

УДК 535.34; 535.37; 546.273; 546.57; 546.71.

## **ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ТА ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ І СКЛА ТЕТРАБОРАТУ ЛІТІЯ, ЛЕГОВАНОГО ІОНАМИ СРІБЛА ТА МАНГАНУ**

**М.В. Ігнатович**

*Інститут поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164*

*Методами стаціонарної та кінетичної фотолюмінесценції (ФЛ) та оптичного поглинання (ОП) виконано порівняльне дослідження монокристалічних та склоподібних зразків тетраборату літію (ТБЛ), легованого іонами срібла та мангану. Показано, що в монокристалічних зразках ТБЛ: Мп присутні і є люмінесцентними центрами тільки  $Mn^{2+}$  іони одного типу, в той час як в ТБЛ: Мп склі виявлена одночасна присутність  $Mn^{2+}$  іонів та люмінесцентно неактивних  $Mn^{3+}$  іонів.*

*Спектри ФЛ та ОП монокристалічного ТБЛ: Аг зумовлені  $Ag^{1+}$  іонами одного типу, в той час як в склі зареєстровані, принаймні, два структурно-нееквівалентні типи  $Ag^{1+}$  іонів.*

### **Вступ**

Тетраборат літію  $Li_2B_4O_7$  (ТБЛ), легований перехідними та рідкоземельними металами є багатофункціональним матеріалом – перспективним люмінофором, рентгенолюмінофором, сцинтилятором, а також широко вживається як тканиноеквівалентний термолюмінесцентний (ТЛ) дозиметричний матеріал [1,2]. Легований ТБЛ виявляє виняткову радіаційну стабільність та лінійну залежність термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) у широкому інтервалі доз і енергій, а тому відоме дуже успішне його використання як для дозиметрії довкілля та високих доз, так і персональної та клінічної [3].

В той же час залишається актуальним розробка нових тетраборатних матеріалів, що вимагає фундаментальних досліджень стану легуючих домішок та тетраборатної матриці, які визначають люмінесцентні, тобто експлуатаційні характеристики цих матеріалів.

Впродовж останніх років ми систематично вивчали методами фотолюмінесценції (ФЛ), радіолюмінесценції (РЛ), термостимульованої люмінесценції (ТСЛ), оптичного поглинання (ОП), та ЕПР монокристали та скло ТБЛ, легованих іонами міді та Європію [4, 6]. В цих роботах нами був запропонований підхід порівняльного дослідження зразків легованих монокристалів та скла, отриманих в одному технологічному циклі, що забезпечував цілковиту тотожність хімічного складу зразків і дозволяв коректно виявити вплив структурної модифікації матриці. Згідно одержаних даних, спектральні характеристики вищезгаданих матеріалів визначаються зарядовим станом і локальною симетрією легуючої домішки, які значною мірою залежать від структурної модифікації матриці.

Так було виявлено, що випромінювальні та кінетичні характеристики фотолюмінесценції зразків ТБЛ:Cu та ТБЛ:Eu суттєво змінюються при переході монокристал – скло, що викликано зміною зарядового стану легуючої домішки  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$  та  $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$  [4, 5].

Дана робота є логічним продовженням попередніх і містить порівняльне вивчення методами фотолюмінесценції та оптичного поглинання монокристалів і скла тетраборату літію, легованого іонами срібла та мангану.

Мотивацією для вибору Mn та Ag як легуючих домішок є відомості про ефективні фотолюмінесцентні властивості цих іонів в інших твердотільних матрицях, які наведені в монографії [1] та розглянуті в огляді [7], але вкрай мало вивчені в ТБЛ зразках.

### **Матеріали та методики дослідження**

Вихідний легований ТБЛ синтезували сплавленням попередньо зневоднених оксиду бора  $B_2O_3$ , карбонату літію  $Li_2CO_3$  і діоксиду мангану  $MnO_2$  або нітрату срібла  $AgNO_3$  в платинових тиглях на повітрі. Монокристали ТБЛ:Ag ТБЛ:Mn вирощували за методом Чохральського в атмосфері повітря в напрямку [100]. Для одержання склоподібного легованого ТБЛ тотожного з монокристалом складу відповідні вирощені монокристали розрізали навпіл вздовж осі росту, після чого одну половину розплавляли, і розплав охолоджували в режимі гартування. Зразки для подальших спектральних досліджень виготовляли з верхньої частини монокристалів, що не містила газових та твердофазових включень. Вони мали вигляд плоскопаралельних пластин з полірованою поверхнею розмірами  $10 \times 5 \times 1$  мм.

