

УДК 564.273:620.192.41:535.377

П. П. Пуга, П. С. Данилюк, В. М. Красилиця, І. І. Турок,
О. І. Гомонай, М. М. Біров, П. Н. Волович, І. І. Чичура, В. М. Різак
ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
e-mail: actinate@gmail.com

РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ І СПЕКТРОСКОПІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІОНІВ Er^{3+} У ПОЛІКРИСТАЛІЧНОМУ ТЕТРАБОРАТІ ЛІТІУ

Вивчено спектри рентгенолюмінесценції полікристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у спектральному діапазоні 200–800 нм. Показано, що всі ідентифіковані максимуми в залежності $I_{\text{рл}} = f(\lambda)$ зумовлені забороненими за парністю внутрішньоцентровими випромінювальними переходами в межах $4f$ -конфігурації іона Er^{3+} зі збуджених рівнів тонкої структури вищих мультиплетів на рівень основного терма $^4I_{15/2}$.

Ключові слова: тетраборат літію, конфігурація, терм, мультиплет, полікристал, рентгенолюмінесценція.

Вступ

Тетраборат літію (ТБЛ), якому властива тканиноеквівалентність, є перспективним матеріалом для термолюмінесцентної дозиметрії. Він прозорий у широкій спектральній області і має високу радіаційно-оптичну стійкість, що дає можливість його застосування в якості твердотільних детекторів іонізуючого випромінювання, елементів силової короткохвильової лазерної техніки та нелінійної і інтегральної оптики у видимій і ультрафіолетовій спектральній області [1–5]. Тому розробка таких матеріалів для радіаційного контролю є актуальною. Із точки зору практичного використання ТБЛ в якості дозиметричного матеріалу важливе значення приділяється і питанню покращення його люмінесцентної ефективності. Одним із таких методів, завдяки якому можливо цього досягти, є активація $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ оксидами рідкоземельних елементів (РЗЕ), яке в значній мірі базується на спектроскопічних властивостях багатозарядних іонів лантаноїдів у боратних структурах. У матрицю ТБЛ домішкові іони РЗЕ зазвичай входять як тризарядні іони і, в принципі, можуть взаємодіяти із електронними і дірковими центрами захоплення, утворюючи при цьому термодина-

мічно стійкі активні оптичні центри, які можливо ідентифікувати методами електронного парамагнітного резонансу [6]. З іншого боку, вивчення зміни електронної і локальної структури таких центрів люмінесценції в розупорядкованих складних оксидних сполуках є важливим для квантової електроніки та фізики твердого тіла.

Раніше [5, 7] нами були вивчені спектри оптичного поглинання та рентгенолюмінесценції (РЛ) склоподібного тетрабората літію, активованого Er_2O_3 . Було цікавим вивчити поведінку іонів Er^{3+} при збудженні рентгенівським випромінюванням у полікристалічному ТБЛ. Із практичної точки зору важливим є і питання природи цих випромінювальних центрів, детальний аналіз структури їх енергетичних рівнів, вивчення різних енергетичних взаємодій між ними, які призводять до складних процесів передачі енергії збудження у полікристалічному $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. В даній роботі досліджені спектроскопічні характеристики іонів Er^{3+} у полікристалах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ під дією рентгенівського випромінювання.

Експериментальна частина

У представлений роботі приведено результати вивчення спектрів рентгенолюмінесценції полікристалічного тетраборату

літію — одного із найбільш активно досліджуваних і перспективних для практичного використання рідкоземельних активаторів діелектричних і напівпровідникових сполук у різних фазових станах. У структуру ТБЛ домішкові іони РЗЕ зазвичай входять як тризарядні іони, які займають у каркасі полікристалу $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ взаємовіддалені позиції, що сприяє появі їх власної люмінесценції [5–10]. Особливо це характерно для полікристалічної структури, входження в яку важких металів реалізується набагато простіше, ніж у кристалічну та склоподібну [11].

