



Отделение физических наук

Н.Ю. Верещагина, М.И. Данилкин, Д.А. Спасский

**Структура центров свечения
и захвата в легированном
тетраборате лития**

Москва 2017

УДК 536.522
ББК 31.22
В31

ISBN 978–5–906906–39–7

© Российская академия наук, 2017
© Н.Ю. Верещагина, М.И. Данилкин,
Д.А. Спасский, 2017

Структура центров свечения и захвата в легированном тетраборате лития

Н.Ю. Верещагина¹, М.И. Данилкин¹, Д.А. Спасский²

¹ФГБУН РАН Физический институт им. П.Н.Лебедева, 119991 ГСП-1,
Москва, Ленинский проспект, д. 53

²НИИЯФ МГУ имени Д.В.Скобелевца, 119234 ГСП-1, Москва,
Ленинские горы, д. 1, с. 2

Ключевые слова: тетраборат лития, люминесцентная керамика, центры свечения, сенсibilизированная люминесценция

Мотивация работы

Тетраборат лития – это широкозонный диэлектрик, обладающий многими интересными особенностями. Он известен, например, как материал для нелинейной оптики благодаря нелинейным свойствам $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ [1]. Но больше всего он исследовался как тканезквивалентный материал для термолюминесцентной дозиметрии. Нелегированный кристалл не обладает высокотемпературными пиками термостимулированной люминесценции (ТСЛ), приобретая нужные для дозиметрии свойства при легировании марганцем [2-15], медью [16-27] или серебром [2, 27-33]. Несмотря на огромный накопленный багаж знаний по этому материалу, остается много противоречий в моделях центров люминесценции и захвата. Необходимость разрешения этих противоречий назрела, в частности, в связи с тем, что сравнительно недавно появилось еще одно перспективное применение люминофоров на основе легированного тетрабората лития: их можно использовать в катодолюминесцентных источниках ультрафиолетового излучения [34].

Главная особенность всех предыдущих моделей – это либо полное игнорирование возможности встраивания примесей в борокислородный каркас, либо очень неубедительные аргументы в пользу такого вхождения примесей (например, марганец в работах [10,14]). Однако при вхождении примесей только в катионную позицию (на место лития) должны возникать исключи-

тельно центры с запрещенными оптическими переходами (в случае Mn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ — по четности и по спину), что противоречит целому ряду приводимых во многих работах экспериментальных фактов. С одной стороны, такие запрещенные переходы действительно наблюдаются. Если обратиться к рисунку 1 в работе [15], то в спектре возбуждения марганца в области 2.7-4.1 эВ мы видим запрещенные переходы, характерные для Mn^{2+} в октаэдрическом окружении. Но с другой стороны, на этом же рисунке мы видим почти на три порядка более интенсивный спектр возбуждения Mn^{2+} в области 6.8-8.4 эВ, природа которого никак не может быть связана с запрещенными переходами иона Mn^{2+} в октаэдрическом окружении. Картина при легировании медью во многом схожая. Так, при изучении монокристаллов тетрабората лития, легированных медью [21,22], авторы приписывают полосы возбуждения (и поглощения) при 4.5-5.2 эВ запрещенным по спину и четности переходам $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$, а полосы при 6.2-7.6 эВ — разрешенным переходам $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$ у иона Cu^+ . Но, во-первых, эти полосы, в отличие от ситуации с марганцем, имеют очень близкую интенсивность, что уже вызывает вопросы. Авторы работ [21,22] объясняют этот факт пониженной симметрией окружения Cu^+ . Но это еще не все «странности» предложенной модели. В работе [26] приводится спектр пропускания монокристалла $Li_2B_4O_7:Cu^+$ с концентрацией Cu_2O всего лишь 0.07 вес.%, при толщине монокристалла 1 см. Пропускание из-за легирования медью снижается с 80-85% до 15-20% в области полос поглощения меди, что было бы слишком уж много для запрещенных переходов. Далее, в этой же работе [26] исследованы сцинтилляционные характеристики легированного Cu^+ и нелегированного тетрабората лития. Авторы показали, что помимо медленной компоненты, характерной для запрещенных излучательных переходов Cu^+ , наблюдаются также быстрые компоненты с тем же спектром излучения, что не вписывается в предлагавшуюся ранее авторами работ [21,22] модель. Более того, одна из медленных компонент со временем порядка 25 мкс наблюдается также и у нелегированного тетрабората лития в экситонном свечении. Авторы работы [26] прямо задаются вопросом: а случайное ли это совпадение, или оно указывает на единую природу процессов? Но и на этом вопросы к предлагавшимся ранее моделям не заканчиваются. Механизмы ТСЛ исследовались методом ЭПР в тетраборате лития, легированном медью [25]. Авторы предлагают модель, согласно которой часть ионов меди захваты-

вают дырку ($\text{Cu}^+ + \text{h}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) а часть — электрон ($\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$). Электрон освобождается термически, затем переносится к меди, захватившей дырку, и при рекомбинации образуется Cu^{+*} в возбужденном состоянии, дающая затем характерную люминесценцию. Однако кривая ТСЛ содержит не один, а два основных пика, причем баланс зарядов в этих пиках по данным ЭПР не сходится. То есть, наблюдаемые методом ЭПР изменения концентраций Cu^0 и Cu^{2+} не коррелируют с площадями под пиками ТСЛ. Исходя из этих экспериментальных данных следовало бы предположить существование каких-то иных дырочных центров захвата, играющих основную роль, а наблюдаемые центры Cu^{2+} рассматривать скорее как маркеры для определения знака процесса.

