

УДК 546.273:620.192.41:535.376

PACS 78.70.En, 32.30.Rj, 71.20.Eh, 82.80.Ej

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.20-32

П.С. Данилюк¹, О.І. Гомонай², В.М. Красилиць², П.П. Пуга²,
Г.Д. Пуга¹, М.М. Биров², І.І. Чичура², В.М. Різак¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна
e-mail-адреса: actinate@gmail.com

²Інститут електронної фізики Національної академії наук України,
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна
e-mail-адреса: pavlo.puga@gmail.com

РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ І СПЕКТРОСКОПІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІОНІВ ЄВРОПІУ У СКЛОВИДНІЙ ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНІЙ МАТРИЦЯХ ТЕТРАБОРАТА ЛІТІЮ

Досліджено концентраційну залежність рентгенолюмінесценції скловидного і полікристалічного тетрабората літію, активованого Eu_2O_3 . Показано, що в області 330–430 нм рентгенолюмінесценція відбувається за рахунок електронних дипольних переходів між основним станом іона Eu^{2+} (основний терм $^8S_{7/2}$) та термами змішаної $4f^65d$ конфігурації. Рентгенолюмінесценція в області 470–800 нм зумовлена магнітними та електричними дипольними електронними переходами між основним термом 7F_j іона Eu^{3+} та збудженими рівнями 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 мультиплета 5D_j .

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, скловидний і полікристалічний тетраборат літію, спин-орбітальне розщеплення, мультиплет, іон, терм, електронний перехід.

Вступ

Леговані лантаноїдами стекла та полікристали є об'єктами інтенсивних досліджень через свою привабливість для використання як оптичних матеріалів у скляних, волоконних лазерах, лазерах по перетворенню частоти, оптичних підсилювачів та для інших застосувань [1–11]. У таких матеріалах збудження і випромінювання відбувається завдяки переходам між $4f$ -електронними станами тривалентних іонів лантаноїдів, які є дуже чутливими до симетрії та структури локального оточення.

Серед лантаноїдів особливу увагу експериментаторів для аналізу взаємодії іона із локальним полем приділено іону Eu^{3+} ($4f^6$), тому що він має просту електронну структуру із невиродженим основним станом 7F_0 та інтенсивну люмінесценцію зі збудженого 5D_0 стану на нижчі 7F мульти-

плети [2, 10–15]. Окрім цього, для спектрів тривалентних іонів Eu^{3+} характерний високий квантовий вихід люмінесценції і порівняно проста штарківська структура нижніх енергетичних рівнів, що суттєво спрощує інтерпретацію їх спектрів та дає можливість вивчити природу центрів люмінесценції в різних матрицях.

Особливий інтерес представляють дослідження по активації сполуками рідкоземельних елементів (РЗЕ), кристалів, полікристалів та стекло, які можуть знайти застосування у люмінесцентній дозиметрії. Однією із таких сполук є тканиноеквівалентний тетраборат літію (ТБЛ) у різних фазових станах [3–6, 8, 9, 16–19], який є перспективним як дозиметричне середовище.

У даній статті представлено детальне дослідження рентгенолюмінесцентних властивостей стекло та полікристалів ТБЛ, активованих Eu(III) -оксидом різної концен-

нтрації. Ця інформація є важливою для кореляції люмінесцентних властивостей зі складом скла і відіграє важливу роль у розробці композитів стекл для конкретних застосувань.

Більшість останніх досліджень обмежувалася вивченням особливостей фотота термолюмінесценції ТБЛ, активованого тризарядовими іонами європію [1–4, 6–11]. Раніше [4, 14, 16–19] нами було вивчено спектри оптичного поглинання та рентгенолюмінесценції (РЛ) скловидного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, активованого тризарядними іонами Tb^{3+} та Er^{3+} . Було цікавим вивчити поведінку іонів Eu^{3+} у розупорядкованій матриці ТБЛ при збудженні її рентгеновським випромінюванням. Із практичної точки зору важливими є і питання природи випромінювальних центрів, детальний аналіз структури їх енергетичних рівнів, вивчення різних енергетичних взаємодій між ними, які призводять до складних процесів передачі енергії збудження. Дана робота присвячена дослідженню спектроскопічних характеристик іонів Eu^{3+} у скловидній та полікристалічній матрицях $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ під дією рентгеновського випромінювання.

Експериментальна частина

У даній роботі представлено результати вивчення спектрів РЛ скловидного і полікристалічного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ із домішками європію — одного із найбільш активно досліджуваних і перспективних для практичних застосувань рідкоземельних активаторів діелектриків та напівпровідників у різних фазових станах [9, 11, 20, 23]. До складу таких боратів домішкові РЗЕ входять зазвичай як тризарядні іони, які взаємодіють із електронними і дірковими центрами захоплення розупорядкованої матриці [12, 13, 15]. При цьому іони РЗЕ займають у каркасі скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ взаємовіддалені позиції і відіграють роль термодинамічно стійких оптичних центрів, що сприяє їх власній люмінесценції [14, 16–19].

Склоподібний тетраборат літію одержаний із монокристалічного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ ви-

сокої оптичної якості у платинових тиглях на повітрі при температурі 950 °С. Отриманий розплав був перегрітий до 1050 °С, а потім швидко охолоджений до температури 550 °С, при якій витримувався протягом трьох годин, після чого охолоджувався до кімнатної температури в режимі вимкненої печі. Отриманий розплав утворив скло, яке не виявило жодної тенденції до кристалізації. Тривале нагрівання отриманого склоподібного тетрабората літію при температурі вище 600 °С призводило до його часткової кристалізації і подальшого утворення полікристалічної сполуки.

Додавання $\text{Eu}(\text{III})$ -оксиду різної концентрації у скловидний розплав дало можливість отримати прозорі склоподібні булі, із яких було вирізано експериментальні зразки розміром 8×5×2,5 мм. Поверхня зразків була ретельно відполірована до 8–10 класу шорсткості. Після активації скловидного ТБЛ $\text{Eu}(\text{III})$ -оксидом було отримано скло $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, активоване: 0,001, 0,003 та 0,5 мол. % та полікристал із концентрацією 1,0 мол. % Eu_2O_3 .