Сpektри стаціонарної фотолюмінесценції вимірювали за допомогою спектрометрів Hitachi F-4500 та Perkin-Elmer LS50B. Збудження ФЛ здійснювали ксеновою лампою або Nd-YAG лазером (266 нм). Сpektри оптичного поглинання знімали на спектрофотометрі JASCO V-550 UV-VIS. Всі спектральні вимірювання виконані при кімнатній температурі.

### **Експериментальні результати та обговорення**

#### **Зразки ТБЛ : Ag**

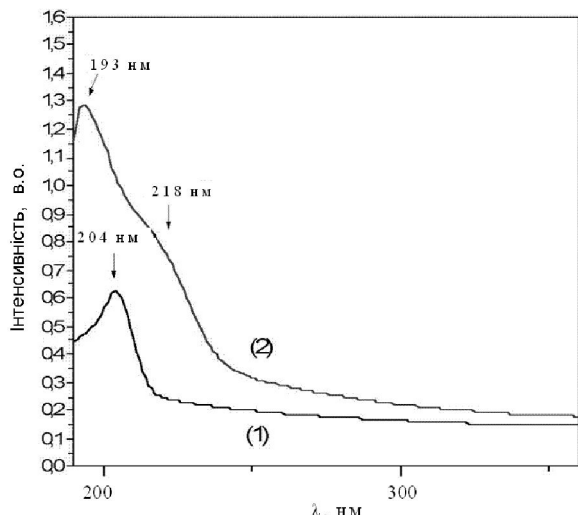
Слід сказати, що на відміну від добре досліджених спектрів ФЛ  $Cu^+$  спектроскопія аналогічного  $d^{10} Ag^+$  вкрай мало вивчена. Нам відома єдина, опублікована робота, присвячена ЛТБ: Ag монокристалу, в якій приведено експериментальні спектри пропускання, збудження та випромінювання без будь-якого подальшого їх обговорення [8]. Цікаво зазначити, що дані експериментальних спектрів ОП та ФЛ вказаної публікації добре узгоджуються з отриманими нами для ТБЛ: Ag монокристала.

На рис. 1 подано спектри оптичного поглинання монокристалічного (спектр 1) та склоподібного (спектр 2) зразків ТБЛ: Ag. Приведені спектри відрізняються: в спектрі ОП ТБЛ: Ag монокристала присутня одна смуга при 204 нм, в той час як спектр ТБЛ: Ag скла містить дві смуги при 193 нм та 218 нм та є загалом уширеним та батохромно зсунутим в порівнянні зі спектром монокристала. Рис. 2 відображає порівняння спектрів стаціонарної фотолюмінесценції (збудження та випромінювання) ТБЛ: Ag монокристалів та скла. Спостерігається значне розширення та батохромний зсув в спектрах ФЛ, як збудження, так і випромінювання, для ТБЛ: Ag скла. Спектр збудження в цьому випадку знаходиться в інтервалі 200 – 240 нм, а випромінювання – в межах 260 – 380 нм з максимумами при 310 – 340 нм, що може свідчити про присутність в зразках нееквівалентних  $Ag^+$  іонів. Це припущення незалежно узгоджується з отриманими даними кінетики загасання ФЛ для ТБЛ: Ag скла. Так, час життя збудженого стану, зареєстрований на довжині хвилі ФЛ 300 нм, має значення  $\tau = 13,026$  мкс; в той час, як значення  $\tau$  на довжині хвилі 380 нм є рівним 21,968 мкс.

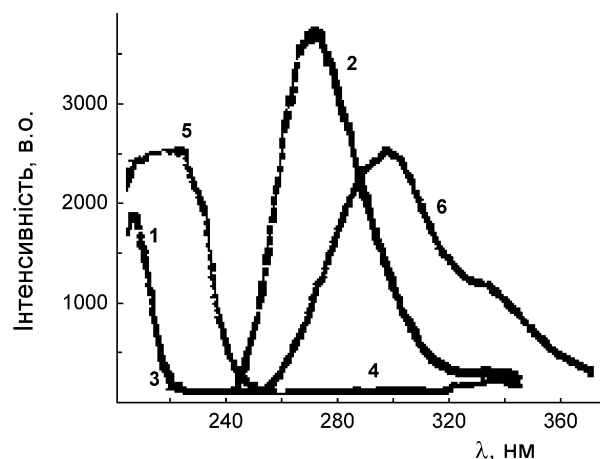
В спектрі фотолюмінесценції ТБЛ: Ag монокристала (рис. 3) присутня моносмуга випромінювання при 272 нм, інтенсивність якої залежить від довжини хвилі збудження

(в межах спектру збудження 203 – 215 нм), однак енергетичне положення її та форма залишаються незмінними.

