

ЗАРЯДОВИЙ СТАН ІОНІВ МАНГАНУ ТА СРІБЛА В МОНОКРИСТАЛАХ ЛЕГОВАНОГО ТЕТРАБОРАТУ ЛІТІЮ: ВПЛИВ ІОНІЗУЮЧОГО ОПРОМІНЕННЯ

М. Ігнатович¹, А. Келемен²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

²Інститут ізотопів АН Угорщини, п.с. 77, Будапешт 1525, Угорщина

Методами фотолюмінесценції та оптичного поглинання досліджено ефекти, зумовлені високодозним опроміненням монокристалічних зразків тетраборату літію (ТБЛ), легovanого манганом та сріблом. Виявлено зміну зарядового стану іонів мангану та срібла в опроміненних зразках. Для ТБЛ:Мп перезаряджування здійснюється за схемою: $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{опромінення}} Mn^{3+} + e$ з наступною локалізацією електронів в пастках або ж $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{опромінення}} + \text{дірка} \rightarrow Mn^{3+}$.

Для ТБЛ: Аg спостерігалось відновлення іонів Аg за схемою: $Ag^+ \xrightarrow{\text{опромінення}} Ag^0 + \text{дірка}$, з наступним утворенням нанокластерів nAg^0 у процесі радіаційно стимульованої дифузії. Зареєстровані спектрально роздільні спектри термостимульованої люмінесценції (ТЛ) і встановлено, що іони Mn^{2+} та Ag^+ є випромінювальними рекомбінаційними центрами в процесі ТЛ.

Вступ

Тетраборати літію, легovanі іонами перехідних та рідкоземельних металів, відомі як поліфункціональні матеріали: фотолюмінофори, рентгенолюмінофори, сцинтилятори тощо. Проте найбільш важливим напрямком їхнього застосування є дозиметрія рентгенівського, гамма- та нейтронного випромінювань [1]. Тканиноеквівалентність ТБЛ-матеріалів зумовлює їхнє успішне використання в персональній та клінічній дозиметрії, зокрема в радіотерапії, що базується на методиці термостимульованої люмінесценції. Перевагами ТБЛ-люмінофорів є також їхня висока радіаційна стабільність та лінійність дозової залежності в широкому інтервалі доз (10^{-3} – 10^3 Гр).

В цих застосуваннях синтезовані легovanі тетраборати взаємодіють з різними типами іонізуючого випромінювання. Є підстави очікувати, що опромінення впливатиме на зарядовий стан легуючих домішок (через процес окислення–відновлення), а також на стан кристалічної ґратки ТБЛ (шляхом утворення нових точкових дефектів, «центрів забарвлення» тощо). Тому вивчення змін зарядового стану легуючих домішок в монокристалах ТБЛ в результаті дії іонізуючого випромінювання є важливим, проте, на нашу думку, недостатньо дослідженим.

У наших попередніх роботах детально досліджені за допомогою спектральних методик монокристалічні та склоподібні ТБЛ, легovanі Cu, Eu, Mn та Ag, і отримані переконливі докази того, що їхні люмінесцентні, тобто експлуатаційні характеристики визначаються зарядовим станом та структурною модифікацією ТБЛ матриці [2–5]. Зокрема, у роботі [2] вивчався вплив β -випромінювання (імпульси прискорених електронів в інтервалі доз 10^2 – 10^3 Гр) на фотолюмінесцентні та оптичні характеристики монокристалів ТБЛ, легovanих іонами міді та європію. Пізніше автори робіт [6, 7] виявили зміну зарядового стану $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ у монокристалі $YAlO_3:Mn$, зумовлену іонізацією в результаті дії гамма-випромінювання.

Для розуміння механізму термостимульованої люмінесценції важливо знати зарядовий стан легуючих домішок у попередньо опроміненних зразках. У цьому випадку новітня методика спектрально-роздільної (3-вимірної) ТЛ-спектроскопії дозволяє

отримати інформацію про природу та зарядовий стан люмінесцентних центрів в ТЛ-процесі, оскільки, в ній одночасно реєструється залежність інтенсивності ТЛ як від температури, так і від довжини хвилі.

Отже, метою даної роботи було: 1) вивчення зарядового стану іонів Mn та Ag у монокристалах під дією іонізуючого випромінювання методами фотолюмінесценції та оптичного поглинання; 2) дослідження природи та зарядового стану центрів випромінювання методом термостимульованої люмінесценції з використанням спектрально-роздільної ТЛ спектроскопії.

