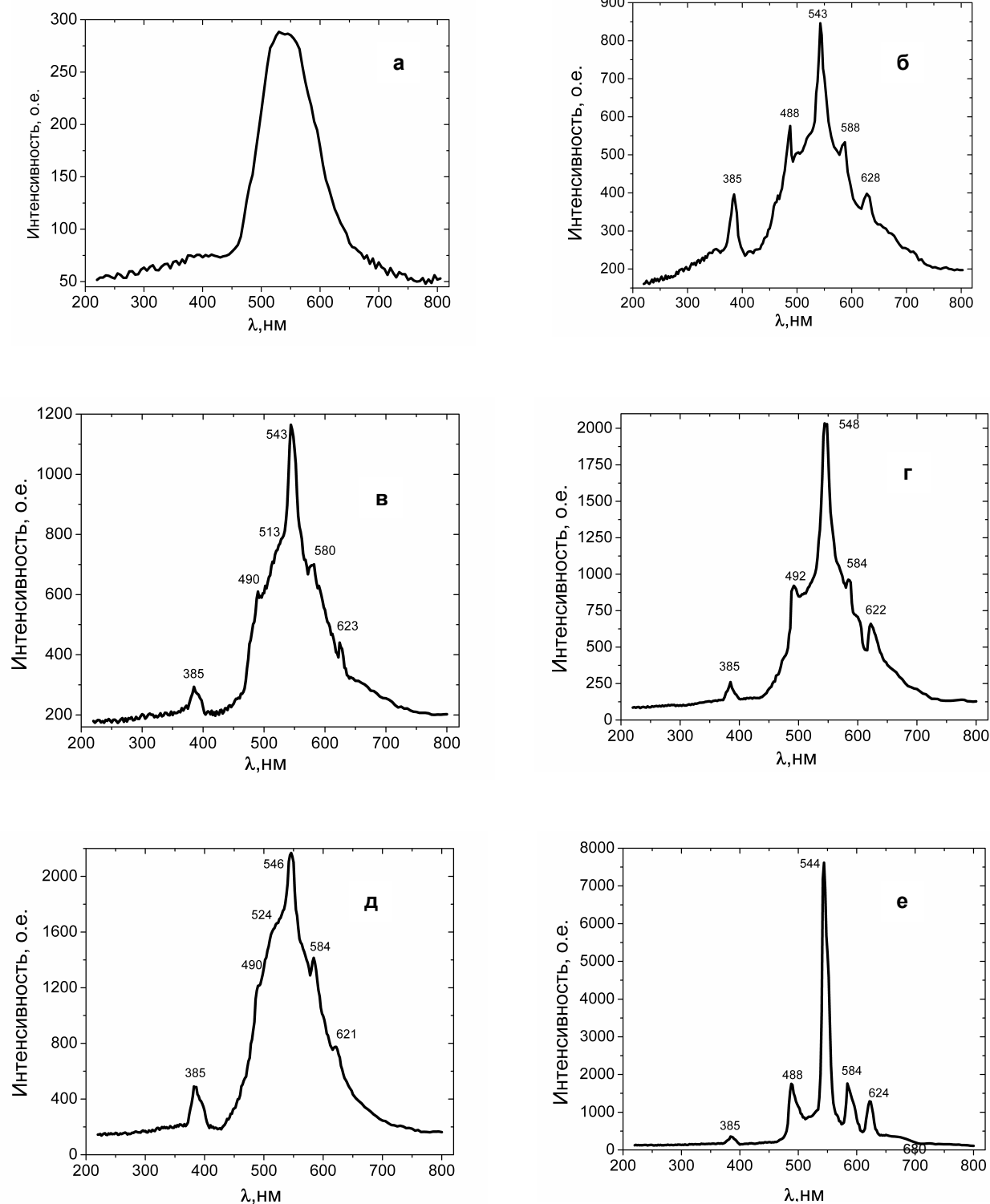


Рис. 1. Спектры РЛ стеклообразного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при различных концентрациях Tb_2O_3 :

а – 0,000 мол.%; **б** – 0,0005 мол.%; **в** – 0,001 мол.%; **г** – 0,005 мол.%; **д** – 0,01 мол.%; **е** – 0,05 мол.%.