Рентгенолюмінесценція зафіксована у діапазоні 200–800 нм, а її збудження відбувалося за допомогою рентгеновської трубки БСВ-21 із кобальтовим антикатодом при напрузі 30 кВ і струмі 15 мА. Дослідження проводились при кімнатній температурі за допомогою автоматизованої установки на базі монохроматора МДР-4, а реєстрація спектрів проводилась у режимі відліку фотонів із програмною обробкою одержаних результатів.

Обговорення результатів

Нами вивчена концентраційна залежність спектрів РЛ розупорядкованих боратів на основі тетрабората літію, активованих Eu_2O_3 зі вказаним вище вмістом активатора. Одержані результати енергетичних залежностей $I_{\text{РЛ}} = f(\lambda)$ для різних концентрацій Eu_2O_3 наведено на рисунку. Аналіз цих спектрів вказує, що у порівнянні зі спектрами РЛ неактивованого скловидного та полікристалічного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [14, 16, 19], досліджені енергетичні залежності суттєво відрізняються (рисунок).

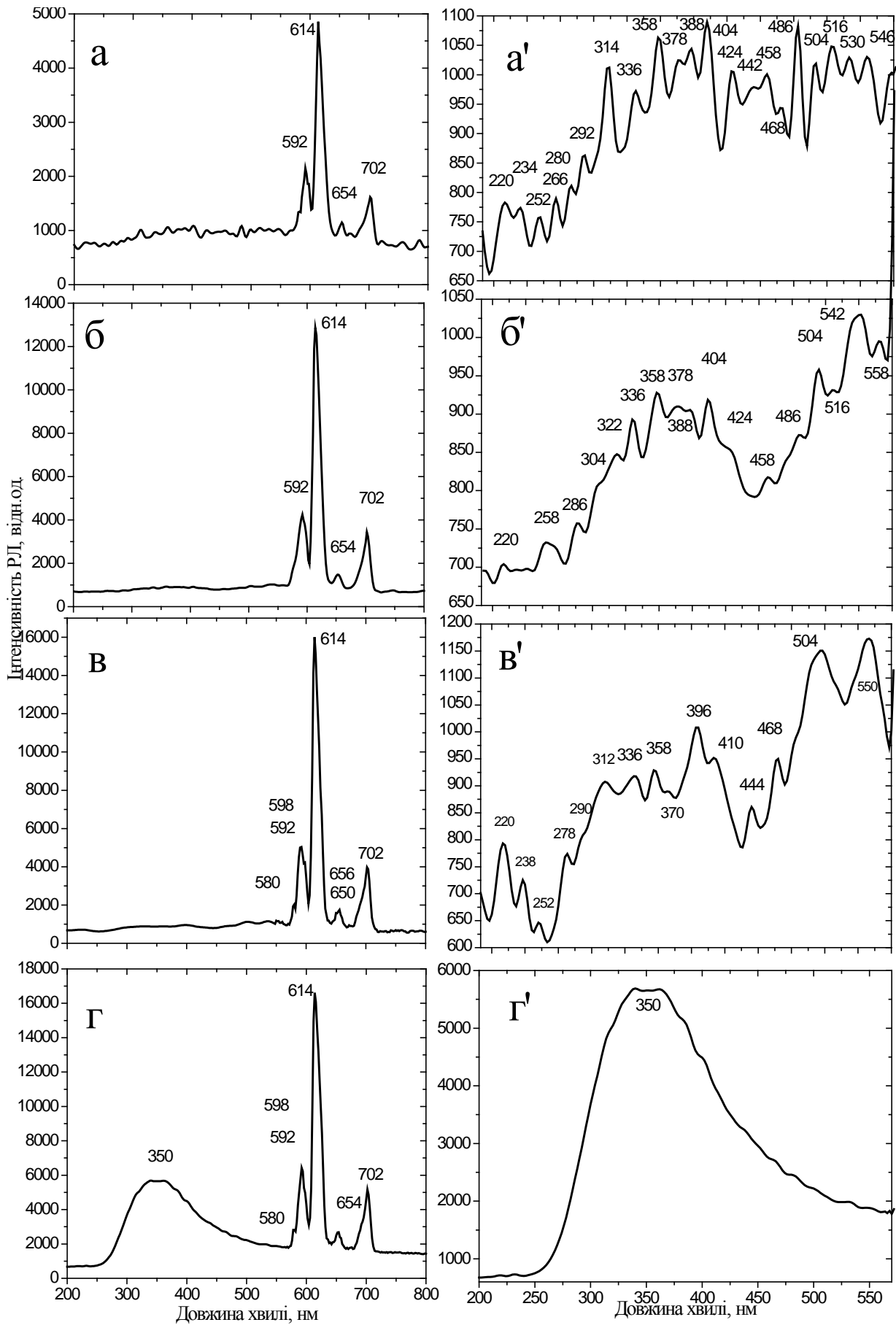


Рис. Спектри РЛ склоподібного (а, а', б, б', в, в') та полікристалічного (г, г') $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, активованого Eu_2O_3 : а – 0.001 мол. %; б – 0.003 мол. %; в – 0.500 мол. %; г – 1.000 мол. %;

При введенні в розупорядковану матрицю Eu(III)-оксиду різної концентрації спектр РЛ у всій досліджуваній спектральній області суттєво ускладнюється (рис. а–г). Щоб виділити особливості РЛ у спектральній області 200–570 нм, нами збільшено масштаб по осі інтенсивності (рис. а'–г'). При номінальній концентрації 0,001 мол. % Eu_2O_3 в цьому діапазоні частот нами зафіксовано смугу складної структури із чіткими особливостями при: 220, 234, 252, 266, 280, 292, 314, 336, 358, 378, 388, 404, 424, 442, 458, 468, 486, 504, 516, 530 і 546 нм (рис. а, а'). Окрім цього, у спектральному діапазоні 550–800 нм зафіксовано ряд інтенсивних максимумів при 580, 592, 598, 614, 654, 656 та 702 нм.