Активовані Er_2O_3 полікристалічні зразки ТБЛ, які досліджувалися в роботі, були одержані методом синтезу у платинових тиглях із розплавленого монокристала $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ високої оптичної якості і активатора Er_2O_3 . Гомогенізація одержаного розплаву відбувалася протягом 2 годин при температурах 900–950°C. Після цього розплав невеликими порціями виливався на охолоджений масивний полірований диск із нержавіючої сталі, на якому, внаслідок незмочуваності поверхні, кристалізувався у вигляді напівсфер, розмір яких залежав від кількості вилитої розплаву. Після охолодження із одержаного продукту виготовляли зразки для експериментальних досліджень.

Вивчення спектрів РЛ проводилось у спектральному діапазоні 200–800 нм. Збудження спектрів здійснювалось за допомогою рентгенівської трубки БСВ-21 із кобальтовим антикатодом при прикладеній напрузі 30 кВ і струмі 15 мА. Виміри проводилися при кімнатній температурі за допомогою автоматизованої установки на базі монохроматора МДР-23. В якості приймача випромінювання використовувався фотоелектронний помножувач ФЕП-106. Реєстрація експериментальних даних на виході ФЕП забезпечувалася використанням комп'ютерної програми, завдяки якій задавалась необхідна кількість відліку фотонів у кожній точці заданого спектрального інтервалу та крок сканування спектру із послідуною обробкою результатів вимірювань.

Результати та їх обговорення

Нами досліджена концентраційна залежність рентгенолюмінесценції неактивованого та активованого полікристалічного тетрабората літію у межах 0,0000–0,0500 мол. % Er_2O_3 . Енергетичні залежності $I_{\text{РЛ}} = f(\lambda)$ для різних концентрацій Er_2O_3 у полікристалічній матриці тетрабората літію приведено на рисунку. Для порівняння на рисунку також показано спектр РЛ монокристаличного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, для якого характерний порівняно вузький пік із максимумом при 314 нм, який проявляє складну структуру з особливостями при 274, 328, 350, 404, 440 і 485 нм (рисунк а). На рисунку б приведена енергетична залежність для нелегованого полікристалічного ТБЛ, яка характеризується широкою інтенсивною смугою із максимумом при 322 нм, і яка також проявляє складну структуру із особливостями при 356, 420, 454, 500 і 540 нм. Природу цих особливостей пояснено в [11]. При введенні 0,0005 мол. % оксиду ербію (рисунк в) структура спектра люмінесценції змінюється в усій спектральній області. В інтервалі 240–450 нм спостерігається широка смуга складної структури з особливостями при 244, 252, 278, 290, 305, 318, 325, 336, 358, 376, 394, 409, 429 та 435 нм. Окрім цього, в області 450–650 нм зафіксовано ряд слабоінтенсивних особливостей при 450, 478, 498, 525, 530, 572, 586, 594 нм. Подальше збільшення концентрації Er_2O_3 (рисунки г і д) дещо змінюють структуру спектра, а інтенсивність випромінювальних смуг в області 300–450 нм зростає. В цей же час зі збільшенням концентрації оксиду ербію спостерігається чіткіша вираженість максимумів в області 250–650 нм, а в області 650–800 нм спостерігається їх менша вираженість і зглаженість. В першу чергу це стосується особливостей у спектральному діапазоні 300–450 нм (рисунк г, д), які зі збільшенням концентрації Er_2O_3 трансформуються у більш виражені максимуми меншої ширини і більшої амплітуди.