Спектр РЛ стеклообразного неактивированного ТбЛ (рис. 1а) характеризуется широким сложным максимумом в области 450–650 нм и размытым максимумом в области 350–450 нм. С введением примеси ТбО₂ минимальной концентрации (рис. 1б) четко наблюдается максимум при 385 нм, а широкая полоса в области 450–650 нм проявляет сложную структуру с особенностями при 488, 543, 588 и 628 нм. При введении 0,001 мол. % ТбО₂ (рис. 1в), хотя структура спектра излучения практически не изменяется, но максимум интенсивности излучения при 385 нм уменьшается, а для полосы 540–550 нм – возрастает. Такая тенденция возрастания интенсивности излучения наблюдается до концентрации оксида тербия 0,05 мол. % (рис. 1е). В целом же интенсивность полосы в коротковолновой области спектра (385 нм) меняется немонотонно в пределах 0,0005–0,05 мол. % ТбО₂, достигая максимального значения для наибольших концентраций (рис. 1д,е). Для спектра РЛ с концентрацией 0,05 мол.% ТбО₂ (рис. 1е) кроме того наблюдаются четыре резко выраженные полосы высокой интенсивности при 488, 544, 584 и 624 нм.

Спектры РЛ, активированных оксидом тербия поликристаллов Li₂V₄O₇ приведены на рис. 2. Для сравнения на рис. 2а приведен также спектр РЛ монокристаллического ТбЛ. Для него характерен сравнительно узкий пик с максимумом при 316 нм, который проявляет сложную структуру с особенностями при 274, 328, 356, 375, 404, 450 и 500 нм. На рис. 2б приведена такая же энергетическая зависимость для нелегированного поликристаллического тетрабората лития, которая характеризуется широкой интенсивной полосой с максимумом при 322 нм и также проявляет сложную структуру с особенностями 356, 420, 450, 500 и 540 нм. При введении 0,001 мол. % оксида тербия (рис. 2в) в спектре РЛ фиксируются две группы максимумов в коротковолновой области спектра (250–450 нм) и пять максимумов при 456, 488, 544, 589 и 621 нм. При этом интенсивность максимума в области 320 нм резко уменьшается по сравнению с нелегированным поликри-

сталлическим ТбЛ (рис. 2б). При дальнейшем увеличении концентрации ТбО₂ в поликристаллической матрице (рис. 2г,д,е) структура спектра РЛ-излучения практически не изменяется, но интенсивности наблюдаемых полос в области 450–700 нм возрастают, в то время как интенсивность коротковолновой полосы излучения изменяется незначительно. Такая тенденция возрастания интенсивности излучения в интервале 450–700 нм наблюдается для концентрации оксида тербия 0,01 и 0,05 мол. % (рис. 2д,е). В спектрах РЛ для указанных концентраций интенсивность излучения максимальная, при этом четко наблюдаются пять полос с максимумами 342, 480, 543, 588 и 624 нм.

Для интерпретации спектров рентгенолюминесценции конкретных соединений требуется, прежде всего, определение природы центров свечения и особенностей их вхождения в соединение. С этой целью, выявленные в спектре люминесценции особенности следует соотнести с межуровневыми эмиссионными переходами.

Известно [21–23], что центрами свечения в соединениях, как правило, являются основные или примесные ионы, а также электронно-дырочные центры, свечение которых, в большинстве случаев, происходит без участия зоны проводимости. Поэтому схема энергетических уровней ионов редкоземельных элементов в кристаллическом поле является основой для идентификации спектров рентгенолюминесценции, а диаграммы их энергетических уровней являются исходными для анализа спектров люминесценции [21–24]. При этом, все вопросы, возникающие при изучении РЛ редкоземельных ионов в соединениях, как и других активирующих ионов, группируются вокруг трех основных направлений: а) физико-химические условия образования активированных соединений и структура активационных центров; б) энергетическая диаграмма активирующих ионов в соединениях; в) процессы, происходящие в возбужденном состоянии. Остановимся на некоторых вопросах, которые касаются поведения ионизированных центров активатора ТбО₂ и центров ионизированных атомов, из