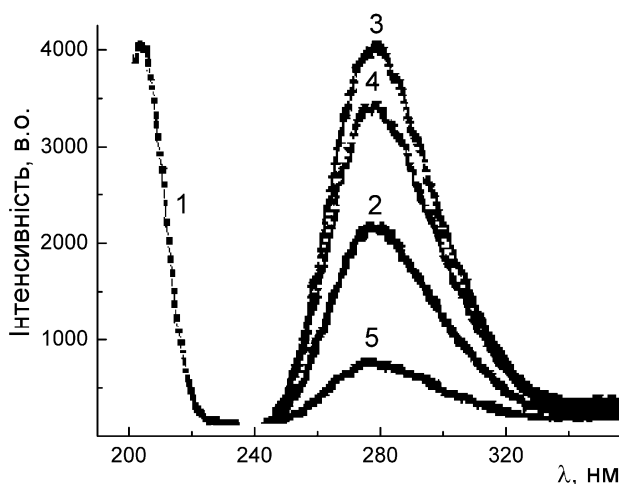
Така характеристика спектру ФЛ спостерігається при наявності центрів люмінесценції одного типу. Найбільш ймовірно, що вказана люмінесценція зумовлена  $4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$  переходом в  $Ag^+$  іонах одного типу (рис. 3).



**Рис. 1.** Оптичні спектри поглинання ТБЛ : Ag – (1) монокристала та (2) скла.



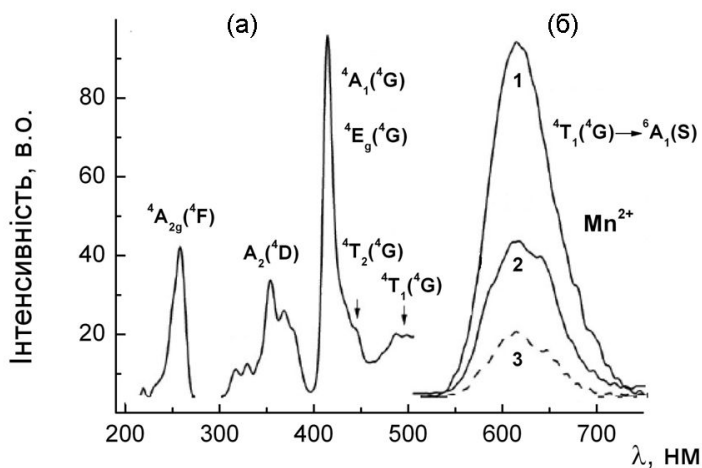
**Рис. 2.** Спектри ФЛ ТБЛ:Ag: порівняння монокристалічних і склоподібних зразків: 1 і 2 – спектри збудження і емісії монокристалу; 3 і 4 – спектри збудження і емісії нелегованого монокристалу; 5 і 6 – спектри збудження і емісії скла.



**Рис. 3.** Залежність емісійного спектру ФЛ монокристалу ТБЛ :Ag від довжини хвилі збудження: 1 – спектр збудження емісійної смуги при 270 нм; 2-5 – емісійні спектри при збудженні: 2 – 203 нм, 3 – 206 нм; 4 – 210 нм; 5 – 215 нм.

### Зразки ТБЛ:Mn

Як уже зазначалося, манган широко вживається як легуюча домішка в класичних люмінофорах, в яких іони мангану можуть знаходитися в різних зарядових станах, зокрема, як  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ),  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ),  $Mn^{5+}$  ( $3d^3$ ). Більшості з них властиві характеристичні спектри ОП та ФЛ, які є підставою для ідентифікації зарядового стану іона Mn. На рис. 4 приведено типовий спектр збудження і емісії ФЛ монокристалу ТБЛ:Mn. Згідно літературних даних [1], спостережувані на ньому смуги слід віднести до спектрів збудження і емісії іонів  $Mn^{2+}$ . На спектрі збудження виявлено смуги різної інтенсивності і ширини у межах 200 – 550 нм (рис. 4, а).