Подальше збільшення концентрації Eu_2O_3 до 0,003 і 0,5 мол. % суттєво не змінює структуру спектра (рис. б–в), але спостерігається значне збільшення випромінювання у межах частот 580–800 нм, яке найбільш інтенсивне для полікристалічного ТБЛ із концентрацією 1 мол. % Eu_2O_3 (рис. г). У той же час, зі збільшенням концентрації Eu_2O_3 , як і для скловидного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Er}$ [17, 24], спостерігається менша вираженість і зглаженість ряду максимумів в діапазоні 200–559 нм (рис. а'–в'). Для полікристалічного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в межах цих довжин хвиль спостерігається характерна смуга рентгенолюмінесценції, природа якої описана в [16–19, 24, 25]. В межах 200–550 нм інтенсивність люмінесценції для скловидного ТБЛ практично залишається незмінною. При відносно незмінній інтенсивності смуг РЛ для склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ із концентрацією Eu_2O_3 0,003 мол. % в області 200–450 нм та 450–560 нм (рис. б') сформувалися дві широкі смуги складної структури із максимумами інтенсивності при 358 та 542 нм. Збільшення концентрації до 0,5 мол. % Eu_2O_3 (рис. в') призводить до прояви чітко виражених трьох груп складних смуг із максимумами при 220, 396 і 550 нм. Зі всіх зафіксованих нами смуг, які чітко проявляються при меншій концентрації Eu_2O_3 (рис. а'), у спектрах РЛ із більшим вмістом активатора (рис. б') чітко проявляються 17 максимумів ($\lambda = 220, 258, 286, 304, 322, 336, 358, 378, 388, 404, 424, 458, 486, 504,$

516, 542 і 558 нм) для концентрації 0,003 мол. %, а для концентрації 0,5 мол. % Eu_2O_3 (рис. в') зафіксовано 15 люмінесцентних піків ($\lambda = 220, 238, 252, 278, 290, 312, 336, 358, 370, 396, 410, 444, 468, 504$ і 550 нм). Відносно незначні зміщення максимумів люмінесцентних смуг спричинені впливом нерегулярних полів неупорядкованої матриці скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ або електронними переходами на локалізовані електронні стани основної сітки атомів, структура якої біля домішкового центру деформується полем активатора. В області 550–800 нм у залежності $I_{\text{РЛ}} = f(\lambda)$ положення максимумів рентгенолюмінесценції залишається незмінним і для скловидного, і для полікристалічного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Eu}$ для всіх концентрацій Eu_2O_3 (рис. а–г).

Зафіксована трансформація спектра РЛ (рис. а'–в'), при концентраціях Eu(III)-оксиду вище 0,001 мол. %, відповідно до [5, 13, 15, 26], зумовлена збільшенням активаторних центрів, які викликані зміною стехіометрії (утворення вакансій або міжвузлових іонів), як це спостерігалось і для тетрабората літію, активованого Er_2O_3 [17, 24], або різницею типів зарядової компенсації, пов'язаної зі зміною локальної симетрії, що призводить до перерозподілу інтенсивностей і збільшення неоднорідного уширення спектральних ліній без суттєвого зміщення центрів ваги окремих мультиплетів. Відмітимо, що для іонів групи рідких земель, внутрішні оптично активні $4f$ - і $5f$ -оболонки яких екрановані від впливу навколишніх іонів у матриці зовнішніми електронами s -, p - і d -оболонки, реалізується випадок слабого кристалічного поля [26]. Тоді в цьому випадку, при інтерпретації спектрів РЛ можна виходити із даних про енергетичне положення рівнів іонів Eu^{2+} і Eu^{3+} . Оскільки взаємодія іонів РЗЕ зі внутрішнім полем матриці порівняно незначна [12, 13, 15], розщеплення рівнів кристалічним полем набагато менше, ніж мультиплетне розщеплення, яке зумовлено, в основному, спин-орбітальною взаємодією. Внаслідок цього, положення центрів ваги смуг, зафіксованих нами у спектрах РЛ, відповідає енергетичним переходам між рівнями із різними значення-

ми повного кутового моменту J вільних іонів Eu^{2+} і Eu^{3+} .

Загалом, у залежності $I_{\text{рл}} = f(\lambda)$ нами зафіксовано 40 максимумів (див. таблицю).

Таблиця

Характер випромінювання та типи електронних переходів в спектрі рентгенолюмінесценції склоподібного тетрабората літію, активованого Eu_2O_3 .