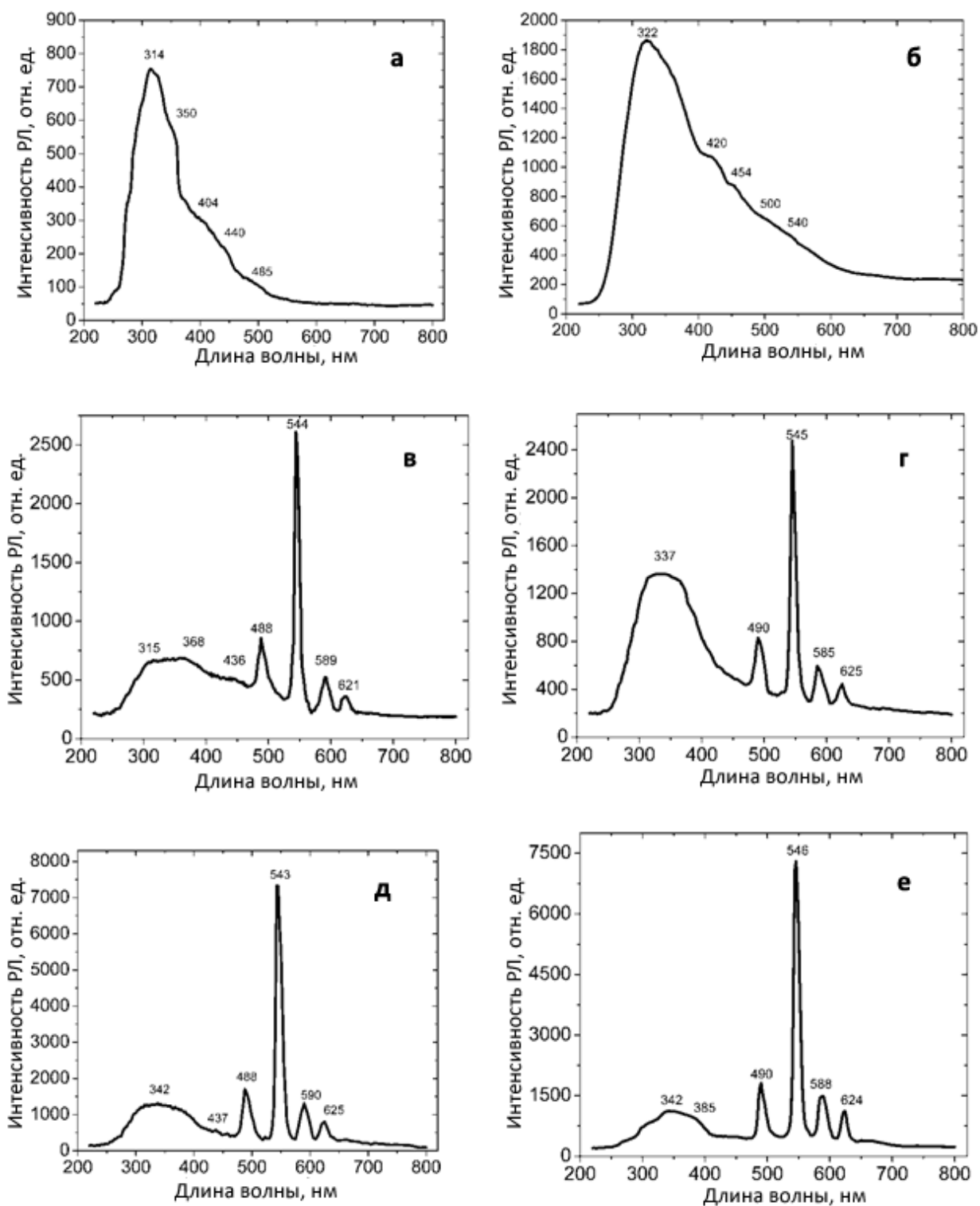


Рис. 2. Спектры РЛ поликристаллического $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при разных концентрациях TbO_2 : а – монокристалл (неактивированный); б – поликристалл (неактивированный); в – 0,001 мол.%; г – 0,005 мол.%; д – 0,01 мол.%; е – 0,05 мол.%.