Таким образом, известный по опубликованным работам экспериментальный материал в ряде случаев противоречит предложенным авторами работ моделям центров свечения и захвата в тетраборате лития, включая и объяснения механизмов протекающих процессов. Надо отметить, что в исследованиях легированного тетрабората лития изначально оказались заложены некоторые ограничения, которые не позволяли получить материал со свойствами, раскрывающими суть процессов. С одной стороны, огромная масса опубликованных работ по тетраборату лития относится к узко специальной теме термолюминесцентной дозиметрии, и все образцы, которые были приготовлены для этих исследований, делались прежде всего для улучшения дозиметрических свойств, часто в ущерб пониманию общих принципов и механизмов. С другой стороны, целый ряд фундаментальных работ был выполнен на монокристаллах, при легировании которых естественным образом возникают ограничения как по концентрации, так и по способу размещения примесей в кристаллической решетке. Приготовление керамических образцов на основе тетрабората лития не только обходится дешевле, но и позволяет, как мы убедимся ниже, более гибко управлять внедрением примесей в кристаллическую решетку. Но для этого нам потребовалось разработать технологию синтеза люминесцентной керамики на основе тетрабората лития.

Технология образцов и техника эксперимента

Изначальный состав $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ приготавливался по стандартной методике. Синтез тетрабората лития проводили путем ней-

трализации карбонатом лития насыщенного горячего раствора борной кислоты (75–85°C). Реакционный сосуд термостатировали на водяной бане с помощью ультратермостата U10. Раствор сульфата меди капельно добавляли в реакционный сосуд из расчета от 0,0005 до 0,0030 моля меди на моль тетрабората лития, причем вводили его одновременно с карбонатом лития, но не ранее добавления первой порции карбоната лития. После завершения реакции и старения раствора воду выпаривали до кашеобразного состояния, после чего шихту сушили при 105°C в течение 10–16 часов. Затем следовало предварительное прокаливание шихты при температуре 575–585°C в течение двух часов для освобождения ее от летучих остатков веществ. После этого шихту размальывали и добавляли при тщательном размешивании этанол, а также либо водный раствор сульфата меди, либо раствор другой примеси (например, сульфата марганца). Затем повторяли сушку при 105°C в течение 10–16 часов и прокаливание при 575–585°C в течение двух часов. Точно также готовилась шихта с другими примесями – оловом и марганцем, цинком и марганцем, медью и серебром. Первая примесь, предназначенная для встраивания в борокислородный каркас, всегда вводилась во время синтеза тетрабората лития, а вторая, предназначенная для размещения на катионных позициях, вводилась всегда на втором этапе путем пропитки полуфабриката водно-спиртовым раствором. Готовая шихта на завершающих этапах прессовалась в таблетки различных размеров (в зависимости от используемой в дальнейшем техники эксперимента) и подвергалась высокотемпературному спеканию при 880–900°C (температура спекания выбиралась немного ниже температуры плавления, которая оказалась зависящей от вводимых примесей и их количества). Описанная технология не только позволяет гибко управлять свойствами получаемой люминесцентной керамики, но и в ряде случаев дает возможность совместить в ней такие примеси, которые в столь больших концентрациях иными способами совместить невозможно (при одновременном введении ряда примесей формируется неоднородная керамика, расслоенная на различные по составу и структуре составляющие, в которых примеси оказываются разделены друг от друга, см. рис. 1). Технология нами патентуется (приоритет ФИАН от 29.12.2016 года).

Кривые ТСЛ измерялись на стандартном считывателе ДВГ-02ТМ производства НПП «Доза». Облучение проводилось с по-

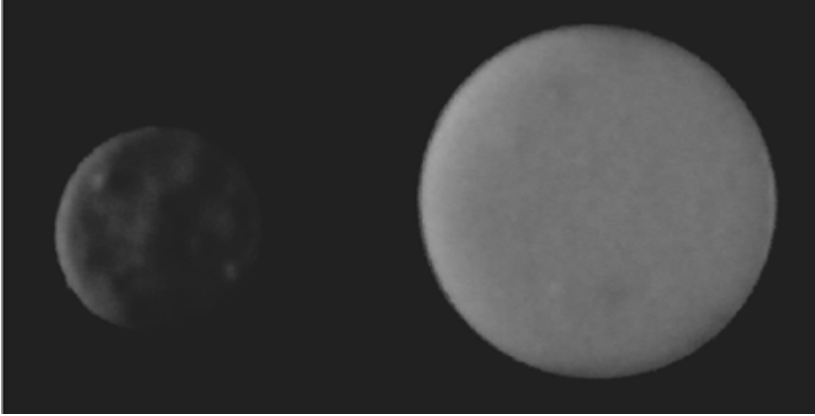


Рис. 1. Примеры неоднородной и однородной керамик. Расслоение и выпадение примесей наблюдается при одновременном введении меди и марганца в процессе синтеза тетрабората лития, а однородная керамика формируется при последовательном введении — сперва меди, а затем марганца.

мощью автоматического облучателя собственной конструкции, снабженного таймером EVK701. Использовался источник $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ с низкой активностью (порядка 1000 Вq), заключенный в контейнер. Столь низкая активность требовала длительных экспозиций (20-40 часов).