Цікавим із практичної точки зору є спектр РЛ із концентрацією 0,01 мол. %

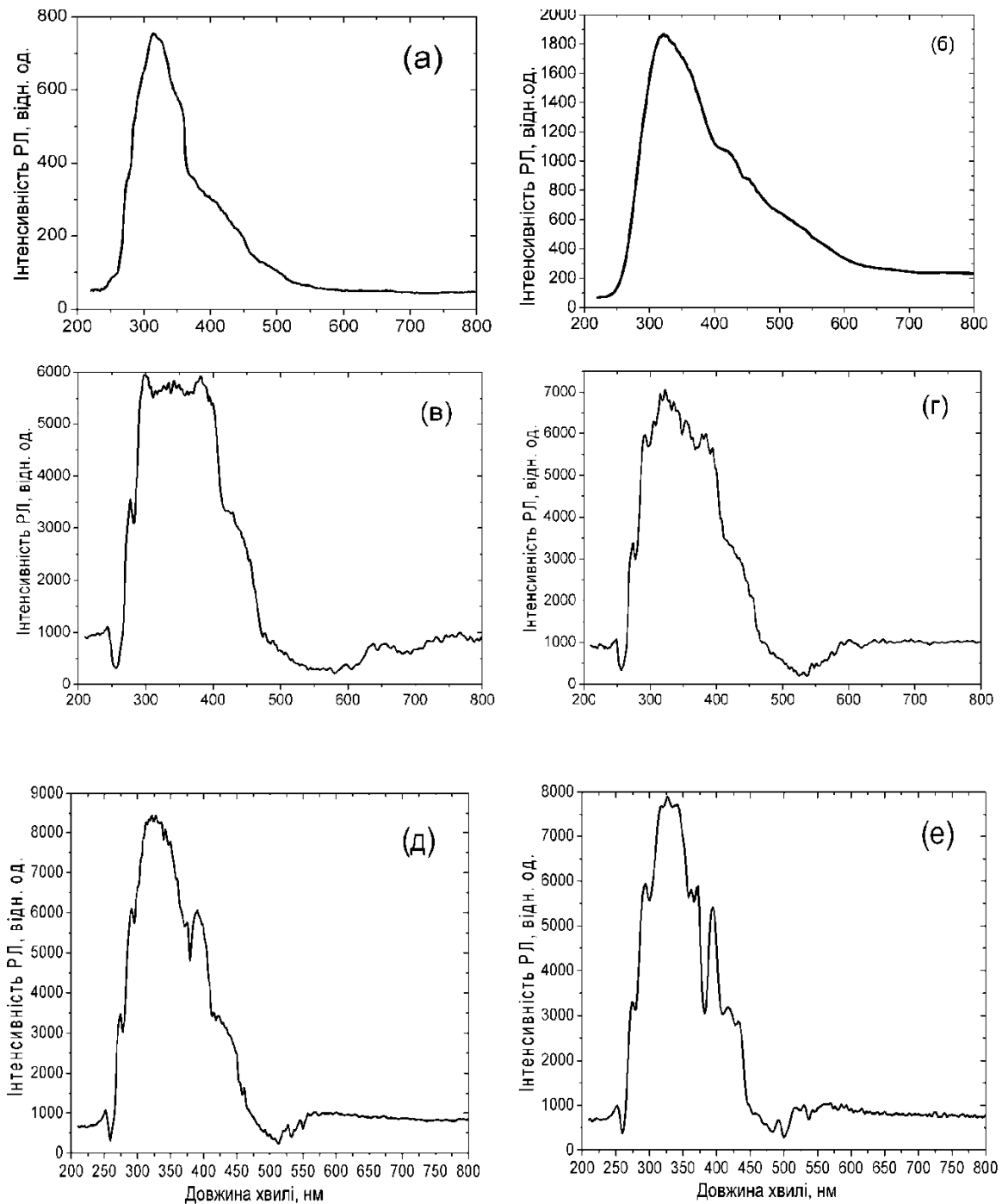


Рис. 1. Спектри РЛ полікристалічного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, активованого Er_2O_3 : а – монокристал; б – полікристал; в – 0,0005; г – 0,001; д – 0,01; е – 0,05 мол. % ($T=293\text{ K}$).

Er_2O_3 (рисунок д). Для цього зразка спостерігається ріст інтенсивності РЛ-випромінювання в області 200–400 нм.

Аналогічна ситуація для такого складу ТБЛ: 0,01 Er_2O_3 була зафіксована у спектрі РЛ і для склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ [7], при цьому також спостерігається суттєва диференціація спектру (рисунок д). В першу чергу це стосується широкої смуги випромінювання в області

довжин хвиль 240–500 нм. Окрім того, при концентраціях оксиду ербію 0,001, 0,01 та 0,05 мол. % в залежностях $I_{\text{РЛ}} = f(\lambda)$ проявляються чіткі максимуми на довжинах хвиль 326 та 394 нм, які слабо виражені при мінімальній концентрації 0,0005 мол. % Er_2O_3 (рисунок г–е). При цьому також спостерігається зміна структури спектру. При відносно незначній зміні інтенсивності смуг РЛ у діапазоні