которых состоит структурная матрица стеклообразного и поликристаллического $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Рассмотрим природу свечения, которое связано с наличием в стеклах и поликристаллах ТБЛ особых образований, име-

нуемых центрами люминесценции. Они являются доминирующими элементами излучения кристаллофосфоров, а спектры излучения зависят от рода активизирующей примеси и характера возбуждения. При возбуждении люминесценции

рентгеновским излучением нами зарегистрировалось лишь излучение Tb³⁺-центров, а также центров, характеризующих собственные дефекты структуры и центров ионизированных атомов, из которых состоит матрица вещества. При этом характер спектра определяется генетическими особенностями образцов и концентрацией редкоземельного элемента [22].

РЛ-спектр неактивированного стекла (рис. 1а), монокристалла и поликристалла ТБЛ (рис. 2а,б) характеризуется одной полосой излучения сложной структуры с максимумами в области 450-700 нм и 316-322 нм, соответственно. Можно полагать, что он обусловлен излучательными переходами между энергетическими уровнями возбужденных атомов (ионов) вещества и за счет люминесценции собственных дефектов структуры. Ширины РЛ-максимумов для стекла, монокристалла и поликристалла существенно отличаются. Для стекла и поликристалла этот максимум

значительно уширен, что вызвано наличием высокой концентрации дефектов в стеклообразной и поликристаллической фазе Li₂B₄O₇. На основании сравнения энергетического положения особенностей на зависимости I_{рл} = f(λ) со схемой уровней ионов химических элементов, входящих в состав тетрабората лития, и, учитывая значения их энергий ионизации Li (5,39 эВ), В (8,30 эВ) и О (13,61 эВ) [23, 25-27], можно предположить, что ионизированные под действием рентгеновского излучения (E = 40 кэВ) атомы указанных элементов являются центрами люминесценции, а люминесцентное излучение происходит за счет излучательных переходов между уровнями основных и возбужденных состояний, которые расщеплены под действием кристаллического поля. Типы таких электронных переходов для атомов и ионов лития, бора и кислорода со значениями их энергии приведены в таблице 1.

Таблица 1

Переходы между электронными состояниями ионов кислорода, бора и лития в спектрах РЛ активированного и неактивированного стеклообразного, монокристаллического и поликристаллического тетрабората лития

| Центр излучения | Максимум полосы РЛ (эксперимент) | | | Литературные данные [26, 27] |
|-----------------|----------------------------------|-------------|--|------------------------------|
| | Длина волны, нм | Энергия, эВ | Излучательный электронный переход | |
| O ⁺ | 530 | 2.34 | ¹ D ₂ → ³ P ₂ | 531 |
| O ⁺ | 545 | 2.28 | ² D ₁ → ³ P ₁ | 545 |
| B ⁺ | 345 | 3.59 | ¹ D ₂ → ¹ P ⁰ | 345 |
| B ⁺ | 270 | 4.59 | ³ S → ³ P ⁰ | 270 |
| B ⁺ | 324 | 3.82 | ³ P ⁰ → ³ D | 322 |
| B ⁺ | 375 | 3.30 | ¹ D → ¹ P ⁰ | 378 |
| B ⁺ | 400 | 3.10 | ¹ D → ¹ P ⁰ | 399 |
| B ⁺ | 500 | 2.48 | ¹ F ⁰ → ¹ D | 494 |
| B ⁺⁺ | 450 | 2.76 | $\begin{cases} \sup{2}F^0 \rightarrow \sup{2}D \\ \sup{2}G \rightarrow \sup{2}F_0 \end{cases}$ | 449 |
| Li | 391 | 3.17 | ² P → ² S | 398 |
| Li | 413 | 3.00 | ² D → ² P ⁰ | 413 |
| Li | 320 | 3.87 | $\begin{cases} \sup{2}P^0 \rightarrow \sup{2}S \\ \sup{3}P^0 \rightarrow \sup{3}D \end{cases}$ | 323 |
| Li | 420 | 2.95 | ² P ⁰ → ² S | 427 |
| Li | 460 | 2.69 | ² D → ² P ⁰ | 460 |
| Li ⁺ | 500 | 2.48 | ¹ S → ¹ P ⁰ | 503 |
| Li ⁺ | 540 | 2.29 | ³ P ⁰ → ³ S | 548 |