Спектры фотолюминесценции меди в тетраборате лития измерялись на автоматизированной установке, состоящей из монохроматора МХД-2, ФЭУ НАМАМАТСУ R7400U-04, предусилителя и вольтметра Щ-300. Источник питания ФЭУ и монохроматор управляются командами через последовательный порт, вольтметр также снабжен устройством связи с компьютером через последовательный порт. Управляющий компьютер работает под операционной системой ASP Linux 11.2, установка имеет WEB-интерфейс. Источником света служил УФ-светодиод DUV280-HL5N с максимумом излучения при 280 нм и световой мощностью около 800 мкВт.

Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции измерялись также в НИИЯФ МГУ. Для возбуждения люминесценции использовалась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт, излучение которой собиралось конденсором в кварцевый световод и пропускалось через монохроматор ЛМ-3. Спек-

тры люминесценции регистрировались спектрографом LOT-Oriel MS 257, оборудованным ПЗС-детектором ANDOR matrix 30-11 Marconi с рабочим диапазоном 200–1050 нм.

Основные экспериментальные результаты

В наших первых же экспериментах с керамикой $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ проявилась интересная особенность: если керамика оказывалась хорошим термолюминесцентным материалом, то она обладала слабой люминесценцией при оптическом или катодном возбуждении, и наоборот, хорошая люминесцентная керамика не обладала термолюминесцентными свойствами. На рисунке 2 показаны кривые ТСЛ и спектры фотолюминесценции двух образцов с одинаковой концентрацией меди, но с различным способом ее введения. При почти одинаковой интенсивности пика ТСЛ эффективность возбуждения фотолюминесценции различается драматически.

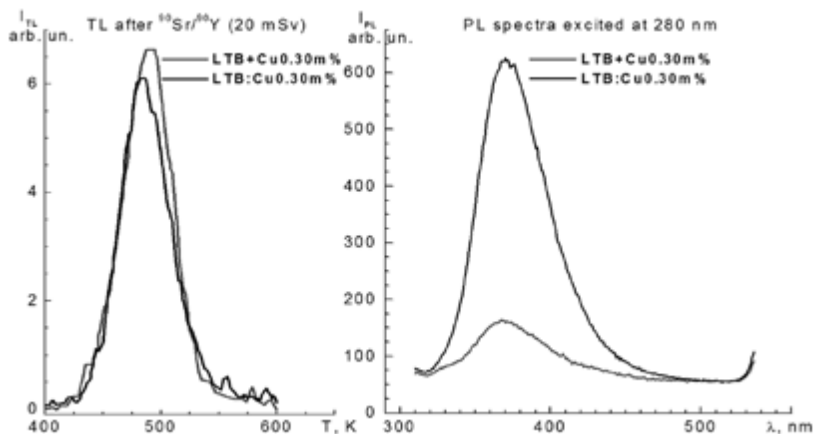


Рис. 2. Сопоставление ТСЛ и фотолюминесценции двух образцов с одинаковой концентрацией меди (0.3 м%), но с различным способом ее введения: в образце $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ медь введена при синтезе, а в образце $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{Cu}$ медь введена путем пропитки нелегированного тетрабората лития.

Самые интересные результаты получились при последовательном введении меди и марганца. Помимо формирования однородной и однофазной керамики (Рис. 1), удалось проде-

монстрировать передачу энергии – на первый взгляд, от меди к марганцу. Люминесценция марганца в такой керамике возбуждается в характерной полосе возбуждения меди заметно эффективнее, чем напрямую через запрещенные переходы иона Mn^{2+} (Рис. 3.)

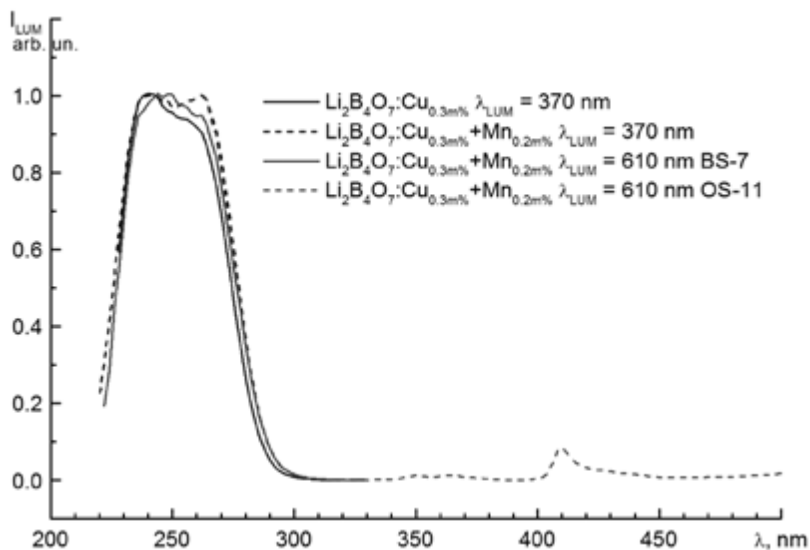


Рис. 3. Совпадение УФ-полос в спектрах возбуждения люминесценции меди ($\lambda_{lum}=370$ нм) и марганца ($\lambda_{lum}=610$ нм) в образцах, легированных марганцем поверх меди.

При использовании фильтра ОС-11 удалось зарегистрировать и характерные группы запрещенных переходов марганца в области около 350 и 400 нм. Высокая эффективность передачи энергии в смешанных центрах заставила нас критически проанализировать существующие модели центров люминесценции и захвата, а также натолкнула нас на новую модель, удовлетворительно объясняющую наблюдаемые свойства. Мы предположили, что в тетраборате лития мы сталкиваемся с такими комплексными центрами свечения, в которых спектр возбуждения определяется прежде всего примесью со значительной ковалентностью связей с кислородом, а спектр излучения — примесью с ионной связью. Примесь с сильноковалентной связью встроена в борокислородный каркас, а примесь с ионной связью находится на позициях лития. Такие примеси чаще всего обра-

зуют тесные пары, что диктуется минимизацией энергии системы. Пары могут быть образованы как одноименными, так и разноименными примесями. Если пары из одноименных примесей в разных позициях образуются довольно легко естественным образом, то для формирования пар из разноименных примесей нам потребовалась специальная технология их введения. Отдельно же стоящие на катионных позициях примеси становятся эффективными электронными ловушками.