**Рис. 4.** Спектри ФЛ монокристалу ТБЛ:Мп: залежність від довжини хвилі збудження. *а* – спектр збудження, що відповідає випромінюванню при 608 нм; *б* (1 – 3) – емісійні спектри, збуджені при 408, 250 і 480 нм відповідно.

Виходячи з [1] та враховуючи діаграму Tanabe-Sugano для іона  $Mn^{2+}$  (електронна конфігурація  $3d^5$ ), наявність цих смуг у спектрі збудження монокристалу ТБЛ:Мп пов'язана з метал-центрованими переходами, як це показано на рис. 4, *а*. Спектр емісії складається з єдиної смуги в оранжевій частині спектру, максимум якої знаходиться в біля 608 нм (рис. 4, *б*). Спектральне положення цього максимуму може дати інформацію про симетрію позиції іона  $Mn^{2+}$ .

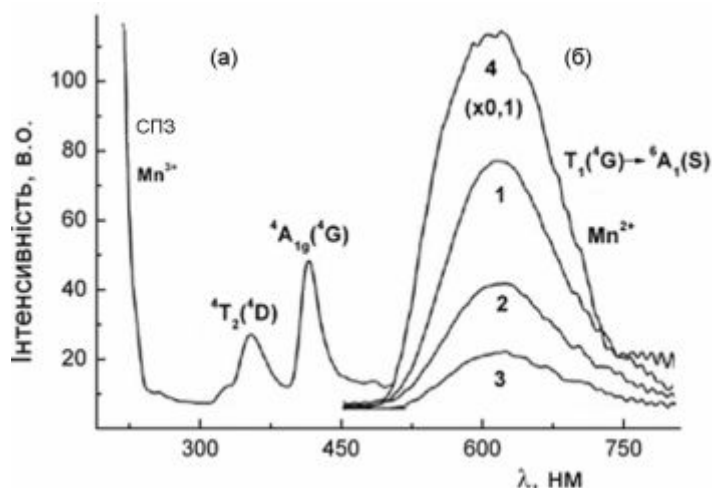
Найбільш ранньою і найбільш простою є концепція „координаційного числа”, згідно якої тетраедрично координований іон  $Mn^{2+}$  випромінює в жовто-зеленій області (смуга біля 500 нм), тоді як октаедрично координований люмінесцює в оранжевій області спектру біля 600 нм. Пізніше було показано, що на спектральне положення смуги люмінесцентного випромінювання іонів  $Mn^{2+}$  впливає не лише координаційне число, але і інші фактори. G. Blasse [1] звертає увагу на те, що зростання кристалічного поля (і при збереженні симетрії  $T_d$ ) викликає зсув емісії в довгохвильову область, так що її смуга може знаходитись і в оранжевій частині спектру. Є також дані, що іони  $Mn^{2+}$  у природних мінералах в одній і тій же координації  $T_d$  можуть випромінювати в зеленій області спектру (біля 500 нм), якщо вони мають випромінювальний рівень  $4T_{2g}(4G)$ . В той час, як оранжева фотолюмінесценція (в області 600 нм) спостерігається тоді, коли випромінювальним є рівень  $4T_{1g}(4G)$ .

Отже випромінювання при 600 нм, яке ми спостерігаємо, може бути зумовлено  $Mn^{2+}$  іоном в тетраедричній координації  $T_d$  (якщо йде заміщення  $Li^+$  іона), або  $Mn^{2+}$  іоном в октаедричній координації  $O_h$ , якщо іони  $Mn^{2+}$  знаходяться в міжвузлових позиціях.

Згідно приведених на рис. 4, *б* експериментальних результатів положення і форма смуги емісії іона  $Mn^{2+}$  не залежать від довжини хвилі збудження, (хоча її інтенсивність є різною). Це свідчить про наявність лише одного типу центрів люмінесценції  $Mn^{2+}$ , якому відповідає спостережувана смуга емісії.

На рис. 5 приведено аналогічні результати стосовно зразків ТБЛ:Мп скла. Видно, що має місце виразне розширення смуги емісії, так само, як і індивідуальних переходів в спектрі збудження, в порівнянні з тими, що спостерігались для ТБЛ:Мп монокристалу. Однак найбільш суттєва відмінність полягає в появі дуже інтенсивної смуги (хвоста) в діапазоні 200÷250 нм в спектрі збудження. Вона має всі ознаки смуги з переносом заряду (СПЗ). Збудження у цій області (205 нм) призводить до зростання інтенсивності випромінювання майже в чотири рази.