Интересной с нашей точки зрения является группа максимумов в области 350-650 нм, которая проявляется при активировании стекол и поликристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ оксидом тербия рис. 1в–е и рис. 2в–е.

Отметим, что для ионов группы редких земель, внутренние оптически активные 4f- и 5f-оболочки которых экранированы от действия окружающих ионов в кристалле внешними электронами s-, p- и d-оболочек, реализуется случай слабого кристаллического поля [22]. Тогда, в этом приближении при интерпретации спектров рентгенолюминесценции удобно исходить из термов свободного иона с учетом мультиплетной структуры, которая представляет собой ряд близко расположенных уровней, которые соответствуют разным значениям квантового числа полного момента \mathbf{J} . В этом случае характер спектра рентгенолюминесценции в различных кристаллических полях изменяется несущественно, а штарковские уровни группируются около значений, которые совпадают с положением уровней свободного иона. Такая люминесценция является спонтанной и характеризуется излучательными переходами из высших возбужденных состояний на нижний энергетический уровень. Этот тип люминесценции характерен для примесных центров в ионных материалах и обусловлен внутрицентровыми переходами в ионах редких земель.

Электронная конфигурация незамкнутой электронной оболочки иона Tb^{3+} – $4f^8$ [23]. В качестве основного мультиплета Tb^{3+} является терм 7F_J ($\mathbf{J} = 0, 1, \dots, 6$), который является обращенным, вследствие чего уровень основного состояния 7F_6 характеризуется максимальным значением $\mathbf{J}=6$. Спектр люминесценции ионов Tb^{3+} в стеклах, кристаллах и поликристаллах – один из наиболее сложных и наблюдается в видимой и близкой ультрафиолетовой областях спектра [22, 23]. Для стекол [24] и поликристаллов на основе тетрабората лития, активированных оксидом тербия рис. 1в–е и рис. 2в–е свечение рентгенолюминесценции эффективно возбуждается в спектральном интервале

350 – 650 нм, что соответствует возбуждению низкоэнергетических уровней иона Tb^{3+} . В таких спектрах обычно фиксируется четыре, реже пять групп линий 386, 488, 544, 584 и 625 нм, которые обусловлены переходами из возбужденных состояний 5D_3 и 5D_4 на спин-орбитальные уровни основного мультиплета 7F_J . Соответствующие линии экспериментально зафиксированы для стеклообразного и поликристаллического тетрабората лития, активированного 0,001 – 0,05 мол. % Tb (рис. 1 в–е) и (рис. 2в–е) Это линии излучения Tb^{3+} , которые соответствуют переходам на уровни основного мультиплета 7F_J : $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ в области 380 нм, $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ в области 480 нм, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ в области 550 нм и $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ в области 580 нм. Линии при 620 и 680 нм могут быть обусловлены излучательными переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ ионов Tb^{3+} , соответственно. Типы таких электронных переходов для ионов Tb^{3+} в стеклообразной и поликристаллической матрицах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, с указанием длин волн и соответствующих им значений энергии, приведены в таблице 2.

Спектры РЛ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{TbO}_2$ в области 360-650 нм обусловлены, в основном, переходами между состояниями f- и d-конфигураций, а наличие значительного числа групп линий обусловлено их мультиплетным расщеплением. Несущественное смещение энергетического положения излучательных максимумов РЛ для активированных стекол и поликристаллов ТБЛ вызвано действием нерегулярных кристаллических полей матрицы.

