

# ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СПЕКТРИ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Ag,Cu,Mn}\rangle$ : РОЛЬ АТОМАРНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ

К. Попович

Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород

e-mail: [kostyu@gmail.com](mailto:kostyu@gmail.com)

В роботі представлено результати, що засвідчують можливість пояснення оптичних характеристик легованих матеріалів на основі тетраборату літію ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) на основі даних про спектри люмінесценції ізольованих атомів та іонів. Приведено результати такого аналізу для легуючих домішок Ag, Cu, Mn. Приведено критерії, що дозволяють прогнозувати оптичні параметри  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  для довільних схем легування.

## Вступ

Відомо, що люмінесцентні властивості широкозонного ( $E_g \sim 9$  eV) діелектрика тетраборату літію  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ТБЛ), можуть регулюватися в широких межах шляхом легування та утворення власних дефектів. Практичний інтерес до таких матеріалів обумовлений можливістю ви-

користання їх для тканиноеквівалентної дозиметрії, оскільки ефективний атомний номер ТБЛ  $A_{\text{еф}} = 7,26$  є близьким до значення для м'якої тканини людини. В цьому сенсі важливим є пошук критеріїв для вибору сорту легуючої домішки для модифікації з використання ТБЛ як реєструючого середовища різного сорту ядерних частинок.



Рис. 1. Схема утворення енергетичної структури у випадку ідеального (а) та реального (б) кристалів.

У даній роботі запропоновано новий підхід, що дозволяє проводити аналіз люмінесцентних спектрів легованого ТБЛ, виходячи з атомарних закономірностей атомів домішки, зокрема, особливостей їх

спектральних ліній для різних зарядових станів. Показано, що цей же метод може бути застосований і для пояснення спектрів люмінесценції самої матриці ТБЛ, центрами люмінесценції якої можуть бути

власні дефекти, надлишкові чи недокоординовані атоми структурної сітки.

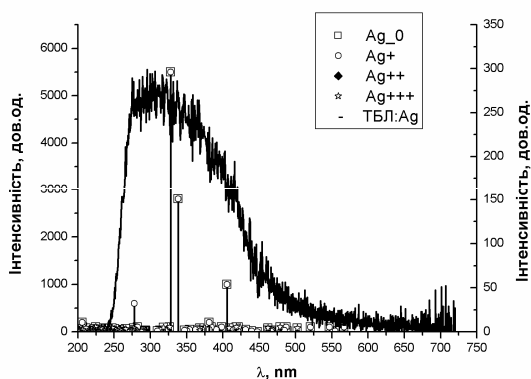
Слід зауважити, що такий підхід є продуктивним лише у випадку широкозонних матеріалів, коли у забороненій зоні міститься достатня кількість атомних рівнів домішки – дефекту, а також при допущенні, що кристалічне поле несуттєво впливає на їх значення енергії та не призводить до розщеплення цих рівнів.

Можливість таких допущень ілюструється в роботі при порівнянні люмінесцентних спектрів легovanого  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Ag,Cu,Mn}\rangle$  з структурою спектральних ліній атомарних спектрів центрів,

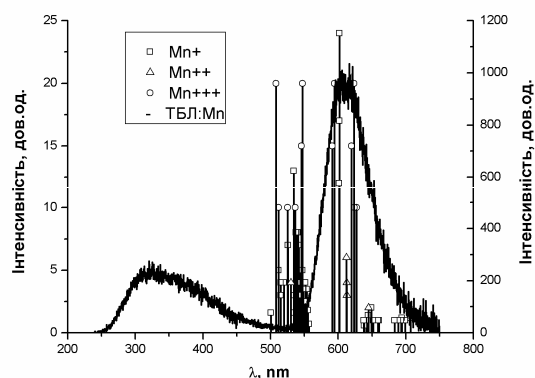
пов'язаних з Li, B, Ag, Cu, Mn для їх різних зарядових станів.

### Аналіз оптичних властивостей легovanого ТБЛ

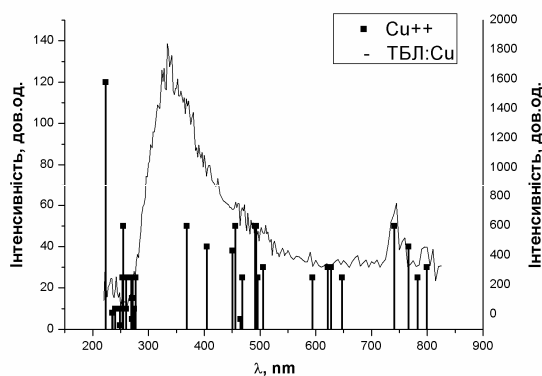
Відомо, що вибір сорту легуючої домішки для матриці на основі матеріалів (ТБЛ) суттєво впливає на їх люмінесцентні характеристики. Ці властивості обумовлені структурою енергетичного спектру домішкових станів у зоні провідності, який у випадку широкозонних діелектиків має свої особливості.