Столь смелое предположение касательно модели центров свечения и захвата для своего обоснования требует детального экскурса в структуру химических связей в боратах и силикатах.

Особенности химических связей в тетраборате лития и обоснование модели

Химические связи в тетраборате лития имеют много общего со связями в силикатах и силикатных стеклах. Кремний образует с кислородом четыре направленные сильноковалентные σ -связи. В образовании этих связей принимают участие $3s$ и $3p$ -орбитали Si и $2p$ -орбитали O. $2s$ -орбитали O практически не участвуют в образовании связей. Кремний, связанный с четырьмя атомами кислорода O образует тетраэдрическую группировку SiO_4 . Такие группировки связаны между собой через атомы кислорода в цепи и/или кольца. Помимо σ -связей образуются дополнительные π -связи за счет перекрывания $2p$ -орбиталей O и $3d$ -орбиталей Si. $3d$ -подуровень у Si незаполняемый, его участие в образовании связей возможно только при сильном сближении атомов, и поэтому встречается только в тех случаях, когда образуются короткие сильноковалентные σ -связи (можно сказать, что d -р взаимодействия сопутствуют таким связям).

В B_2O_3 тригональные группы BO_3 соединяются между собой в цепи, оксид бора также склонен к полимеризации, как и диоксид кремния. В плоской группе BO_3 бор образует три σ -связи за счет перекрывания своих $2s$ и $2p$ -орбиталей с $2p$ -орбиталями O. $2s$ -орбитали O также, как и SiO_2 в образовании связей участия практически не принимают. Свободная $2p$ -орбиталь бора участвует в образовании π -связей с атомами кислорода. Введение в B_2O_3 щелочных или щелочно-земельных металлов приводит к переходу бора в тетраэдрическую конфигурацию. Если рассматривать такую систему как сложный оксид, от можно сказать, что

кислород из оксида щелочного или щелочно-земельного металла переходит к бору, который образует с ним дополнительную связь. В тетраэдрической конфигурации образуется четыре σ -связи за счет перекрывания $2s$ и $2p$ -орбиталей В с $2p$ -орбиталями О. По мере увеличения содержания оксида металла в B_2O_3 происходит постепенное разрежение π -электронной плотности.

σ -связи кремния с кислородом слабее σ -связей В-О, но за счет дополнительных π -взаимодействий энергия связи Si-O в тетраэдре SiO_4 такая же, как и связи В-О в BO_4 (374 и 376 кДж/моль соответственно). Энергия связи В-О в B_2O_3 существенно выше – 527 кДж/моль. Связь за счет π -взаимодействий упрочняется.

Силикаты и бораты можно рассматривать как сложные оксиды, но наличие прочных сильноковалентных связей Si-O и В-О позволяет выделить анионную часть и рассматривать эти вещества как соли. Атомы кислорода, соединяющие между собой группы SiO_4 в силикатах и группы BO_3 и BO_4 в боратах называют мостиковыми. Атомы кислорода, обращенные к катиону, называют немостиковыми. Группировки SiO_4 и $BO_3 + BO_4$ образуют, соответственно, кремнекислородный и борокислородный каркасы. При введении катионов металлов происходит разрыв каркаса с образованием немостиковых атомов кислорода. Немостиковые атомы кислорода связаны с металлом сильно ионной связью.

Крайне важной является способность атома элемента входить в кремнекислородный или борокислородный каркас, хотя бы в ограниченных количествах. Элементы с высокой основностью к этому неспособны (щелочные и щелочно-земельные металлы). Но амфотерные элементы могут в некоторых случаях входить в каркас. К примеру, алюминий при добавлении его к оксиду бора, не входит в борокислородный каркас, а ведет себя как основной элемент, разрывая каркас и образуя ионные связи с немостиковыми атомами кислорода. При этом Al имеет октаэдрическую конфигурацию (координационное число (КЧ) 6). Если Al вводит совместно с натрием, то он может частично или полностью (в зависимости от соотношения концентраций Al/Na) входить в борокислородный каркас в тетраэдрической конфигурации (КЧ 4). Аналогичное поведение наблюдается и в случае с SiO_2 . Связи Al с кислородом при вхождении его в борокислородный каркас близки по энергии ко связям Si-O и В-О в группах SiO_4 и BO_4 , соответственно. Al, как и Si, образует π -связи путем взаимодействия своих $3d$ -орбиталей и $2p$ -орбиталей кислорода.

Условиями для вхождения в каркас металлов, проявляющих амфотерные свойства, являются наличие катионов с большим зарядом и/или радиусом, а также высокие температуры. Повышенные температуры необходимы для преодоления потенциального барьера при сближении атомов и образования коротких высококовалентных связей с кислородом. Также нужно отметить, что в образовании σ -связей принимают участие p , а не d орбитали центрального атома, так как только p -орбитали могут обеспечить высокую степень перекрывания.