Зразки та методики вимірювання

Монокристали нелегованого і легovanого Ag або Mn ТБЛ вирощували методом Чохральського. Деталі синтезу монокристалів та виготовлення зразків для спектральних досліджень наведено в роботі [5]. Досліджувані зразки перед опроміненням відпалювали протягом 30 хв при 575 К на повітрі.

Опромінення здійснювали дозами $1,0 \cdot 10^3$ Гр і $1,2 \cdot 10^4$ Гр на лінійному прискорювачі LINAC імпульсами прискорених електронів (з енергією 4 МеВ, тривалістю 2,6 мкс, та дозою 1 Гр в імпульсі). Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) реєстрували за допомогою спектрометра Hitachi F-4500, а спектри оптичного поглинання (ОП) – спектрофотометром JASCO V-550 В.

Спектрально-роздільні спектри термолюмінесценції (3-вимірні спектри ТЛ) зареєстровані на лабораторній установці відділу матеріалознавства Університету м. Мілан.

Експериментальні результати та їх обговорення

Монокристали ТБЛ Mn. На рис. 1 б наведено спектри збудження і випромінювання ФЛ зразка ТБЛ:Mn. Спектр випромінювання (збудження при $\lambda = 410$ нм) складається з широкої моносмуги з максимумом при $\lambda = 608$ нм, яка може бути віднесена до переходу ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ іона Mn^{2+} . Спектральне положення та її форма практично не відрізняються від неопроміненого зразка, але інтенсивність значно зменшена (рис. 1 а), що зумовлено меншою кількістю іонів Mn^{2+} в опроміненому зразкові.

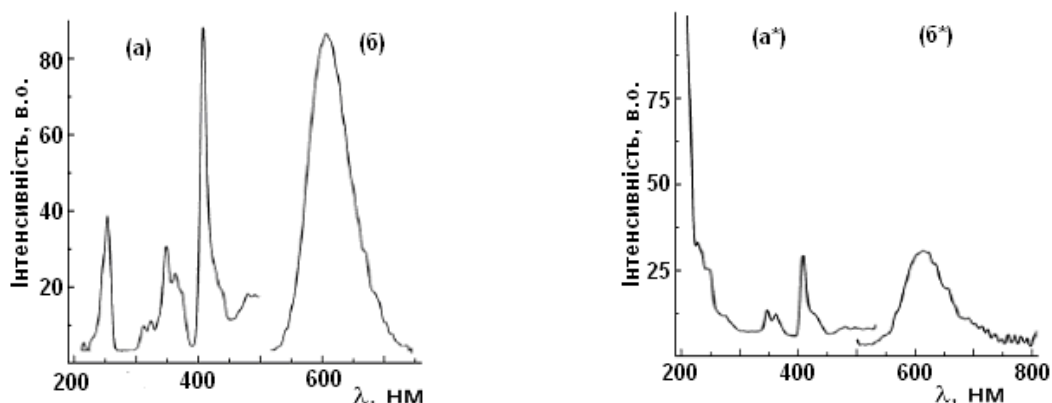


Рис. 1. Спектри ФЛ неопроміненого і опроміненого монокристалів ТБЛ:Mn. 1 а і 1 б – спектри збудження і емісії неопроміненних зразків; 2 а* і 2 б* – спектри збудження і емісії зразків, опроміненних дозою $1,2 \cdot 10^4$ Гр.

У спектрі збудження ФЛ опроміненого зразка виявлено суттєві відмінності у порівнянні зі спектром неопроміненого зразка. У спектрі присутня інтенсивна смуга в інтервалі 205–250 нм на відміну від типової слабо інтенсивної d-d смуги при $\lambda = 250$ нм,

яка спостерігається і у неопромінену зразку. Характерно, що ця смуга в спектрі збудження опроміненого монокристалу ТБЛ:Мп дещо подібна до спектру неопроміненого скла ТБЛ:Мп. Дану смугу ми пов'язуємо зі спектром перенесення заряду (СПЗ) іона Mn^{3+} [5]. З цим припущенням узгоджуються і зміни забарвлення – вихідні зразки монокристалу ТБЛ:Мп (прозорі і безбарвні) стають після опромінення червоно-фіолетовими. Таке ж забарвлення мають і вихідні зразки скла ТБЛ:Мп. Аналогічний колір зразків фосфатного скла, легованого манганом, що містили іони Mn^{3+} , спостерігали автори [8].