300–375 нм широка смуга складної структури трансформується у відносно вузьку смугу із особливостями при 318, 326, 336, 362 та 372 нм (рисунок **е**). Слід відмітити, що в області 200–300 нм для всіх концентрацій структура смуг при 244, 252, 274 та 294 нм (рисунок **б – е**) зберігається при відносно незмінній їх інтенсивності. В той же час в області 375–650 нм проявляються люмінесцентні смуги значної, у порівнянні із неактивованим ТБЛ, інтенсивності із максимумами при 419, 436, 450, 465, 478, 498 нм (рисунок **в – е**), які не зафіксовано в РЛ спектрі полікристалічного тетраборату літію. Окрім того, в спектральній області 500–650 нм для всіх активованих зразків проявляються широкі смуги із максимумами 510, 525, 530, 560, 572, 610 та 626 нм. В області 650–800 нм для $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7: 0,0005 \text{Er}_2\text{O}_3$ зафіксовано чотири максимуми ($\lambda = 660, 694, 722, 778 \text{ нм}$), які згладжені в РЛ-спектрах інших складів.

Зі збільшенням концентрації ербію до 0,05 мол. % (рисунок **е**) в області 200–600 нм в залежності $I_{\text{РЛ}} = f(\lambda)$ спостерігається яскраво виражена структура у вигляді 17 максимумів, які в тій чи іншій мірі проявлялись при інших концентраціях оксиду ербію (рисунки **в – д**). Така трансформація зумовлена збільшенням числа активаторних центрів, утворенням вакансій та міжкристалітних іонів, що призводить до відмінностей в типі зарядової компенсації (зміна локальної симетрії домішкового іона), перерозподілу інтенсивностей і збільшенню неоднорідного звуження спектральних ліній без суттєвого зміщення центрів ваги окремих мультиплетів.

При інтерпретації спектрів РЛ ми виходили із даних про енергетичне положення рівнів вільного іона Er^{3+} [12, 13]. Дані про особливості в залежностях $I_{\text{РЛ}} = f(\lambda)$ і їх ідентифікація переходами у спектрі іона Er^{3+} приведені в таблиці. Як відомо [14, 15], взаємодія іонів РЗЕ із внутрішнім полем полікристалічної фази порівняно незначна, тому розщеплення рівнів кристалічним полем набагато менше, ніж мультиплетне розщеплення, зумовлене в основному спин-орбітальною

взаємодією. Виходячи із цього, можна стверджувати, що центри ваги РЛ смуг, які зафіксовані нами, відповідають енергетичним переходам між рівнями із рівними значеннями повного кутового моменту J вільного іона Er^{3+} . Відхилення максимумів РЛ пов'язані, на наш погляд, із впливом електронних переходів на локалізовані енергетичні стани полікристалічної структури ТБЛ, яка додатково деформується полем активатора [14].

Загалом у залежності $I_{\text{РЛ}} = f(\lambda)$ для полікристалічного тетраборату літію, активованого Er_2O_3 зафіксовано 26 максимумів. Із них нами ідентифіковано 21 (див. таблицю 1). Як видно, всі переходи, як і для склоподібного ТБЛ [7], є забороненими за парністю внутрішньоконфігураційними переходами між енергетичними рівнями в межах $4f$ -конфігурації.

Окрім того, для переважної більшості переходів має місце також порушення строгого правила відбору по повному кутовому моменту ($\Delta J > 1$), а в наближенні LS -зв'язку — ще і за спіном ($\Delta S > 0$) та орбітальним моментом ($\Delta L > 1$). Така ситуація є результатом впливу внутрішнього поля полікристалічної матриці на іони Er^{3+} внаслідок нецентросиметричних взаємодій, що призводить до змішування станів із різною парністю. За рахунок цього знімається заборона на правила відбору за парністю та повним кутовим моментом, які строго виконуються в спектрі вільного іона Er^{3+} . Позначення рівнів використані із [12, 13].

Відмітимо, що на відміну від спектрів склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$, в концентраційній залежності РЛ якого спостерігався перерозподіл інтенсивності максимумів у областях 200–450 нм та 450–800 нм [7], для полікристалічного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ люмінесцентне випромінювання та трансформація спектру фіксуються на фоні основного максимуму неактивованого полікристалу в діапазоні 200–660 нм. При цьому на РЛ випромінювання атомів і іонів літію, бору та кисню [11] накладається випромінювання, зумовлене тризарядними іонами ербію.