Еще одним примером вхождения металла в кремне(боро)кислородный каркас является олово. Ведет оно себя при этом аналогично Si и Al: образуется 4 σ -связи путем перекрывания $2s$ и $2p$ -орбиталей Sn с $2p$ -орбиталями кислорода, а также π -связи путем перекрывания $5d$ -орбиталей Sn и $2p$ -орбиталей кислорода.

Вхождение в кремнекислородной каркас лантаноидов хорошо изучено [35-37] на примере легированных стекол. Отличает лантаноиды только неспособность образовывать полиэдры с КЧ 4 из-за большого радиуса и сложного строения внешних электронных оболочек. Из-за этого лантаноиды, строго говоря, не образуют твердого раствора, сильно искажая структуру кремнекислородного каркаса, где кремний присутствует исключительно в тетраэдрической конфигурации. Проявляется это в том числе в повышении рассеивания света (помутнении легированных стекол).

Лантаноиды, вошедшие в кремнекислородный каркас, совместно с лантаноидом, не вошедшим в каркас, образуют сложные центры люминесценции, в которых возбуждение происходит на одной группе, а высвечивание – на другой. Возбуждение происходит на лантаноидно-кислородной группировке в каркасе и через атом кислорода передается к лантаноиду на катионной позиции, где и происходит высвечивание. Как известно, такое явление называют сенсбилизацией.

Относительно d -элементов также известны примеры вхождения элементов в кремнекислородный каркас. Например, Ti и Zn. Ti образует с кислородом тетраэдрические группировки TiO_4 , связи в которых настолько прочные, что эти группировки частично сохраняются даже в расплаве. Zn также способен входить в каркас и вообще склонен к тетраэдрической конфигурации.

Следует оговориться, что металлы способны входить в каркас с разной степенью насыщения. Существуют некоторая, своя для каждого металла, предельная концентрация металла

в кремнекислородном каркасе. В то же время металлы, проявляющие амфотерные свойства, как было отмечено выше, могут занимать и катионные позиции, образуя сильно ионные связи с кислородом. Емкость таких позиций, при прочих равных, существенно выше.

Но, при вхождении металла в каркас, должны выполняться требования участия в образовании связей р-орбиталей металла для обеспечения высокой степени перекрывания волновых функций. Для р-элементов (Sn, Pb, Si, B, Al и т.д.) это не вызывает проблем. Особняком в этом ряду стоит Be. Являясь s-элементом, бериллий не относится к щелочно-земельным металлам, так как из-за малого радиуса при достаточно высоком заряде он обладает сильными поляризующими свойствами, вследствие чего является амфотерным элементом. Встраиваясь в кремнекислородный и борокислородный каркас, Be ведет себя подобно бору в конфигурации BO_4 .

Cu, Zn, Ti и др. при вхождении в кремне(боро)кислородный каркас должны задействовать высшие незаполняемые 4р-орбитали, образуя по донорно-акцепторному механизму 4 σ -связи с кислородом путем перекрывания 4s и 4р-орбиталей металла и 2р-орбиталей кислорода. В случае Ag речь идет уже о 5s и 5р-орбиталях. Эти орбитали очень сильно отличаются по энергии от 2р-состояний кислорода, поэтому для того, чтобы такой комплекс MeO_4 с высоковалентными связями вообще мог образоваться, необходимо создать определенные условия, как было сказано выше. Высокая температура здесь является необходимым условием для вхождения примесей в каркас. Условия вхождения примесей в каркас объясняют образование пар: металл на позиции кремния (бора) – металл на позиции катиона.

Таким образом, Be и d-элементы ведут себя как р-элементы по аналогии, например, с оловом. Но олово образует дополнительные π -связи с кислородом (см. выше), задействуя незаполняемые 5d-орбитали. Можно предположить, что тоже самое происходит и с d-элементами с заполненным 3d-подуровнем: Zn, Cu, Ag, Cd. Медь при вхождении в каркас может образовать дополнительные π -связи с кислородом с участием 4d-орбиталей.

Возбуждение же в группах SiO_4 и MeO_4 связано с переходом электрона со связывающих на разрыхляющие орбитали π -связей и на разрыхляющие орбитали π -связей вещества матрицы (первое возбужденное состояние, дно зоны проводимости). При нали-

ции на рядом расположенной катионной позиции элемента, способного испускать излучение, энергия возбуждения передается к нему. В противном случае наблюдается экситоноподобное свечение (аннигиляция околупримесного экситона).

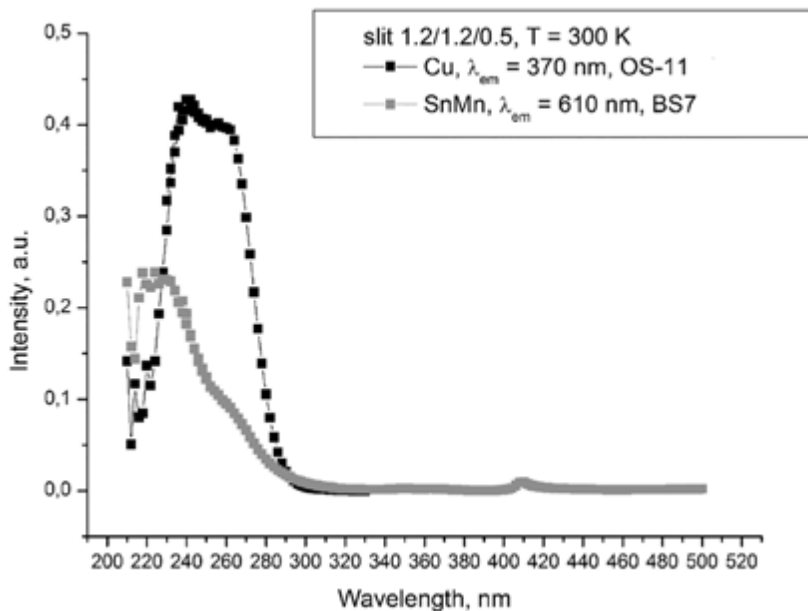


Рис. 4. Ближние УФ-полосы в спектрах возбуждения люминесценции меди ($\lambda_{lum}=370$ нм) LTB:Cu и марганца ($\lambda_{lum}=610$ нм) LTB:Sn+Mn.