В свою очередь, интенсивные полосы люминесцентного излучения в области 250–700 нм для неактивированных стекла, монокристалла и поликристалла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (рис. 1а и рис. 2а,б) связаны с переходами на состояния мультиплетного расщепления основных энергетических термов бора, кислорода, лития и их ионов в кристаллическом поле матрицы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [12, 25-27]. Относительно излучательных линий кислорода представляют интерес переходы между термами 1S_0 , 1D_2 и 3P_J , которые относятся к одной и той же электронной конфигурации $2s^2 2p^4$. Наиболее

**Переходы между электронными состояниями иона Tb³⁺
в спектрах РЛ активированного стеклообразного и поликристаллического тетрабората лития**

| Центр излучения | Максимум полосы РЛ (эксперимент) | | | Литературные данные [21-25] |
|------------------|----------------------------------|-------------|--|-----------------------------|
| | Длина волны, нм | Энергия, эВ | Излучательный электронный переход | |
| Tb ³⁺ | 386 | 3,21 | ⁵ D ₃ → ⁷ F ₆ | 383 387 389 |
| Tb ³⁺ | 488 | 2,54 | ⁵ D ₃ → ⁷ F ₀ | 482 484 486 492 |
| Tb ³⁺ | 544 | 2,27 | ⁵ D ₄ → ⁷ F ₆ ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ | 540 544 546 547 |
| Tb ³⁺ | 584 | 2,12 | ⁵ D ₄ → ⁷ F ₄ | 583 588 |
| Tb ³⁺ | 624 | 1,99 | ⁵ D ₄ → ⁷ F ₂ ⁵ D ₄ → ⁷ F ₃ | 620 |
| Tb ³⁺ | 680 | 1,82 | ⁵ D ₄ → ⁷ F ₀ | 680 |

характерные линии излучения соответствуют переходам $2s^2 2p^4 \ ^1D_2 \rightarrow 2s^2 2p^4 \ ^3P_2$ и $2s^2 2p^4 \ ^1D_2 \rightarrow 2s^2 2p^4 \ ^3P_1$ в области 564 нм. В форму этой полосы существенный вклад дает и люминесцентное излучение ионизированного атома бора. Суперпозицией же этих люминесцентных переходов и обусловлены РЛ-полосы в области 250–700 нм.

Выводы

При интерпретации спектров рентгенолюминесценции неактивированных и активированных TbO₂ стекол, моно- и поликристаллов тетрабората лития удобно исходить из термов свободных ионов Li⁺, Li²⁺, B⁺, B²⁺, O⁺ и Tb³⁺ с учетом мультиплетной структуры, которая является рядом близко расположенных уровней, с раз-

ными значениями квантового числа полного момента. В этом случае, РЛ является спонтанной и характерна для основных и примесных центров вещества и центров ионизированного Tb³⁺ в ионных материалах и обусловлена внутрицентровыми переходами как между энергетическими уровнями ионов вещества, так и редкоземельного элемента. Установлено, что для стеклообразного и поликристаллического ТБЛ линии излучения Tb³⁺ эффективно возбуждаются в полосе 350–650 нм, что связано с переходами электронов из возбужденных ⁵D₃- и ⁵D₄- уровней на спин-орбитальные уровни основного мультиплетта ⁷F_J, а для монокристаллического и поликристаллического тетрабората лития линии излучения лития и бора эффективно возбуждаются в полосе 250–700 нм.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. McKeewer S.W.S., Moscovitch M., Townsend P.D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses.

England, Ashford: Nuclear Technology Publishing, 1995. – 214 p.