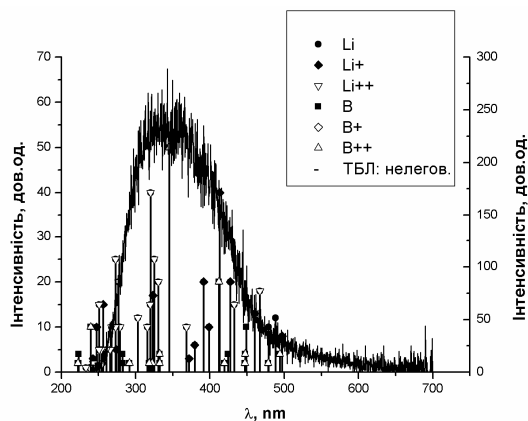
а



б



в



г

Рис. 2. Спектри рентгенолюмінесценції зразків ТБЛ [2,3]: а – легovanого Ag, б– легovanого Mn, в – легovanого Cu, г – нелегovanого та спектри випромінювання атомів та іонів [4].

(Ліва шкала – інтенсивність атомних ліній, права– інтенсивність рентгенолюмінесценції).

Дійсно, у випадку ТБЛ слід врахувати, що значна ширина забороненої зони ( $E_g \sim 9$  eV) реалізує своєрідне «вікно про-

зорості» для зовнішнього випромінювання, яке є вирішальним для спостереження стимульованих оптичних переходів

на дискретних енергетичних рівнях атомів-домішки чи власних дефектах. Питання в тому, наскільки зберігається структура атомних рівнів домішки в кристалічному полі матриці речовини, наскільки вони розщеплюються і чи не втрачають ознаки ізольованих атомів (іонів)?

Відомо, що у формуванні енергетичних зон напівпровідників та діелектриків беруть участь валентні електрони, що знаходяться на незаповнених електронних оболонках. Так, у випадку ТБЛ встановлено, що електронні стани біля вершини валентної зони утворені переважно  $2p$  станами кисню, а більш глибокі стани відповідають  $2s$  орбіталям кисню. Внесок атомних орбіталей інших атомів (Li, B1 в  $\text{VO}_3$  та B2 в  $\text{VO}_4$ ) є вдесятеро меншими. На дні ж зони провідності домінує внесок  $2p$  станів атомів бору, а орбіталі атомів Li та B майже не беруть

участі у низькоенергетичних переходах зона–зона оскільки їхній внесок у нижню частину зони провідності є дуже малим [1]. Інші ж, більш глибокі рівні атомів бору та кисню матриці ТБЛ, не беруть участі у формуванні зонної структури та в оптичних переходах оскільки вони зайняті електронами. Ситуація змінюється для випадку, коли в матрицю речовини вводяться атоми домішки або утворюються власні дефекти. В цьому разі його атомні рівні при попаданні в енергетичний діапазон «вікна прозорості» можуть грати вирішальну роль у стимульованих оптичних переходах ТБЛ. Більш того, вони можуть визначати люмінесцентні спектри легованого ТБЛ, тобто останні можуть мати ознаки атомних чи іонних спектрів випромінювання відповідних атомів домішки. Вказана ситуація ілюструються на рис. 1.

Таблиця 1. Характеристики спектроскопічних переходів атомів (іонів) Li, B, Ag, Cu, Mn, які можуть служити випромінювальними центрами спектрів рентгенолюмінесценції легованих кристалів ТБЛ [5, 6]

Елемент, зарядовий стан	Спектральна лінія, нм	$E_1$ , eV	$E_2$ , eV	$I$ , відн. од.	Електронна конфігурація (терм)
Mn +	601.35	3.072	5.134	12	$3d^5(^6S)4s4p(^3P^o) - 3d^54s(^7S)5s$
Mn +	601.604	4.33	6.393	7	-
Mn +	602.18	3.0745	5.1324	24	$3d^5(^6S)4s4p(^3P^o) - 3d^54s(^7S)5s$
Mn +++	591.394	10.313	12.410	15	-
Mn +++	623.116	6.14	8.13	20	-
Mn +++	627.388	14.35	16.33	10	-
Ag+	328.068	0	3.78	5500	-
Ag+	338.289	0	3.64	2800	-
Ag+	405.546	0	3.06	1000	-
Cu++	234.882	9.064	14.34	8	-
Cu++	242.444	8.537	13.65	25	-
Cu++	274.528	8.918	13.43	10	-
Cu++	368.655	8.487	11.849	50	-
Cu++	404.35	8.784	11.85	40	-
Cu++	455.592	8.235	10.956	30	-
B++	345.1287	9.1	12.692	500	$1s^22s2p - 1s^22p^2$
Li+	391.53462	1.878	5.014	20	-
Li+	413.25615	1.878	4.8475	40	$1s^22p - 1s^25d$