Возбуждаются эти переходы в УФ и ВУФ области. Следует вспомнить, что олово исторически использовалось как сенсibilизатор марганца в силикатах. Введение олова позволяло возбуждать люминофор светом ртутной лампы. Из рис. 4 видно, что полосы возбуждения образцов LTB:Sn+Mn и LTB:Cu+Mn лежат примерно в одной области, около 5 эВ. Для Sn это соответствует возбуждению π -связи с кислородом, образованной 5d-орбиталью Sn и 2p-орбиталью O (в сущности это перенос лиганд-металл, только с учетом сильной ковалентности и малой длины связей). Для меди, предположительно, переходы соответствуют возбуждению аналогичных связей с кислородом с участием 4d-орбиталей меди.

В случае образцов ЛТВ, легированных серебром, не обнаруживаются полосы возбуждения около 5 эВ. Связано это, по всей видимости с тем, что полосы возбуждения группы AgO_4 и люминесценции Ag на катионной позиции расположены в одной области. В настоящее время нами изучаются передача энергии от серебра к марганцу, где такой проблемы не возникает (спектр люминесценции Mn лежит в красно-оранжевой области). Также изучается передача от ZnO_4 к Mn (полосы возбуждения лежат немного выше).

Марганец, в отличие от Cu, имеет незаполненный 3d-подуровень, поэтому 3d-орбитали должны участвовать в образовании π -связей с кислородом. Энергия таких связей будет выше, чем в случае с Cu, Ag и др. Но возбужденный уровень (π^*) попадает при этом в зону проводимости, и лежит выше π^* -орбиталей матрицы (группа VO_3).

При любых легирующих добавках наблюдается полоса возбуждения около 8-9 эВ, соответствующая межзонному переходу чистого ЛТВ (возбуждение экситонного свечения). Высоколежащие (6,5–7,5 эВ) полосы, зависящие от легирующих примесей, связаны с переходом электрона с π -орбиталей групп MeO_4 (примесный металл в каркасе) на π^* -орбиталь группы VO_3 . Положение этой полосы определяется положением на энергетической шкале π -орбиталей групп MeO_4 ; при этом чем выше энергия π -связей в этой группе, тем глубже в запрещенной зоне находится уровень, соответствующий основному состоянию примесного центра.

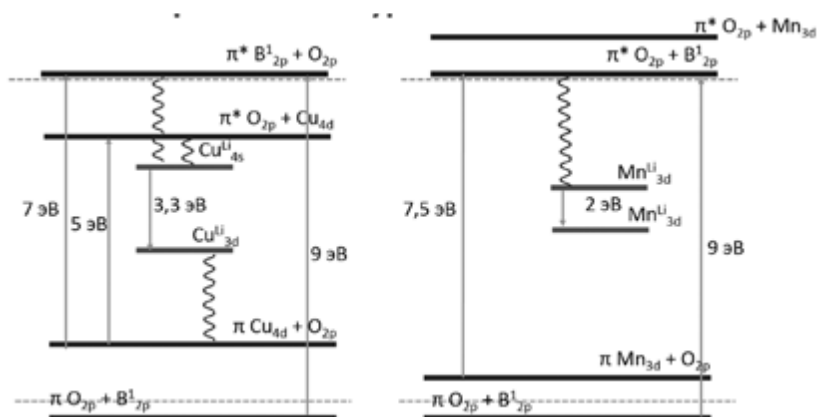


Рис. 5. Схематическое изображение энергетических уровней ЛТВ, легированного медью и марганцем.

Группировки MeO_4 создают дырочные ловушки, дырка при этом локализована на O_4 , мостиковом атоме кислорода, так как он не связан с металлом на катионной позиции. Металлы на катионной позиции создают электронные ловушки.

Для хорошего катодолуминофора необходимо максимальное количество парных центров MeO_4 -Me. Изолированные катионные центры создают ненужные в данном случае электронные ловушки и снижают радиационную устойчивость материала. Особенно это критично в случае Mn, Be и др., создающих глубокие электронные ловушки. В этом случае при разделении электрон-дырочной пары и захвате электрона на ловушку, дырка, при недостатке дырочных ловушек, образованных MeO_4 , может быть захвачена на BO_4 , что сопровождается разрывом связей между тетраэдром BO_4 и треугольником BO_3 . В этом случае для восстановления материала необходим отжиг при температуре около 360°C , а нередко и выше, 600 - 700°C .

В случае Ag и Cu, при наличии избытка катионных центров, проблем меньше, так как электронные ловушки на меди и серебре относительно неглубокие. Кроме того, электрон можно снять светом. Такие материалы быстрее и лучше восстанавливаются. Тем не менее для гарантированной долгой службы и максимального выхода люминесценции изолированных катионных центров должно быть как можно меньше.