№ п/п	Максимум смуги випромінювання						Характер випромінювання	Тип електронного переходу
	Експеримент			Літературні дані [12, 27]				
	нм	см ⁻¹	еВ	нм	см ⁻¹	еВ		
1	220	45460.0	5.64					$^3H_5 \rightarrow ^7F_1$
2	234	42740.1	5.29					
3	238	42021.8	5.21					
4	252	39687.3	4.92	252	39687	4.91		$(^5D, ^5P)_2 \rightarrow ^7F_0$
5	258	38764.3	4.81	258	38713	4.8		$(^3K, ^3D)_6 \rightarrow ^7F_1$
6	266	37597.5	4.66	267	37448	4.64		$^5K_6 \rightarrow ^7F_0$
7	278	35975.5	4.46	279	35885	4.45		$^5K_5 \rightarrow ^7F_1$
8	280	35718.6	4.43	279	35885	4.47		$^5K_5 \rightarrow ^7F_1$
9	286	34969.0	4.34	286	34941	4.33		
10	292	34251.0	4.25	292	34171	4.24	ЕДП	$^5F_5 \rightarrow ^7F_0, (^5I, ^5H)_6 \rightarrow ^7F_0$
				291	34366	4.26		
11	304	32899.0	4.08	3053 21	32862 31145	4.07 3.86	ЕДП	$^3F_0 \rightarrow ^7F_0$ $^5H_7 \rightarrow ^7F_0$
12	312	32055.0	3.97					
13	314	31851.0	3.95					
14	322	31059.6	3.85					
15	336	29765.5	3.69					
16	358	27936.3	3.46	362	27894	3.43	ЕДП	$^5D_4 \rightarrow ^7F_0, (^5L_9 \rightarrow ^7F_0)$
17	378	26454.7	3.28	378	26469	3.28	ЕДП	$^5G_6 \rightarrow ^7F_1$
18	388	25776.3	3.20	385	25946	3.22	ЕДП	$^5G_2 \rightarrow ^7F_1(^7F_0)$
19	396	25255.5	3.13	394	25375	3.15	ЕДП	$^5L_6 \rightarrow ^7F_0, 4f\ 5d \rightarrow ^8S_{7/2}$
20	404	24755.4	3.07	395	24389	3.02	ЕДП	$^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ $^5L_6 \rightarrow ^7F_1$
21	410	24393.2	3.02	411				
22	424	23551.2	2.92	420	23812	2.95	ЕДП	$5d\ 4f \rightarrow ^8S_{7/2}$
23	442	22627.1	2.80					
24	458	21836.7	2.71	475	21836	2.71	МДП, ЕДП	$^5D_2 \rightarrow ^7F_1$
25	468	21370.0	2.65	475	21499	2.66	ЕДП, МДП	$^5D_2 \rightarrow ^7F_1$
26	486	20578.6	2.55					
27	504	19843.6	2.46				МДП, ЕДП	$^5D_2 \rightarrow ^7F_2, ^5D_1 \rightarrow ^7F_0$
28	516	19382.2	2.40	525	19026	2.36	МДП МДП, ЕДП	$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$
29	530	18870.2	2.34	528	18676	2.35	ЕДП>>МДП	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1(^7K_1)$
30	546	18317.2	2.27				МДП>>ЕДП	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$
31	550	18147.3	2.25	555	18020	2.23	МДП>>ЕДП	$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$
32	558	17923.3	2.22	556	17986	2.23	МДП>>ЕДП	$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$
33	580	17243.4	2.14	579	17286	2.14	МДП	$^5D_1 \rightarrow ^7F_0, ^5D_0 \rightarrow ^7F_0$
34	592	16893.9	2.09		16936		МДП	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^5D_1 \rightarrow ^7F_3$
35	598	16724.4	2.07				МДП	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
36	614	16288.6	2.02	623	16053	1.99	МДП	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1(^7F_6 \rightarrow ^7F_0)$
37	650	15386.4	1.91					$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
38	656	15245.7	1.89					$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
39	702	14246.7	1.77				ЕДП	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
40	748	13370.6	1.65				ЕДП	$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$

1 eV = 8065.48 см⁻¹, 1 нм = 226.78 см⁻¹.

Примітка: МДП – магнітні дипольні переходи; ЕДП – електричні дипольні переходи.

Всі ідентифіковані переходи є переходами зі збуджених енергетичних станів на основний рівень двоелектронної конфігурації $4f^7$ з основним станом $^8S_{7/2}$ та тризарядових іонів європію, у якого електронна конфігурація незамкнутої оболонки $4f^6$, а основним мультиплетом Eu^{3+} є терм 7F_0 , який, як і для випадку Tb^{3+} [16], є обернутим, внаслідок чого рівень основного стану 7F_0 характеризується максимальним значенням $J = 6$.

Відомо, що європій у природних та синтетичних матеріалах може бути у двох валентних станах — Eu^{2+} та Eu^{3+} . На відміну від тризарядово іонізованих іонів європію, у спектрі Eu^{2+} зазвичай спостерігаються достатньо інтенсивні люмінесцентні смуги, які відповідають за дозволені електродипольні переходи між основним станом $^8S_{7/2}$ конфігурації $4f^7$ і енергетичними станами змішаної $4f^65d$ -конфігурації. Для вільних іонів Eu^{2+} енергія станів цієї конфігурації незначна і рівна 34500 см^{-1} (290 нм, 4,28 еВ). В іонних матеріалах, до яких відноситься і суперіонік $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, енергія станів цієї конфігурації 24000 см^{-1} (418 нм, 2,97 еВ), а тому найбільш інтенсивні смуги випромінювання двоцвалентного європію у склоподібній матриці $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ фіксуються у спектральній області 290–430 нм (рис. а'–в'; таблиця), а характер випромінювальних спектрів Eu^{2+} в різних матрицях визначається значним розщепленням $5d$ -орбіталей у полі лігандів [12]. У вказаному оптичному діапазоні (рис. б'–в') у спектрі РЛ спостерігаються широкі смуги випромінювання двоцвалентних іонів європію. Але окрім таких смуг у спектрі Eu^{2+} спостерігаються і вузькі лінії f - f переходів (292–322 нм): $^5F_5 \rightarrow ^7F_0$, $^3F_0 \rightarrow ^7F_0$, причому структура лінійчатого спектру $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$: Eu^{2+} аналогічна структурі ізоструктурного з ним іона Eu^{3+} , що визначається однаковою схемою електронних рівнів із незначною різницею між їх енергетичними рівнями (рис. а'). Незначне зміщення максимумів смуг, що відповідають люмінесценції на оптичних випромінювальних центрах іонів Eu^{2+} , пов'язане із впливом внутрішнього поля скловидної матриці ТБЛ. Основний стан $^8S_{7/2}$ іона Eu^{2+} слабо взаємодіє із кристалічним полем [26], а

різниця у положенні смуг відносно положення смуг випромінювання вільного іона Eu^{2+} зумовлена впливом поля матриці на $5d$ -електронні стани, для яких величина спин-орбітального розщеплення суттєво менша, ніж величина розщеплення кристалічним полем.

Внаслідок цього із збільшенням середньої відстані між штарківськими рівнями іона Eu^{2+} відбувається зменшення енергії випромінювального збудженого стану $4f5d$ -конфігурації, а, отже, зміщення смуг люмінесценції в довгохвильову область спектра (рис. а'–в', смуги 380→395; 420→430). Загалом найбільш інтенсивні смуги випромінювання двоцвалентного європію в склоподібній матриці $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ розміщені в області 300–430 нм (див. таблицю).