Для підтвердження такої можливості досить провести порівняння люмінесцентних спектрів легovanого  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Ag,Cu,Mn}\rangle$  з положенням спектральних ліній випромінювальних центрів атомарних Li, B, Ag, Cu, Mn у різних зарядових станах. Таке порівняння проведено на рис. 2, що дозволяє встановити енергетичні характеристики та електронні конфігурації, з яких здійснюються атомні переходи (шкала справа). Перш за все, важливим є визначення положення енергетичних рівнів (та відповідних електронних конфігурацій) випромінювального центру, пов'язаного з легуючою домішкою  $i$ -го сорту,  $E_{1i}$  та  $E_{2i}$ , що визначаються з співвідношення:

$$E_{2i} - E_{1i} = hc / \lambda_i, \quad (1)$$

де  $\lambda_i$  - довжина хвилі спектральної лінії, що попадає у шуканий інтервал, орієнтовно, 250-450 нм у випадку  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Ag}\rangle$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Cu}\rangle$  та нелегований ТБЛ, рис. 2 а), в) і г); 550-700 нм для  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Mn}\rangle$  рис. 2 б). З іншого боку, природним є обмеження, щоб масив значень  $\{(E_{2i})\}$  не перевищував значення енергії, що відповідає дну зони провідності ТБЛ, рис.1, а, відповідно,  $\{(E_{1i})\}$  – вершині його валентної зони, тобто:

$$\text{Max} \{(E_{2i})\} - \text{min} \{(E_{1i})\} \leq E_g, \quad (2)$$

де  $E_g$  - ширина забороненої зони ТБЛ.

Вказані обмеження (1) і (2) дозволяють ідентифікувати можливі електронні переходи у забороненій зоні ТБЛ і встановити тип електронних конфігурацій (термів) та інтенсивностей ліній. В таблиці 1 систематизовані такі дані по вибіркових спектральних лініях атомів, що можуть формувати спектри рентгенолюмінесценції ТБЛ.

Аналіз показує, що у випадку  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Ag}\rangle$  рентгенолюмінесцентні спектри можуть формуватися центрами, що містять  $\text{Ag}^+$  та атомарний Ag; для  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Mn}\rangle$  це центри з  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Mn}^{+++}$ ; для  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\langle\text{Cu}\rangle$ , в основному, формуються переходами на  $\text{Cu}^{++}$ . Для нелегованого ТБЛ, або ж ТБЛ, збагаченого бором, такими центрами можуть бути  $\text{B}^+$  та  $\text{Li}^+$ . Оскільки зарядовий стан атома у матриці речовини тісно пов'язаний з його координаційним числом, то скориставшись приведеним аналізом можна вказати локалізацію домішки у певному структурному сегменті.

Із таблиці 1 слідує, що масив  $\{(E_{2i})\}$  не має перевищувати абсолютної величини 14-16 еВ, тоді як для  $\{(E_{1i})\}$  це величини 4–6 еВ. Винятком є спектроскопічні дані для  $\text{Ag}^+$ , які можуть бути обумовлені різним масштабуванням енергетичної шкали різними авторами.

## Висновки

Отже, проведений аналіз дозволяє встановити спектроскопічні характеристики центрових переходів, пов'язаних з легуючою домішкою або власними дефектами ТБЛ. Більш того, запропонована методика дає можливість направленим чином змінювати форму спектрів рентгенолюмінесценції шляхом підбору відповідного сорту легуючої домішки, критерієм якого є її спектроскопічні характеристики.

Автор вдячний професорам Пугові П.П. та Маслюку В.Т. за підтримку при виконанні даної роботи.

## Література

1. V. V. Maslyuk, M. M. Islam, T. Bredow, Phys. Rev. B., 72. 125101 (2005).
2. В. І. Лямаєв, В. М. Головей, Науковий вісник Ужгородського університету, Сер. Фіз. 14, 27 (2003).

3. Б. М. Гунда Люмінесцентні властивості моно- і полікристалів нелегованого і легovanого міддю тетрабората літію : Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10. – Ужгород, 2000. – 19 с.
4. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С.М. Райський и др., Таблицы спектральных линий., (Наука, Москва 1977).
5. [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
6. <http://www.pa.uky.edu/%7Eepeter/atomic/index.html>

## **$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <Ag,Cu,Mn> LUMINESCENCE SPECTRA : THE ROLE OF ATOMIC REGULARITIES**

**K. Popovich**

Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine 21 Universitetska str., Uzhgorod, 88000 Ukraine  
*e-mail:* [kostyu@gmail.com](mailto:kostyu@gmail.com)

Results presented in the paper can be used for the explanation of optical characteristics of lithium tetraboratebased doped materials on the basis of the luminescence of isolated atoms and ions. Such analysis is performed for Ag, Cu, and Mn dopants. The criteria are presented, enabling  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  optical parameters for arbitrary doping scheme to be predicted.