На рис. 2 а наведено спектри ОП неопроміненого і опроміненого зразків монокристалу ТБЛ:Мп; рис. 2 б містить диференційні спектри ОП. Видно, що після опромінення з'являються нові смуги в УФ та декілька – у видимій ділянці спектра (при 365, 480 та 620 нм). Смуга в УФ ділянці (при $\lambda = 231$ нм) має всі ознаки СПЗ $O \rightarrow Mn^{3+}$, що добре узгоджується зі спектром збудження опроміненого зразка (рис. 1 б). Отже, в опроміненому монокристалі ТБЛ:Мп окрім іонів Mn^{2+} виявлені також іони Mn^{3+} , тоді як у вихідному зразку є тільки іони Mn^{2+} .

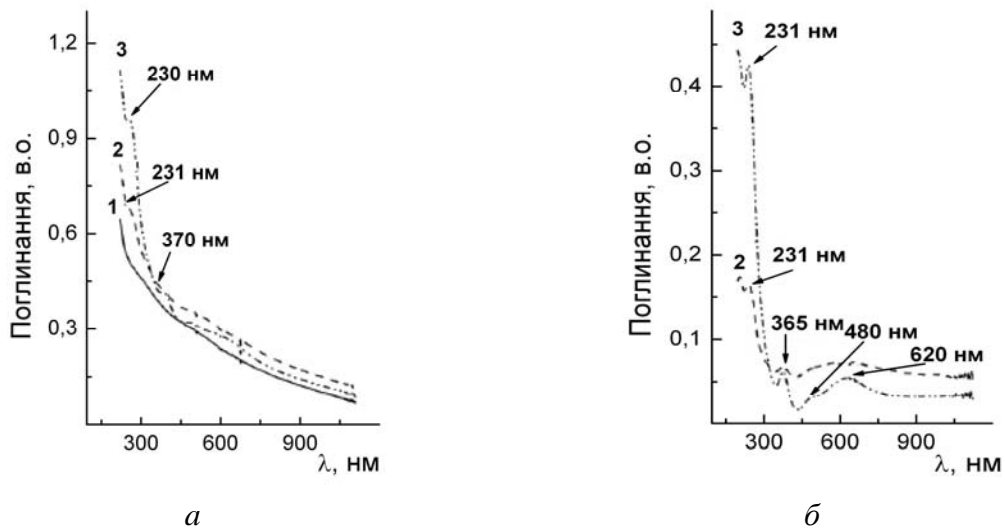


Рис. 2. Вплив опромінення на ОП зразка ТБЛ:Мп. 2(а): неопромінений зразок – 1; опромінений дозою $1,0 \cdot 10^3$ Гр – 2; опромінений дозою $1,2 \cdot 10^4$ Гр. – 3; 2(б): диференційні спектри опроміненних зразків: дозою $1,0 \cdot 10^3$ Гр – 2; дозою $1,2 \cdot 10^4$ Гр. – 3.

Таким чином, отримані методом ФЛ та ОП дані свідчать про зміну зарядового стану мангану в результаті дії опромінення. Відновлення $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ мало ймовірно, оскільки у вихідних неопроміненних монокристалах ТБЛ:Мп відсутні іони Mn^{4+} . Очевидно, перезарядження іонів мангану може відбуватися за схемою:



з наступною локалізацією електронів на пастках, або ж зі захопленням дірки за схемою



Згідно з цими схемами в опроміненних зразках в ТБЛ:Мп з'являються іони Mn^{3+} , кількість яких є функцією поглинутої дози. Процес є зворотнім: після нагрівання опроміненних зразків вони знебарвлюються.

Монокристали ТБЛ:Ag. Спектральне положення та форма спектра випромінювання ФЛ зразка після опромінення (моносмуга при $\lambda = 280$ нм) аналогічні

для вихідного та опроміненого зразків. Водночас спостерігалася певна тенденція до зменшення інтенсивності смуги ФЛ зі зростанням дози опромінення, що, очевидно, пов'язано зі зменшенням концентрації іонів Ag^+ , відповідальних за смугу випромінювання при $\lambda = 280$ нм (рис. 3). Раніше [4] ми пояснили цю смугу в спектрі ФЛ як внутрішньо-центровий перехід іона $\text{Ag}^+ 4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$.