2. Гиматова Т.И., Кеprim – Маркус И.Б., Лукьянова Г.П. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск: Наука, 1985. – 41 с.
3. Функциональные материалы для науки и техники / Под ред. В.П. Семиноженко, Б.В. Гринев, Е.Ф. Долженкова, М.Ф. Дубовик, Т.И. Коршикова, А.В. Толмачев, А.Н. Шеховцов. Монокристаллы щелочных и редкоземельных боратов – новый класс перспективных сцинтиляционных материалов: Харьков «Институт монокристаллов», 2001. – С. 48 – 75.
4. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Laguta V., Chuiko O. Spectroscopy of Cu- and Ag-doped single crystal and glassy lithium tetraborate: luminescence, optical absorption and ESR study // Functional materials. – 2005. V.12. N.2. P. 313–317.
5. Hunda B.M., Hunda T.V., Puga P.P., Solomon A.M., Holovey V.M., Puga G.D. Concentration and Temperature dependence of luminescence for the copper-doped lithium tetraborate single crystals // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 1999. – V.1. – N 4. – P. 49–56.
6. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Chuiko O. Luminescence characteristics of Cu- and Eu- doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Radiation Measurements. – 2004. – N 38. – P. 567–570.
7. Holovey V., Lyamayev V., Birov M., Puga P., Solomon A. Dopant concentration dependence of thermostimulated luminescence in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ single crystals // Functional Materials. 2005. V 12. N 2. P. 318–322.
8. Головей В.М., Лямаев В.И., Соломон А.М., Биров Н.Н., Пуга П.П., Маслюк В.Т. Люминесцентные свойства стеклообразных и закристаллизованных образцов составов $(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x \text{ мол.}\% \text{B}_2\text{O}_3)_{0.999}(\text{CuO})_{0.001}$ при $x = 0-16.67$ // Неорганические материалы / 24/11/2006. – Т. 42, – N 11. – С. 1384-1392.
9. Holovey V.M., Sidey V.I., Lyamayev V.I., Puga P.P. Influence of reducing annealing on the luminescent properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ crystals // J. Lumin. - 2007. - Vol. 126, № 2. - P. 408-412.
10. Гунда Б.М, Пуга П.П., Соломон А.М., Головей В.М. Енергетичне положення локальних рівнів прилипання та температурна залежність рентгенолюмінесценції легованих міддю монокристалів літію тетраборату // Український Фізичний Журнал. – 2000. Т.45. – N 3. – С. 337-341.
11. Hunda B.M., Puga P.P., Solomon A.M., Holovey V.M. Thermostimulated luminescence and the temperature dependence of X-ray luminescence of the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals // Semiconductor physics, Quantum electronics and optoelectronics. 2000. – V.3, N2. – P. 227-232.
12. Popovych K.P., Puga P.P., Maslyuk V.T., Krasylynec V.M., Holovey V.M., Puga G.D., X-Ray Luminescence of Crystalized Silver, Copper and Manganese – Dopped Lithium Tetraborate // Acta Physica Polonica A. – 2010. V. 117. P. 174-176.
13. Rzycki B.M. Morato S.P. Luminescence studies of rare earth doped lithium tetraborate // Nuclear Instruments and Methods. – 1980. – V.175. – P. 62-64.
14. Baumer V.N., Grin L.A. Dolzhenkova E.F. Dubovik M.F., Tolmachev A.V. Thermostimulated luminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ crystals // Func. Mater. – 1999. – V. 6. – N. 1. – P. 154–156.
15. Grinyov B.V., Grin' L.A., Dolzhenkova E.F. Dobrotvorskaya M.V. Investigation of luminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ in glassy and polycrystalline states // Proc. SPIE. - 1998. - Vol. 3424. - P. 131-134.
16. Головей В.М., Лямаев В.М., Соломон А.М. Биров Н.Н., Пуга П.П., Маслюк В.Т. Люминесцентные свойства стеклообразных и закристаллизованных образцов составов $(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.999}(\text{MnO}_2)_{0.001}$ ($x = 0-16.67$ мол.%) // Неорган. Материалы. 2008. – Т. 44. – №7. – С. 841–845.
17. Арестьев П.А., Ковба Л.М. Багдасаров Х.С. Соединения редкоземельных