**Типи електронних переходів іона Er^{3+} в спектрах РЛ
полікристалічного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$**

№	Максимум смуги випромінювання						Тип електронного переходу
	експеримент			літ. дані [12,13]			
	нм	cm^{-1}	еВ	нм	cm^{-1}	еВ	
1	249	40161	4.98	245	40808	5.06	${}^2I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
2	252	39625	4.92	254	39268	4.86	${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
3	274	36480	4.52	274	36480	4.52	$({}^2H, {}^2G)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
4	294	34024	4.21	295	33849	4.20	${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				301	33240	4.12	${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
5	305	32797	4.06	302	33088	4.10	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				303	32972	4.09	${}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
6	318	31414	3.89	318	31414	3.89	$({}^2P, {}^4D)_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
7	326	30684	3.80	–	–	–	–
8	336	29762	3.69	–	–	–	–
9	358	27933	3.46	359	27825	3.45	${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				363	27585	3.42	${}^2K_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
10	376	26596	3.30	379	26377	3.27	${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
11	394	25388	3.15	404	24475	3.03	$({}^2G, {}^4F)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
12	409	24475	3.03	409	24475	3.03	$({}^2G, {}^4F)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
13	419	23866	2.96	–	–	–	–
14	436	22936	2.84	445	22454	2.78	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
15	461	21692	2.69	451	22182	2.75	${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
16	478	20921	2.59	488	20494	2.54	${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
17	498	20080	2.49	–	–	–	–
18	525	19011	2.36	525	19011	2.36	$({}^2H, {}^4G)_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
19	530	18868	2.34	–	–	–	–
20	550	18182	2.25	546	18300	2.27	${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
21	572	17483	2.17	–	–	–	–
22	586	17065	2.12	–	–	–	–
23	594	16835	2.09	–	–	–	–
24	610	16393	2.03	–	–	–	–
25	626	15974	1.98	–	–	–	–
26	660	15152	1.88	659	15183	1.88	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

$1\text{eV} = 8067 \text{ cm}^{-1}$

На відміну від склоподібного ТБЛ:Er, для полікристалічного ТБЛ, активованого ербієм, в області 650–800 нм спостерігаються згладжені малоінтенсивні смуги, зумовлені рекомбінаційними процесами.

Всі ідентифіковані переходи являють собою переходи зі збуджених станів на основний рівень ${}^4I_{15/2}$ головного терма $4f^{11}$ -конфігурації. Зокрема, в зафіксованому спектрі, як і для скло-подібного ТБЛ [7], можливо виділити кілька груп переходів зі

збуджених рівнів тонкої структури вищих мультиплетів на рівень основного терма ${}^4I_{15/2}$. При цьому тільки три групи: 2K_J ($J = 13/2, 15/2$), 4F_J ($J = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$) та 4S_J ($J = 3/2$) є повними (див. таблицю). Що стосується неідентифікованих випромінювальних смуг, то вони, на наш погляд, зумовлені переходами зі збуджених станів, дані про які відсутні в літературі. При цьому вони можуть відповідати і за переходи зі збуджених

станів на рівень основного терма, і за переходи між збудженими станами.

Із чотирьох максимумів, що зафіксовані в залежності $I_{\text{PL}} = f(\lambda)$ при максимальних концентраціях Er_2O_3 (0,01–0,05 мол. %) два максимуми при 525 нм ($({}^2H, {}^4G)_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) і 550 нм (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) зумовлені переходами із відомих вищих збуджених станів на основний рівень ${}^4I_{15/2}$ (див. таблицю). Вклад в інтенсивність цієї смуги дає також перехід із довжиною хвилі 498 нм, а інтенсивність широкої смуги в області 550 нм зумовлена переходами із довжинами хвиль 510, 525, 572, 586, 594 (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) і 610 (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) (рисунок е). Максимум при 394 нм (рисунок г–е) відповідальний за переходи (${}^2G, {}^4F)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, в той час як перехід із довжиною хвилі 419 нм пов'язаний з переходами із невідомих у даний час збуджених рівнів іона Er^{3+} .