Варто зазначити різницю в забарвленні досліджуваних зразків ТБЛ:Мп: монокристали – прозорі та безкольорові, а склоподібні – пурпурно-фіолетові. Останній колір спостерігали автори [7, 9] для манганвмісного фосфатного скла, в якому крім іонів  $Mn^{2+}$  були також присутні іони  $Mn^{3+}$ .



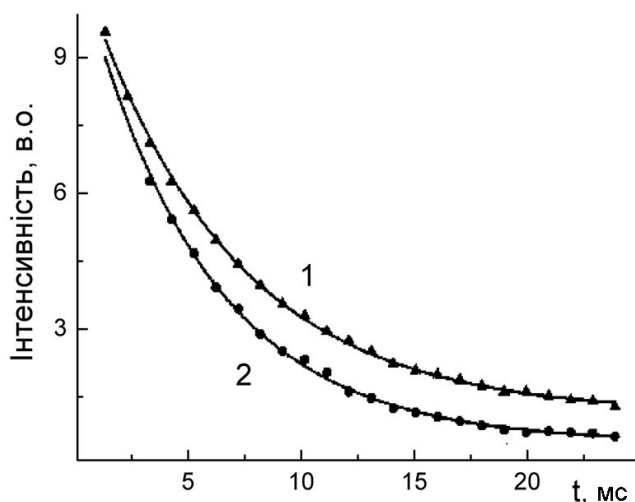
**Рис. 5.** Спектри ФЛ склоподібного ТБЛ : Мп: залежність від довжини хвилі збудження.

*а* – спектр збудження, що відповідає випромінюванню при 608 нм; *б* (1 – 4) – емісійні спектри, спричинені збудженням при 412, 351, 480 і 205 нм відповідно.

Порівняння результатів наших спостережень щодо спектрів збудження та випромінювання ТБЛ: Мп скла (рис. 5) і аналогічних даних авторів [7] вказує на їх виразну подібність. Автори [7] звертають увагу, що іони  $Mn^{3+}$  спостерігаються в спектрах ОП і збудження ФЛ, тоді як спектр випромінювання виявляє присутність лише іонів  $Mn^{2+}$ .

Якщо вважати, що для скла ТБЛ:Мп ми маємо справу з аналогічним випадком, то різке (майже у чотири рази) збільшення інтенсивності смуги випромінювання при  $\sim 600$  нм внаслідок збудження при 205 нм (смуга з перенесенням заряду) можна пояснити як наслідок перенесення енергії із СПЗ іона  $Mn^{3+}$  на випромінювальний рівень іона  $Mn^{2+}$ .

Криві загасання ФЛ зразків ТБЛ:Мп подано на рис. 6. Моноекспоненціальний характер кривих загасання свідчить про присутність випромінювальних центрів одного типу як для зразків монокристала ТБЛ:Мп, так і скла. Розраховані значення життя збудженого стану  $\tau$  виявились практично однаковими ( $\tau = 5,6$  мс та  $\tau = 6,5$  мс для ТБЛ : Мп монокристала та скла відповідно) і знаходились у діапазоні мілісекунд, що підтверджує заборонений характер переходів, характерний для іона  $Mn^{2+}$ . Отже, приведені кінетичні параметри ТБЛ : Мп зразків є незалежним підтвердженням того, що і у випадку ТБЛ:Мп скла випромінювальними центрами є тільки іони  $Mn^{2+}$ , в той час як виявлені в цих зразках  $Mn^{3+}$  іони є люмінесцентно-неактивними.



**Рис. 6.** Криві загасання Фл зразків ТБЛ : Мп: 1 – монокристал (емісія при 608 нм, час загасання  $\tau = 5,6$  мс); 2 – скло (емісія при 612 нм, час загасання  $\tau = 6,5$  мс).

## Висновки

1. Методами стаціонарної та кінетичної фотолюмінесценції та оптичного поглинання (ОП) виконано порівняльне дослідження монокристалічних та склоподібних зразків тетраборату літія, легованого іонами срібла та мангану. На підставі спектрів ФЛ та ОП монокристалічного ТБЛ : Ag зроблено висновок, що спектри поглинання та ФЛ

ТБЛ : Ag монокристала зумовлені  $4d^9 5s \leftrightarrow 4d^{10}$  переходами в  $Ag^+$  іонах одного типу. Спектральні характеристики поглинання та ФЛ ТБЛ : Ag скла свідчать про присудність, принаймні, двох структурно-нееквівалентних типів  $Ag^{1+}$  іонів.