- элементов с оксидами элементов I-III группы М.: Наука, 1983. – 280 с.
18. Leonyuk N.I. Structural aspects in crystal growth of anhydrous borates // *J. Cryst. Growth.* – 1997. – Vol. 174. – P. 301-307.
 19. Krogh-Moe J. The crystal structure of lithium diborate $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst.* – 1962. – Vol. 15. – P. 190-193.
 20. Бурак Я.В., Довгый Л.О., Китык И.Б. Зонная структура и особенности химических связей в кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *ФТТ.* – 1989. Т. 31. – №9. – С. 275.
 21. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. – 327 с.
 22. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. К.: Наукова думка, 1978. 296 с.
 23. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М.: Изд. технико – теоретической литературы, 1953. – 456 с.
 24. Пуга П.П., Пуга Г.Д., Попович К.П., Кельман В.А., Красилицец В.Н., Турок И.И., Примак Н.В., Данилюк П.С. Поглощение и рентгенолюминесценция стеклообразного тетрабората лития, активированного оксидом тербия // *ФХС*, 2012. – Т.38. – №2. – С. 209.
 25. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., Москва – Ленинград, 1963. – 640 с.
 26. Ralchenko Yu., Kramida A.E. Rider J. Nist Atomic Spectra Database (version 3.1.5), 2009.
 27. Ralchenko Yu., Kramida A.E. Rider J. Nist Atomic Spectra Database (version 3.1.5), 2010.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2012

P.P. Puga¹, K.P. Popovich¹, P.S. Danilyuk², V.N. Krasilinet¹,
G.D. Puga², I.I. Turok¹, V.Yu. Loya¹

¹Institute of Electron Physics, Ukrainian National Academy of Sciences, 21Universitetska Str. 88017, Uzhhorod, Ukraine

²Uzhhorod National University, 54 Voloshyn Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

e-mail: Pavlo.puga@gmail.com

X-RAY EXCITED LUMINESCENCE AND Tb^{3+} ION ENERGY LEVELS IN GLASSY AND POLYCRYSTALLINE TbO_2 -ACTIVATED LITHIUM TETRABORATE

Compositional dependence of X-ray excited luminescence of glassy and polycrystalline TbO_2 -activated lithium tetraborate is studied. The treatment of the spectra is shown to be well described using the terms of free activator ions and the matrix ions. For the activated glassy and polycrystalline lithium tetraborate, Tb^{3+} emission bands are shown to be effectively excited in the 350–650 nm range related mostly to electron transitions from the excited 5D3 and 5D4 levels to the spin-orbit split levels of the main 7FJ multiplet. For single crystalline, polycrystalline, and glassy non-activated lithium tetraborate, in the 274–550 nm and 300–700 nm spectral ranges, respectively, boron and lithium emission bands are effectively excited.

Key words: x-ray, glassy and polycrystalline lithium tetraborate, the spin-orbit splitting, multiplet.

П.П. Пуга¹, К.П. Попович¹, П.С. Данилюк², В.Н. Красилиця¹,
Г.Д. Пуга², И.И. Турок¹, В.Ю. Лоя¹

¹Інститут електронної фізики Національної академії наук України
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна

²Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна
e-mail: Pavlo.puga@gmail.com

РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НА ІОНАХ ТЬ³⁺ У СКЛОПОДІБНОМУ ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНОМУ ТЕТРАБОРАТІ ЛІТІЮ, АКТИВОВАНОМУ ТЬО₂

Вивчено концентраційну залежність рентгенолюмінесценції склоподібного та полікристалічного тетраборату літію, активованого ТьО₂. Показано, що при інтерпретації таких спектрів зручно виходити із термів вільних іонів активатора та іонів атомів основної матриці. Встановлено, що для активованих склоподібного та полікристалічного тетраборату літію лінії випромінювання Ть³⁺ ефективно збуджуються в смузі 350-650 нм. Ці лінії обумовлені переважно переходами електронів із збуджених ⁵D₃ і ⁵D₄ – рівнів на рівні спін-орбітального розщеплення основного мультиплету ⁷F_J. Для монокристалічного, полікристалічного та склоподібного неактивованого тетраборату літію у спектральних областях 274-550 і 300-700 нм, відповідно, ефективно збуджуються лінії випромінювання бору та літію.

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, склоподібний і полікристалічний тетраборат літію, спін-орбітальне розщеплення, мультиплет.