В області довжини хвиль 430–800 нм у спектрі РЛ склоподібного тетрабората літія, активованого Eu_2O_3 , зафіксовано 15 люмінесцентних смуг, які зумовлені випромінювальними переходами іона Eu^{3+} , у якого електронна конфігурація іона $4f^6$, а основний терм 7F_0 , тобто Eu^{3+} має систему $4f$ -рівнів. Для іона Eu^{3+} характерне глибоке положення рівнів основного септетного терма [15]. Лінії, зумовлені випромінювальними електронними переходами на рівні 7F_j -мультиплета, чітко спостерігаються у спектрі РЛ при 470, 502, 535, 560, 580, 592, 598, 614, 654, 702 та 748 нм.

Детальні дослідження тонкої структури спектрів поглинання тризарядних іонів європію показали [15], що найнижчими збудженими рівнями являються рівні 5D_0 , 5D_1 і 5D_2 мультиплета 5D_j .

Як показали розрахунки [19, 42], в спектрах люмінесценції іонів Eu^{3+} можливі і електричні дипольні, і магнітні дипольні переходи. При цьому, якщо до появи електричних дипольних переходів призводить змішування станів збуджених $4f^{k-1}5d$ -конфігурацій до станів f^k -конфігурації, то до появи магнітних дипольних переходів, які заборонені між рівнями 5D_j , і 7F_j (бо $\Delta L=1$; $\Delta S=1$ [12]) призводить змішування 7F і 5D мультиплетів, що зумовлено спин-орбітальною взаємодією.

Змішування станів із парними і

непарними значеннями квантових чисел J призводить до появи заборонених правилами відбору по J електричних дипольних переходів: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$, випромінювальні лінії яких зафіксовано при 580, 592, 598, 614, 654, 702, та 748 нм (рис. а–г).

Суттєвий внесок у РЛ-люмінесценцію для цих переходів слід чекати від найбільш інтенсивних електричних дипольних переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; РЛ-смуга при 614 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$; РЛ-смуга при 702 нм) та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (для ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$; РЛ-смуга при 748 нм).

Найбільш простими і зручними для інтерпретації спектрів РЛ склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ є наступні переходи: магнітні дипольні (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ — смуги при 580, 592, 598 нм) та електричні дипольні (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ — смуги при 614 та 702 нм).

Окрім описаних РЛ смуг випромінювання в спектрі рентгенолюмінесценції зафіксовані смуги, що зумовлені переходами: ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ (502 нм) — магнітний дипольний перехід; ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ (535 нм) — електричний дипольний перехід; ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ (560 нм) — магнітний та електричний дипольні переходи; ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ (585 нм) — електричний дипольний перехід; ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_2$ (502 нм) — електричний та магнітний дипольні переходи; ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$ (470 нм) — електричний та магнітний дипольні переходи; ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ (365 нм) — електричний дипольний перехід.

Як і для випадку Tb^{3+} , спектр рентгенолюмінесценції тризарядних іонів Eu^{3+} досить просто пояснюється на основі енергетичних рівнів вільного іона із врахуванням правил відбору для локальної симетрії C_{2v} .

Характер випромінювання та типи переходів ${}^5D_j \rightarrow {}^7F_j$ у склоподібному тетрабораті літію, активованого Eu_2O_3 , наведено в таблиці.

Висновки

З аналізу спектра рентгенолюмінесценції склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, активованого Eu_2O_3 , слідує, що в області 330–430 нм рентгенолюмінесценція відбувається за рахунок електронних переходів між основним станом іона Eu^{2+} (основний терм ${}^8S_{7/2}$) та термами змішаної $4f^65d$ конфігурації, які дозволені правилом Лапперта і являють собою електродипольні електронні переходи між штарківськими енергетичними рівнями.

Рентгенолюмінесценція в області 470–800 нм зумовлена магнітними та електричними дипольними електронними переходами між основним станом іона Eu^{3+} (електронна конфігурація $4f^6$, основний терм 7F_0) та збудженими рівнями 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 мультиплету 5D_j , причому найбільш інтенсивні лінії пов'язані з електричними дипольними переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Заборонені переходи ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ і ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ проявляються дуже слабо.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Огородников И.Н., Порывай Н.Е. Кинетика термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития // Физика твердого тела. –2012. –Т.54, вып 6. – С. 1072-1079.
2. 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.
3. Dubovik M.F., Tolmachev A.V., Grin L.A., Dolzhenkova E.F., Grinyou B.V., Dobrotvorskaya M.V. Luminescence and radiation-induced defects in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ single crystals // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. –2000. V. 3, N 3. – P. 420-422.
4. Hunda B.M., Puga P.P., Solomon A.M., Holovey V.M. Thermostimulated luminescence and 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. – V3, N2. – P. 227-232.
5. Гунда Б.М., Пуга П.П., Соломон А.М., Головей В.М. Энергетическое положение локальных уровней прилипания и