2. Аналіз спектрів стаціонарної ФЛ (збудження та емісії), а також кінетичні характеристики спектрів (криві загасання та час життя збудженого стану  $\tau$ ) свідчать, що в монокристалічних зразках ТБЛ: Mn присутні і є люмінесцентними центрами тільки  $Mn^{2+}$  іони одного типу, в той час як в ТБЛ: Mn склі виявлена одночасна присутність  $Mn^{2+}$  іонів та люмінесцентно неактивних  $Mn^{3+}$  іонів.

*Дане дослідження є частиною проекту в рамках Договору про наукове співробітництво між НАН України та АН Угорщини. Автор висловлює подяку В. Головею, Т. Vidoczy, Р. Baranjai за участь в експерименті та обговоренні результатів.*

## Література

1. Blasse G., Grabmaier B.C., Luminescent Materials. – Berlin: Springer, 1994 – 270 с.
2. Гринев Б.В., Дубовик Н.Ф., Толмачев А.В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. – Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – 250 с.
3. Prokic M. Lithium Borate Solid TL Detectors // Radiat. Meas. – 2001. – V. 33. – P. 393 – 396.
4. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., et al. UV and electron radiation-induced luminescence of Cu- and Eu-doped lithium tetraborates // Radiat. Phys. Chem. – 2003. – V. 67. – P. 587 – 591.
5. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., et al. Luminescence characteristics of Cu and Eu-doped  $Li_2B_4O_7$  // Radiat. Meas. – 2004. – V. 38. – P. 567 – 570.
6. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., et al. Spectroscopy of Cu- and Ag-doped Single Crystal and Glassy Lithium Tetraborate: Luminescence, Optical Absorption and ESR Study // Functional Materials. – 2005. – V. 12. – P. 313 – 316.
7. Reinsfeld R., Kisilev A., and Jorgensen C.K., Luminescence of manganese(II) in 24 phosphate glasses // Chem. Phys. Letters. – 1984. – V. 111. – P. 19 – 24.
8. Ishii M., Kuwano Y., Asaba S., et al., Luminescence of doped lithium tetraborate single crystals and glass // Radiat. Meas. – 2004. – V. 38. – P. 571 – 574.
9. Machado I.E.C., Prado L., Gomes L. et al. Optical properties of manganese in barium phosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – V. 348. – P. 113 – 117.

## PHOTOLUMINESCENCE AND OPTICAL ABSORPTION OF SINGLE CRYSTAL AND GLASSY LITHIUM TETRABORATE DOPED WITH SILVER AND MANGANESE

**M. V. Ignatovych**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

*Silver and manganese -doped lithium tetraborate single crystal and glassy phosphors with different dopant content were studied. Optical absorption, steady-state and time-resolved photoluminescence techniques were used. for spectral characterization of samples. Optical absorption- as well as photoluminescence excitation and emission spectra of LTB:Mn single crystal revealed that manganese is present only in the form of  $Mn^{2+}$  ions, while in the glassy LTB:Mn simultaneous presence of  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{3+}$  ions was detected. Optical absorption and photoluminescence spectral characterization of LTB:Ag single crystal showed that only one type of  $Ag^{1+}$  ions are absorbing and emitting centres while in the LTB:Ag glassy samples the presence of at least two non-equivalent surrounding of  $Ag^{1+}$  ions was revealed.*

# **ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И СТЕКЛА ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ СЕРЕБРА И МАРГАНЦА**

**М.В. Игнатович**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

*Методами стационарной и кинетической фотолюминесценции (ФЛ) и оптического поглощения (ОП) выполнено сравнительное исследование монокристаллов и стекла тетрабората лития (ТБЛ), легированного ионами серебра и марганца. Показано, что в монокристаллических образцах ТБЛ: Mn присутствуют и являются люминесцентными центрами только  $Mn^{2+}$  ионы одного типа, в то время как в ТБЛ: Mn стекле обнаружено одновременное присутствие как  $Mn^{2+}$  ионов, так и люминесцентно неактивных  $Mn^{3+}$  ионов.*

*Спектры ФЛ та ОП монокристаллов ТБЛ: Ag обусловлены  $Ag^{1+}$  ионами одного типа, в то время как в стекле зарегистрированы, по меньшей мере, два структурно-неэквивалентных типа  $Ag^{1+}$  ионов.*