У відповідності із даними [12] відстань між рівнями ${}^2G_{7/2}$ і ${}^2K_{15/2}$ складає 240 см^{-1} ($\Delta\lambda = 4 \text{ нм}$). Із врахуванням ширини максимуму при 358 нм (~8–10 нм) можна стверджувати, що цей максимум зумовлений одночасно двома переходами: ${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 359 \text{ нм}$) і ${}^2K_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 264 \text{ нм}$), які спектрально розділені (рисунок г–е). Аналогічна ситуація спостерігається і для випадку з максимумами в області 350–372 нм, при цьому перший із них може бути зумовлений двома переходами: ${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 359 \text{ нм}$) і ${}^2K_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 363 \text{ нм}$), які через незначну різницю в довжинах хвиль спектрально не розділяються і проявляються у вигляді одного максимуму. Окрім описаних вище люмінесцентних переходів, у спектрах РЛ було зафіксовано 8 випромінювальних ліній із вищих збуджених електронних

станів (${}^2H, {}^2G)_{9/2}$, ${}^2D_{5/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^4G_{5/2}$, ${}^2K_{3/2}$, (${}^2P, {}^4D)_{3/2}$, ${}^2G_{7/2}$, ${}^4I_{9/2}$ на основний рівень ${}^4I_{15/2}$ ($\lambda = 244, 274, 294, 305, 313, 318 \text{ нм}$).

Висновки

Вивчено спектроскопічні характеристики іонів Er^{3+} в полікристалічній матриці $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. В одержаних спектрах рентгенолюмінесценції зафіксовано 26 максимумів, із яких ідентифіковано 21. Показано, що всі енергетичні переходи є забороненими за парністю внутрішньо-конфігураційними переходами між енергетичними рівнями в межах 4f-конфігурації. Виявлено, що для переважаючої кількості переходів має місце порушення строгого правила відбору за повним кутовим моментом ($\Delta J > 1$), а в наближенні LS -зв'язку — ще і за спіном ($\Delta S > 0$) та орбітальним моментом ($\Delta L > 1$). Це є результатом впливу внутрішнього поля матриці на іони Er^{3+} внаслідок несиметричних взаємодій, які призводять до змішування станів з різною парністю, внаслідок чого знімається заборона на правила відбору по парності та повному кутовому моменту. Всі ідентифіковані переходи відповідають за випромінювання зі збуджених станів на основний рівень ${}^4I_{15/2}$ іона Er^{3+} . В спектрі РЛ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Er}^{3+}$ виділено кілька груп переходів зі збуджених рівнів тонкої структури вищих мультиплетів на рівень основного терма ${}^4I_{15/2}$. Показано, що зі всіх груп переходів повними є тільки три: 2K_J ($J = 13/2, 15/2$), 4F_J ($J = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$) і 4S_J ($J = 3/2$). Що стосується неідентифікованих максимумів, то вони можуть бути зумовлені і переходами зі збуджених станів на рівень основного терма ${}^4I_{15/2}$, і переходами між збудженими станами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. McKeewer S.W.S., Moscovitch M., Townsend P.D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. - England, Ashford: Nuclear Technology Publishing. 1995. - 214 p.
2. Гиматова Т.И., Кеprim – Маркус И.Б., Лукьянова Г. П. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. - Новосибирск: Наука, 1985. - 41с.
3. Семиноженко В. П., Гринев Б. В., Долженкова Е. Ф., Дубовик М. Ф., Коршикова Т. И., Толмачев А. В., Шеховцов А. Н. Функциональные