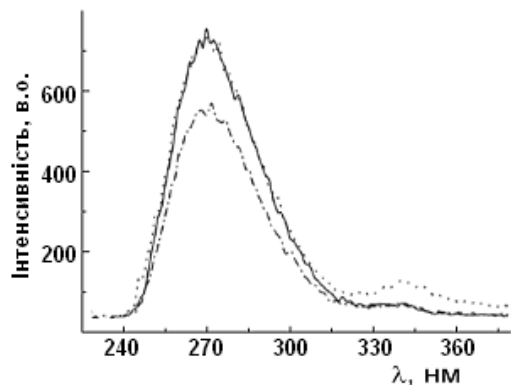


Рис. 3. Залежність емісійного спектра ФЛ монокристала ТБЛ:Ag від опромінення. Суцільна лінія – неопромінений зразок, пунктирна лінія – опромінений дозою $1,0 \cdot 10^3$ Гр; штрих-пунктирна лінія – опромінений дозою $1,2 \cdot 10^4$ Гр.

Вплив опромінення ясно виявлявся в спектрах ОП монокристалів ТБЛ:Ag. На рис. 4 наведено спектри ОП опромінених та неопромінених зразків (4а) та диференційні спектри (4б). Видно, що окрім смуги ОП іона Ag^+ ($\lambda = 205$ нм) з'являється нова широка інтенсивна смуга на ділянці 380–400 нм. У літературі ця смуга відома як смуга плазмонного резонансу (СПР) нанокластерів відновлених іонів Ag^+ . Зазначимо, що смуга плазмонного поглинання нанокластерів в ТБЛ Ag повністю згасає після відпалу протягом 30 хв при 573 К.

Раніше цю смугу виявили під час імпульсного радіолізу розчину AgClO_4 [9]. В подальшому, утворення наночасточок Ag інкорпорованих в оксидах кремнію, титану та цирконію та аналогічну смугу СПР спостерігали в серії робіт [10,11].

Оскільки для срібла не характерний зарядовий стан, більший за +1, то у монокристалі ТБЛ:Ag зміна зарядового стану іонів Ag^+ внаслідок опромінення може здійснюватися тільки за такою схемою.

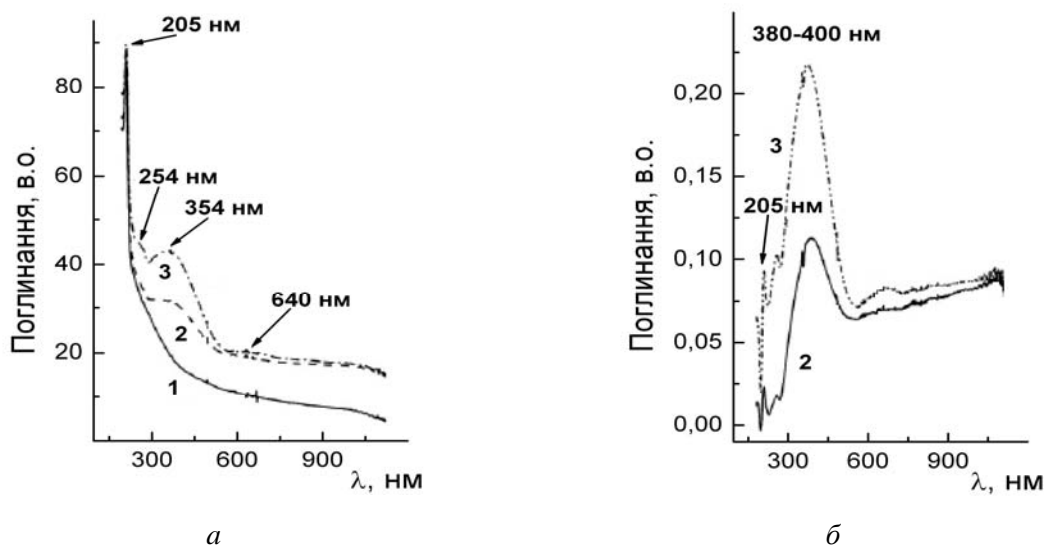
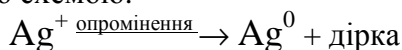


Рис. 4. Вплив опромінення на спектр ОП монокристала ТБЛ:Ag. *a* – неопромінений зразок – 1; опромінений дозою $1,0 \cdot 10^3$ Гр – 2; опромінений дозою $1,2 \cdot 10^4$ Гр – 3; *б* – диференційні спектри опромінених зразків: дозою $1,0 \cdot 10^3$ Гр – 2; дозою $1,2 \cdot 10^4$ Гр – 3.