- температурная зависимость рентгенолюминесценции легированных медью монокристаллов лития тетрабората // УФЖ. – 2000. – Т.45, № 3. – С. 337–341.
6. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Ogenko V., Chuiko O. UV and electron radiation-induced luminescence of Cu- and Eu doped lithium tetraborates // *Rad. Phys. And Chem.* – 2003. – V. 67. – P. 587–591.
 7. Erostyak J., Buzady A., Hornyak I., Kozma L. Sensitized luminescence of the $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ cinnamic acid mixed complex: comparison to the $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ cinnamic acid mixed complex // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* –1999. –V. 121. – P. 43-48.
 8. 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.
 9. Koczmarek S.M. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses doped with Cr, Co, Eu and Dy // *Optical materials,* –2002. –V. 19, – P. 189 – 194.
 10. Jayasankar C.K., Setty K. Ramanjaneya, Babu P., Troster Th., Holzapfel W.B. High-pressure luminescence of Eu^{3+} in lithium borate glass // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. – P. 214108.
 11. Koczmarek S.M., Tsuboi T., Boulon G. Valency states of Yb, Eu, Dy and Ti ions in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses // *Opt. Mater.* – 2003. – V.22. – P. 303-310.
 12. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия Eu^{3+} . – М.: Наука., 1974. 195 с.
 13. Кустов Е.Ф., Бондуркин Г.А., Муравьев Э.Н., Орловский В.П. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. – М.: Наука., 1981. 302 с.
 14. Danyliuk P.S., Popovych K.P., Krasilinec V.M., Puga P.P., Birov M.M., Chychura I.I. X-ray luminescence and energy levels of the Tb^{3+} , Er^{3+} , Eu^{2+} and Eu^{3+} Ions in the vitreous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Matrix. Low Temperature Physics. – V International Conference for Young Scientists. – Kharkiv (Ukraine). – 2014.– P. 101.
 15. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. –М.: Изд. технико-теоретической литературы. 1953. 456 с.
 16. Puga P.P., Puga G.D., Popovych K.P., Kel'man V.A., Krasilinetz V.N., Turok I.I., Primak N.V., Danilyuk P.S. Optical absorption and X-ray luminescence of glasslike lithium tetraborate activated by terbium oxide // *Glass Physics Chemistry.* – 2012, – V.38, N. 2. – P. 190-195.
 17. Danilyuk P.S., Puga P.P., Gomonai A.I., Krasilinetz V.N., Volovich P.N., Rizak V.M. X-ray luminescence and spectroscopic characteristics of Er^{3+} ions in a glassy lithium tetraborate matrix // *Optics and spectroscopy.* – 2015. – V. 118, N6. – P. 924-929.
 18. Данилюк П.С., Попович К.П., Пуга П.П., Гомонай А.Н., Примак Н.В., Красилицец В.Н., Турок И.И., Пуга Г.Д., Ризак В.М. Спектры оптического поглощения и уровни энергии ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития // *Оптика и спектроскопия.* – 2014, – Т. 117, №5, – С. 783-788.
 19. Puga P.P., Popovych K.P., Danilyuk P.S., Krasylynec V.N., Puga G.D., Turok I.I., Kel'man V.A., Chichura I.I. X-ray luminescence of polycrystalline TbO_2 -doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Inorganic Materials.* – 2012. – V. 48, № 10. – P 1033 – 1038.
 20. Packiyaraj P., Thangadurai P. Structural and photoluminescence studies of Eu^{3+} doped cubic Y_2O_3 nanophosphors // *J. Luminescence.* – 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.074>.
 21. Maszouk S.Y., Elalaily N.A., Ezz-Eldin F.M., Abd-Allan W.M. Optical absorption of gamma irradiated lithium-borate glasses doped with different transition metal oxides // *Physica B.* – 2006. – Т. 382. – С. 340-351.
 22. Rzycki B.M., Morato S.P. Luminescence studies of rare earth doped lithium tetraborate // *Nuclear Instruments and Methods.* – 1980. – V.175. – P. 62-64.
 23. Zhou J., Xia Z. Synthesis, luminescence properties and energy transfer behavior of $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4):\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphors // *J. Luminescence.* – 2014. – V. 146. – P. 22-26.

24. Пуга П.П., Данилюк П.С., Красилиць В.М., Турок І.І., Гомонай О.І., Біров М.М., Волович П.Н., Чичура І.І., Різак В.М. Рентгенолюмінесценція і спектроскопічні характеристики іонів Er^{3+} у полікристалічному тетрабораті літію // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2015. – випуск 38. – С. 56-63.
25. 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-Doped Lithium Tetraborate // Acta Physica Polonica A. – 2010. – V. 117. – P. 174-176.
26. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. – К.: Наукова думка, 1978. 296 с.
27. Carnall W.T., Fields P.R., Wybourne B.G. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 42. № 11. – P. 3797-3806.

Стаття надійшла до редакції 3.04.2017

П.С. Данилюк¹, А.И. Гомонай², В.Н. Красилиць², П.П. Пуга²,
Г.Д. Пуга¹, М.М. Біров², И.И. Чичура², В.М. Ризак¹

¹Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина
e-mail-адрес: actinate@gmail.com

²Институт электронной физики Национальной академии наук Украины,
ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017, Украина
e-mail-адрес: pavlo.puga@gmail.com

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЭНЕРГИИ УРОВНЕЙ ТРЕХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЕВРОПИЯ В СТЕКЛООБРАЗНОЙ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦАХ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

Изучена концентрационная зависимость рентгенолюминесценции стеклообразного и поликристаллического тетрабората лития, активированного Eu_2O_3 . Показано, что в области 330-430 нм рентгенолюминесценция происходит за счет электронных переходов между основным состоянием иона Eu^{2+} (основной терм $^8S_{7/2}$) и термами смешанной $4f^65d$ конфигурации. Рентгенолюминесценция в области 470–800 нм обусловлена магнитными и электрическими дипольными электронными переходами между основным термом 7F_j иона Eu^{3+} и возбужденными уровнями 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 мультиплета 5D_j .

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

PACS 78.70.En, 32.30.Rj, 71.20.Eh, 82.80.Ej

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.20-32

P.S. Danyliuk¹, A.I. Gomonai², V.M. Krasylynec², P.P. Puga²,
G.D.Puga¹, M.M. Birov², I.I. Chychura², V.M. Rizak¹

¹Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Voloshyna str., 54, Ukraine
e-mail: actinate@gmail.com

²Institute of Electron Physics of NAS of Ukraine, 88000 Uzhhorod, Universytetska str., 21, Ukraine
e-mail: pavlo.puga@gmail.com

X-RAY LUMINESCENCE AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF EUROPIUM IONS IN GLASSY AND POLYCRYSTALLINE LITHIUM TETRABORATE MATRICES

Purpose. The practical use of rare earth oxides as activating compounds is due to the spectroscopic properties of their ions in the structure of lithium tetraborate (LTB), among which special attention is paid to Eu^{3+} ion, the one of the most actively studied and promising activators for practical application. For Eu^{3+} radiation spectra, a high quantum yield of luminescence is characteristic, which significantly improves the spectroscopic properties of LTB and its sensitivity to the effects of various radiation fields. Therefore, the development of such materials and the study of their spectroscopic characteristics are important and relevant.