Прямо противоположная картина возникает при использовании материала как дозиметрического детектора. Запасающий эффект как раз и основан на разделении зарядов и их захвате на ловушки. Поэтому необходимы изолированные катионные центры в большом количестве, чтобы вероятность захвата электрона на ловушку была высока, иначе произойдет высвечивание, а не запасание. Но тем не менее нужно тщательно подбирать баланс между дырочными и электронными центрами захвата, так как избыток электронных при нехватке дырочных приводит к деградации материала, а недостаток электронных – к высвечиванию вместо запасания.

При оптическом считывании нужно использовать катионы, образующие ловушки опустошаемые светом – Ag, Cu. Особенно интересны материалы LTB:Be+Ag и LTB:Zn+Ag .

Отдельный вопрос касается кинетики люминесценции: почему в излучении таких примесей как Mn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ наблюдаются не только медленные запрещенные переходы, но и сравнительно

быстрые компоненты. Возможное объяснение этого – перемешивание возбужденных состояний у примесей с запрещенными переходами с возбужденными состояниями центров-сенситизаторов. Однако эта тема требует отдельного детального изучения, выходящего за рамки настоящей работы.

Выводы

Примеси входят в тетраборат лития в две различные позиции: в структуру борокислородного каркаса в виде тетраэдрических комплексов с кислородом, и на катионные позиции с ионной связью. Примеси в каркасе отвечают за захват дырок, а примеси на катионных позициях – за захват электронов.

Предложен и опробован новый метод последовательного легирования ЛТВ примесями, метод патентуется. Предложена альтернативная схема расположения уровней комплекса примеси с кислородом, сделаны предположения относительно оптических переходов и механизма захвата дырки на кислород.

Список литературы

1. Kaminskii A.A., Bohatý L., Becker P., Liebertz J., Eichler H.J., Rhee H. Stimulated Raman scattering and cascaded nonlinear laser ($\chi^{(3)} \leftrightarrow \chi^{(2)}$) effects in tetragonal non-centrosymmetric $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, *Laser Phys. Lett.*, 2006, 3(11), 519–530
2. Kelemen A., Ignatovych M., Holovey V., Vidóczy T., Baranyai P. Effect of irradiation on photoluminescence and optical absorption spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ single crystals. *Rad. Phys. Chem.*, 2007, 76(8-9), 1531–1534
3. Kitis G., Furetta C., Prokić M., Prokić V. Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminescence materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000, 76, 1252–1262
4. Danilkin M., Kerikmäe M., Kirillov A., Lust A., Ratas A., Paama L., Seeman V. Thermoluminescent dosimeter $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn},\text{Si}$ – a false-dose problem. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2006, 55(3), 123–131
5. Ignatovych M., Fasoli M., Kelemen A. Thermoluminescence study of Cu, Ag and Mn doped lithium tetraborate single crystals and glasses. *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, 81, 1528–1532
6. Langmead W.A., Wall B.F. A TLD system based on lithium borate for the measurement of doses to patients undergoing medical irradiation. *Phys. Med. Biol.*, 1976, 21(1) 39–51
7. Podgórska D., Kaczmarek S.M., Drozdowski W., Wabia M., Kwaśny M., Warchol S., Rizak V.M. Charging processes of Mn ions in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ single crystal and glass samples under the influence of γ -irradiation and annealing. *Molecul. Phys. Rep.*, 2004, 39, 199–222
8. Holovey V.M., Sidey V.I., Lyamayev V.I., Birov M.M. Influence of different annealing conditions on the luminescent properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, 68, 1305–1310
9. Holovey V.M., Lyamayev V.I., Solomon A.M., Birov N.N., Puga P.P., Maslyuk V.T. Luminescent properties of glassy and crystallized ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x\text{B}_2\text{O}_3$)_{0.999}(MnO_2)_{0.001} ($x = 0$ –16.67 mol %) materials. *Inorg. Mater.*, 2008, 44(7), 737–741
10. Danilkin M., Jaek I., Kerikmäe M., Lust A., Mändar H., Pung L., Ratas A., Seeman V., Klimonsky S., Kuznetsov V. Storage mechanism and OSL-readout possibility of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800). *Radiat. Meas.*, 2010, 45, 562–565
11. Holovey V.M., Popovich K.P., Goyer D.B., Krasyllynets V.M., Gomonai A.V. Spectral dependences of thermally stimulated luminescence and X-ray luminescence of single-crystalline and glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$. *Radiat. Eff. Defect. S.*, 2011, 166(7), 522–528