- материалы для науки и техники / Под ред. Монокристаллы щелочных и редкоземельных боратов – новый класс перспективных сцинтиляционных материалов. – Харьков: «Институт монокристаллов», 2001. – с. 48 – 75.
4. Komatsu R., Sugawara T., Sassa K., Sarukura N. and others. Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: generation of the fourth and fifth harmonics of Nd: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ lasers // *Appl. Phys. Lett.* - 1997. - V.70, N26. - P. 3492-3494.
 5. П.С.Данилюк, К.П.Попович, П.П.Пуга, А.И.Гомонай, Н.В.Примак, В.Н.Красилинец, И.И.Турок, Г.Д.Пуга, В.М.Ризак Спектры оптического поглощения и уровни энергии ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития // *Оптика и спектроскопия.* - 2014. – Т. 117, №5. - С. 783-788.
 6. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Laguta V., Chuiko O. Spectroscopy of Cu- and Ag-doped single crystal and glassy lithium tetraborate: luminescence, optical absorption and ESR study // *Functional materials.* - 2005. - V.12, № 2. - P.313–317.
 7. Данилюк П. С., Пуга П. П., Гомонай А. И., Красилинец В. Н., Волович П. Н., Ризак В. М. Рентгенолюминесценция и спектроскопические характеристики ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития // *Оптика и спектроскопия.* – 2015. – Т. 118, №6. - С. 956-961.
 8. Кустов Е. Ф., Бандуркин Е. А., Муравьев Э. Н., Орловский В. П. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. – Москва: Наука, 1981. - 302 с.
 9. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. - К.: Наукова думка, 1978. - 296 с.
 10. Danilyuk P. S., Rizak V. M., Krasylynec V. N., Birov N. N., Chychura I. I., Turok I. I., Puga P. P., Sakalosh I. I., Puga G. D. Spectroscopic Characteristics of Eu ions in absorption and X – ray luminescence spectra of glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. - Clusters and nanostructured materials (CNM-4). Intern. Meeting. – Uzhhorod (Ukraine), 2015. - P.71.
 11. Puga P. P., Popovych K. P., Danilyuk P. S., Krasylynec V. N., Puga G. D., Turok I. I., Kel'man V. A., Chochura 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.
 12. W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} // *Jorn. chem. phys.* - 1968. - V. 49, № 10. - P. 4424 – 4442.
 13. Wybourne B.G. Composition of the electronic states of Nd (IV) and Er (IV) // *J. Chem. Phys.* - 1961. - V. 34, N1. - P. 279-281.
 14. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. - М.: Гос. Изд физ.–мат. лит., Москва – Ленинград, 1963. - 640 с.
 15. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. - М.: Изд. Технико–теоретической лит-ры, 1953. - 456 с.

Стаття надійшла до редакції 20.09.2015

P. P. Puga, P. S. Danilyuk, V. M. Krasylynec, I. I. Turok, O. I. Gomonai,
M. M. Bиров, P. N. Volovich, I. I. Chychura, V. M. Rizak
Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000

X-RAY AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF Er^{3+} IONS IN POLYCRYSTALLINE LITHIUM TETRABORATE

The spectroscopic characteristics of Er^{3+} ions in polycrystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ matrix were studied. It is shown that all energy transitions are parity-forbidden intraconfigurational transitions between energy levels within $4f$ configuration. It is discovered that for most of the transitions there is violation of strict selection rules for total angular momentum ($\Delta J > 1$), and also for spin ($\Delta S > 0$) and orbital momentum ($\Delta L > 1$) in LS coupling approximation. This is caused by the internal field of the matrix having effect on Er^{3+} ions via non-centrosymmetric interaction, which leads to different parity states being mixed, resulting in removing the prohibition of parity and total orbital momentum selection rules. All identified maxima correspond to radiative transitions from the excited levels onto the ground level $^4I_{15/2}$ of Er^{3+} ion.

Keywords: lithium tetraborate, configuration, term, multiplet, polycrystalline, X-ray luminescence

П. П. Пуга, П. С. Данилюк, В. Н. Красилицец, И. И. Турок,
А. И. Гомонай, М. М. Биров, П. Н. Волович, И. И. Чичура,
В. М. Ризак

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

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ Er^{3+} В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТЕТРАБОРАТЕ ЛИТИЯ

Изучены спектры рентгенолюминесценции поликристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в спектральном диапазоне 200–800 нм. Показано, что все идентифицированные максимумы в зависимости $I_{\text{рл}} = f(\lambda)$ обусловлены запрещенными по четности внутрицентровыми излучающими переходами в пределах $4f$ -конфигурации иона Er^{3+} с возбужденных уровней тонкой структуры вышележащих мультиплетов на уровень основного термина $^4I_{15/2}$.

Ключевые слова: тетраборат лития, конфигурация, терм, мультиплет, поликристалл, рентгенолюминесценция.