Methods. The glassy and polycrystalline LTB samples activated by europium oxide used in this study were synthesized in platinum crucibles in the air at 950°C from a high optical quality single crystal and a Eu_2O_3 activator. The X-ray luminescence spectra (XRL) were recorded at room temperature in the spectral range of 200–800 nm, with their excitation carried out by the BSV-21 X-ray tube. Measurements were carried out on an automatic experimental system based on an MDR-23 monochromator having resolution of 1.6 nm/mm. As a radiation receiver, an FEU-106 photoelectron multiplier working in photon count mode was used.

Results. In the work, the concentration dependences of the spectra of glassy LTB with Eu_2O_3 concentrations of 0.001, 0.003, 0.5 mol %, as well as polycrystalline LTB with a concentration of 1 mol % were studied. It was shown that the energy dependences obtained in the whole spectral range are substantially complicated in comparison with the XRL spectra of non-activated glass and polycrystalline LTB. In the range of 200–550 nm at a nominal concentration of Eu_2O_3 a band of complex structure with 21 features was recorded. It was found that further increase in the concentration of the activator does not significantly affect the structure of the spectrum or the intensity of luminescence in this frequency region. The transformation of the XRL spectrum at europium oxide concentrations above 0.001 mol % was registered. This is caused by the changes in the number of vacancies, the increase in the concentration of intercellular europium ions, or the difference in charge compensation types, which is due to the change in local symmetry, and leads to a redistribution of intensities and an increase in the heterogeneous broadening of spectral lines without significant displacement of the centers of gravity of individual multiplets of the Eu^{2+} ion. The identified radiative transitions in this spectral region are due to electronic transitions between the ground state of the Eu^{2+} ion (the main term $^8S_{7/2}$) and the terms of

the mixed $4f^65d$ configuration, and are electric dipole transitions between the Stark energy levels. In the spectral region of 550–800 nm, there are 7 spectral lines, whose intensity increases insignificantly with increasing activator concentration except for the band at 614 nm, and the structure of the spectrum remains unchanged. The detected luminescent bands are due to radiative transitions between the lowest excited 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 levels of the 5D_J multiplet onto the levels of the 7F_J multiplet of the Eu^{3+} ion with electronic configuration of $4f^6$ and the ground multiplet 7F_0 . In the luminescence spectra of Eu^{3+} ions, both electric dipole and magnetic dipole transitions are possible. The appearance of electric dipole transitions leads to the mixing of the states of the excited $4f^{k-1}5d$ configurations to the states of the $4f^k$ configurations. The appearance of magnetic dipole transitions, which are prohibited by the selection rules ($\Delta L = 1$, $\Delta S = 1$) between levels 5D_J and 7F_J , is caused by the mixing of 7F and 5D multiplets due to spin-orbital interaction.

In the XRL spectrum of glassy LTB, activated by Eu_2O_3 , 40 radiation bands were identified and the types of electron transitions and the nature of their radiation were determined.

Conclusions. It has been shown that in the region of 330–430 nm, X-ray luminescence occurs due to electronic transitions between the ground state of the Eu^{2+} ion (the main term $^8S_{7/2}$) and the terms of the mixed $4f^65d$ configuration. X-ray luminescence in the 470–800 nm range is caused by magnetic and electric dipole electron transitions between the ground state of the Eu^{3+} ion (electronic configuration $4f^6$, ground term 7F_0) and excited levels 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 of the 5D_J multiplet, with the most intense bands being attributed to electric dipole transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Prohibited transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ appear very weakly.

PACS NUMBER: 78.70.En, 32.30.Rj, 71.20.Eh, 82.80.Ej

REFERENCES

- Ogorodnikov, I.N., Poryvay, N.E. (2012), “Kinetics of thermally stimulated recombination processes in lithium borate crystals” [“Kinetika termostimulirovannykh rekombinatsionnykh protsessov v kristallakh boratov litiya”], *Solid State Physics*, Vol. 54, No. 6, pp. 1072–1079.
- Baumer, V.N., Grin, L.A., Dolzhenkova E.F., Dubovik, M.F., Tolmachev, A.V. (1999), “Thermostimulated luminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ crystals”, *Func. Mater.*, Vol. 6, No. 1, pp. 154–156.
- Dubovik, M.F., Tolmachev, A.V., Grin, L.A., Dolzhenkova, E.F., Grinyou, B.V., Dobrotvorskaya, M.V. (2000), “Luminescence and radiation-induced defects in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ single crystals”, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, Vol. 3, No. 3, pp. 420–422.
- Hunda, B.M., Puga, P.P., Solomon, A.M., Holovey, V.M. (2000), “Thermostimulated luminescence and 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*, Vol. 3, No. 2, pp. 227–232.
- Gunda, B.M., Puga, P.P., Solomon, A.M., Golovei, V.M. (2000), “The energy position of local adherence levels and the temperature dependence of X-ray luminescence of copper-doped tetraborate lithium single crystals” [“Energeticheskoye polozheniye lokal'nikh urovney prilipaniya i temperaturnaya zavisimost' rentgenolyuminescentsii legirovannykh med'yu monokristalov litiya tetraborata”], *UJP*, Vol. 45, No.3, pp. 337–341.
- Ignatovych, M., Holovey, V., Watterich, A., Vidoczy, T., Baranyai, P., Kelemen, A., Ogenko, V., Chuiko, O. (2003), “UV and electron radiation-induced luminescence of Cu- and Eu doped lithium tetraborates”, *Rad. Phys. And Chem.*, Vol. 67, pp. 587–591.
- Erostyak, J., Buzady, A., Hornyak, I., Kozma, L. (1999), “Sensitized luminescence of the $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ cinnamic acid mixed complex: comparison to the $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ cinnamic acid mixed com-