12. *Kayhan M., Yilmaz A.* Effects of synthesis, doping methods and metal content on thermoluminescence glow curves of lithium tetraborate. *J. Alloy Compd.*, 2011, 509, 7819–7825
13. *Annalakshmi O., Jose M.T., Amarendra G.* Dosimetric characteristics of manganese doped lithium tetraborate – An improved TL phosphor. *Radiat. Meas.*, 2011, 46, 669–675
14. *Ratas A., Danilkin M., Kerikmäe M., Lust A., Mändar H., Seeman V., Slavin G.* $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:Mn for dosimetry applications: traps and mechanisms. *P. Est. Acad. Sci.*, 2012, 61(4), 279–295
15. *Nagirnyi V., Aleksanyan E., Corradi G., Danilkin M., Feldbach E., Kerikmäe M., Kotlov A., Lust A., Polgár K., Ratas A., Romet I., Seeman V.* Recombination luminescence in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ doped with manganese and copper. *Radiat. Meas.*, 2013, 56, 192–195
16. *Srivastava J.K., Supe S.J.* The thermoluminescence characterisation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ doped with Cu. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 1989, 22, 1537–1543
17. *Furetta C., Prokić M., Salamon R., Prokić V., Kitis G.* Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2001, 456, 411–417
18. *Prokić M.* Lithium borate solid TL detectors. *Radiat. Meas.*, 2001, 33, 393–396
19. *Can N., Karali T., Townsend P.D., Yıldız F.* TL and EPR studies of Cu, Ag and P doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ phosphor. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 39, 2038–2043
20. *Corradi G., Watterich A., Polgár K., Nagirnyi V., Hofstaetter A., Rakitina L.G., Meyer M.* EPR of Cu^{2+} in lithium tetraborate single crystals. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2007, 4(3), 1276–1279
21. *Corradi G., Nagirnyi V., Kotlov A., Watterich A., Kirm M., Polgár K., Hofstaetter A., Meyer M.* Investigation of Cu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals by electron paramagnetic resonance and time-resolved optical spectroscopy. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 2008, 20, 025216–025216-9
22. *Corradi G., Nagirnyi V., Watterich A., Kotlov A., Polgár K.* Different incorporation of Cu^+ and Cu^{2+} in lithium tetraborate single crystals. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, 249, 012008–012008-6
23. *Huy B.T., Quang V.X., Ishii, M.* Radioluminescent mechanism of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$:Cu crystal. *J. Lumin.*, 2010, 130, 2142–2145
24. *Kelemen A., Mesterházy D., Ignatovych M., Holovey V.* Thermoluminescence characterization of newly developed Cu-doped lithium tetraborate materials. *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, 81, 1533–1535
25. *Brant A.T., Buchanan D.A., McClory J.W., Dowben P.A., Adamiv V.T., Burak, Ya.V., Halliburton L.E.* EPR identification of defects responsible for thermoluminescence in Cu-doped lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) crystals. *J. Lumin.*, 2013, 139, 125–131

26. Kobayashi M., Ishii M., Senguttuvan N. Scintillation characteristics of undoped and Cu⁺-doped Li₂B₄O₇ single crystals. Проблемы спектроскопии и спектрометрии (Problems of Spectroscopy and Spectrometry, Ekaterinburg, UrFU) 34, 2015, 71-89 arXiv:1503.03759 [physics.ins-det]

27. Romet I., Aleksanyan E., Brik M.G., Corradi G., Kotlov A., Nagirnyi V., Polgár K. Recombination luminescence of Cu and/or Ag doped lithium tetraborate single crystals. J. Lumin., 2016, 177, 9–16

28. Thompson J.J., Ziemer P.L. The thermoluminescent properties of lithium borate activated by silver. Health Physics, 1973, 45(4), 435–441

29. Adamiv V.T., Burak Ya.V., Kityk I.V., Kasperczyk J., Czerwikki M., Smok R. Nonlinear optical properties of Li₂B₄O₇ single crystals doped with potassium and silver. Opt. Mater., 1997, 8, 207–213

30. Brant A.T., Kananan B.E., Murari M.K., McClory J.W., Petrosky J.C., Adamiv V.T., Burak Ya.V., Dowben P.A., Halliburton L.E. Electron and hole traps in Ag-doped lithium tetraborate (Li₂B₄O₇) crystals. J. Appl. Phys., 2011, 110, 093719–093719-7

31. Ignatovych M., Fasoli M., Kelemen A. Thermoluminescence study of Cu, Ag and Mn doped lithium tetraborate single crystals and glasses. Radiat. Phys. Chem., 2012, 81, 1528–1532

32. Brant A.T., Buchanan D.A., McClory J.W., Adamiv V.T., Burak Ya.V., Halliburton L.E., Giles N.C. Photoluminescence from Ag²⁺ ions in lithium tetraborate (Li₂B₄O₇) crystals. J. Lumin., 2014, 153, 79–84

33. Buchanan D.A., Holston M.S., Brant A.T., McClory J.W., Adamiv V.T., Burak Ya.V., Halliburton L.E. Electron paramagnetic resonance and thermoluminescence study of Ag²⁺ ions in Li₂B₄O₇ crystals. J. Phys. Chem. Solids, 2014, 75, 1347–1353

34. Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю. Катодолюминесцентные источники света (современное состояние и перспективы). УФН, 185(8), 2015, 853–883

35. Малашкевич Г.Е., Маханек А.Г., Семченко А.В., Гайшун В.Е., Мельниченко И.М., Подденежный Е.Н. Спектрально-люминесцентные свойства и структура оптических центров Eu- и Ce-Eu-содержащих кварцевых гель-стекол. ФТТ, 1999, 41(2), 229–234

36. Малашкевич Г.Е., Семкова Г.И., Ступак А.П., Суходолов А.В. Кварцевые гель-стекла с высокой эффективностью сенсibilизации в системе Ce³⁺-Tb³⁺ ФТТ, 2004, 46(8), 1386–1392

37. Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A.J. Non-Cryst. Solids 188(1-2), 1995, 107-117

Отделение физических наук

Н.Ю. Верещагина, М.И. Данилкин, Д.А. Спасский

**Структура центров свечения и захвата
в легированном тетраборате лития**

Формат 60 x 84/16

Гарнитура Таймс

Усл. печ. л. 1,22. Усл. изд. л. 0,86

Тираж 20 экз.

Издатель – Российская академия наук

Подготовлено к печати

Управлением научно-издательской деятельности РАН

Отпечатано на оборудовании Управления делами РАН

Издано в авторской редакции

Издается в соответствии с распоряжением
президиума Российской академии наук
от 24 октября 2017 г. №10106-765,
распространяется бесплатно.