- plex”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 121, pp. 43–48.
8. Ignatovych, M., Holovey, V., Watterich, A., Vidoczy, T., Baranyai, P., Kelemen, A., Chuiko, O. (2004), “Luminescence characteristics of Cu- and Eu- doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ”, *Radiation Measurement*, No. 38, pp. 567–570.
 9. Koczmarek, S.M. (2002), “ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses doped with Cr, Co, Eu and Dy”, *Optical materials*, Vol. 19, pp. 189–194.
 10. Jayasankar, C.K., Setty, K. Ramanjaneya, Babu, P., Troster, Th., Holzapfel, W.B. (2004), “High-pressure luminescence of Eu^{3+} in lithium borate glass”, *Phys. Rev. B.*, Vol. 69, pp. 214–108.
 11. Koczmarek, S.M., Tsuboi, T., Boulon, G. (2003), “Valency states of Yb, Eu, Dy and Ti ions in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses”, *Opt. Mater.*, Vol. 22, pp. 303–310.
 12. Gaiduk, M.I., Zolin, V.F., Gaigerova, L.S. (1974), *Luminescence spectra of Eu^{3+} europium [Spektry lyuminestsentsii yevropiya Eu^{3+}]*, Nauka, Moscow, 195 p.
 13. Kustov, E.F., Bondurkin, G.A., Muravyev, E.N., Orlovskiy, V.P. (1981), *Electronic spectra of compounds of rare-earth elements. [Elektronnyye spektry soyedineniy redkozemel'nykh elementov]*, Nauka, Moscow, 302 p.
 14. Danyliuk, P.S., Popovych, K.P., Krasilinec, V.M., Puga, P.P., Birov, M.M., Chychura, I.I. (2014), “X-ray luminescence and energy levels of the Tb^{3+} , Er^{3+} , Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in the vitreous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Matrix”, *Low Temperature Physics, V International Conference for Young Scientists*, Kharkiv, p. 101.
 15. Elyashevich, M.A. (1953) *Spectra of rare earths [Spektry redkikh zemel']* Fizmatlit, Moscow, 456 p.
 16. Puga, P.P., Puga, G.D., Popovych, K.P., Kel'man, V.A., Krasilinetz, V.N., Turok, I.I., Primak, N.V., Danilyuk, P.S. (2012), “Optical absorption and X-ray luminescence of glasslike lithium tetraborate activated by terbium oxide”, *Glass Physics Chemistry*, Vol. 38, No. 2., - p. 190–195.
 17. Danilyuk, P.S., Puga, P.P., Gomonai, A.I., Krasilinetz, V.N., Volovich, P.N., Rizak, V.M. (2015), “X-ray luminescence and spectroscopic characteristics of Er^{3+} ions in a glassy lithium tetraborate matrix”, *Optics and spectroscopy*, Vol. 118, No. 6, pp. 924–929.
 18. Danilyuk, P.S., Popovych, K.P., Puga, P.P., Gomonai, A.I., Primak, N.V., Krasilinetz, V.N., Turok, I.I., Puga, G.D., Rizak, V.M. (2014), “Optical absorption spectra and energy levels of Er^{3+} ions in a glassy matrix of lithium tetraborate” [“Spektry opticheskogo pogloshcheniya i urovni energii ionov Er^{3+} v stekloobraznoy matritse tetraborata litiya”], *Optics and spectroscopy*, Vol. 117, No. 5, pp. 783–788.
 19. Puga, P.P., Popovych, K.P., Danilyuk, P.S., Krasylynec, V.N., Puga, G.D., Turok, I.I., Kel'man, V.A., Chichura, I.I. (2012), “X-ray luminescence of polycrystalline TbO_2 -doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ”, *Inorganic Materials*, Vol. 48, No. 10, pp. 1033–1038.
 20. Packiyaraj, P., Thangadurai, P. (2013), “Structural and photoluminescence studies of Eu^{3+} doped cubic Y_2O_3 nanophosphors”, *J. Luminescence*, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.07.074.
 21. Maszouk, S.Y., Elalaily, N.A., Ezz-Eldin F.M., Abd-Allan W.M. (2006), “Optical absorption of gamma irradiated lithium-borate glasses doped with different transition metal oxides”, *Physica B*, Vol. 382, pp. 340–351.
 22. Rzycki, B.M., Morato, S.P. (1980), “Luminescence studies of rare earth doped lithium tetraborate”, *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. 175, pp. 62–64.
 23. Zhou, J., Xia, Z. (2014), “Synthesis, luminescence properties and energy transfer behavior of $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphors”, *J. Luminescence*, Vol. 146, pp. 22–26.
 24. Puha, P.P., Danyliuk, P.S., Krasylynets, V.M., Turok, I.I., Homonai, O.I., Birov, M.M., Volovych, P.N., Chychura, I.I., Rizak, V.M. (2015) “X-ray luminescence and spectroscopic characteristics of Er^{3+} ions in polycrystalline lithium tetraborate” [“Rentshenolyuminestsentsiya i spektroskopichni kharakterystyky ioniv

- Er^{3+} u polikrystalichnomu tetraborati litiyu”], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No. 33, pp. 56–63.
25. Popovych, K.P., Puga, P.P., Maslyuk, V.T., Krasylynec, V.M., Holovey, V.M., Puga, G.D. (2010), “X-Ray Luminescence of Crystalized Silver, Copper and Manganese-Doped Lithium Tetraborate”, Acta Physica Polonica A, Vol. 117, pp. 174–176.
26. Tarashchan, A.N. (1978) Luminescence of minerals [Lyuminestsentsiya mineral-ov], Naukova Dumka, Kyiv, 296 p.
27. Carnall, W.T., Fields, P.R., Wybourne, B.G. (1965), “Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} ”, J. Chem. Phys., Vol. 42. No. 11, pp. 3797–3806.

© Ужгородський національний університет