Отже, опромінення монокристалічних зразків ТБЛ:Ag зумовлює відновлення іонів Ag. Для зразка ТБЛ:Ag, внаслідок значно більшого розміру іона срібла (1,42 Å для Ag⁺ проти 1,06 Å для Li⁺) характерне локальне спотворення кристалічної ґратки, а також розміщення принаймні частини іонів срібла не в позиціях іонів літію, а у міжвузлях. Ці особливості створюють сприятливі умови для дифузії іонів Ag в зразках ТБЛ:Ag під дією опромінення. В процесі радіаційно-стимульованої дифузії атомів Ag утворюються асоціати типу nAg⁰. Через певний проміжок часу деякі з них сягають нанорозмірів.

Спектрально-роздільні спектри термолюмінесценції

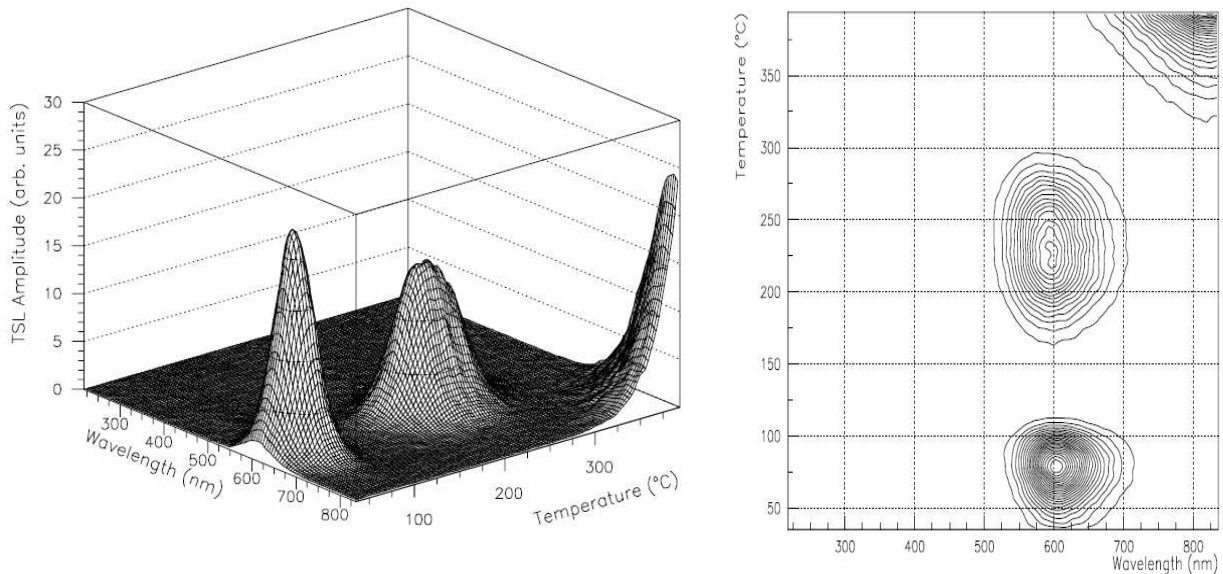
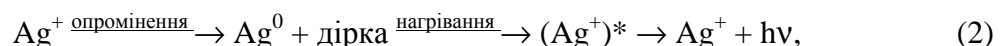
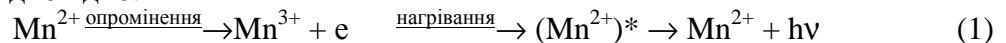


Рис. 5. Спектрально-роздільний ТЛ-спектр монокристала ТБЛ: Mn.

На рис. 5 подано спектрально-роздільний ТЛ-спектр монокристала ТБЛ: Mn. Аналіз рисунків свідчить про присутність двох ТЛ піків термовисвічування при температурах 80 та 230 °С відповідно. Термоемісія для обох піків спостерігається при одній і тій же довжині хвилі (~ 600 нм). Повне співпадіння спектра термоемісії зі спектром фотолюмінесценції ТБЛ: Mn однозначно свідчить, що іони Mn²⁺ відповідають за ТЛ випромінювання [5].

Також зареєстрований спектрально-роздільний ТЛ-спектр монокристала ТБЛ: Ag. В цьому випадку термоемісія, яка спостерігається при 280 нм, і повністю співпадає з фотоемісією зразка ТБЛ:Ag, свідчить, що ТЛ випромінювання зумовлено легуючою домішкою – іоном Ag¹⁺.

Отримані дані дають підстави вважати, що саме іони Mn²⁺ та Ag¹⁺, беруть безпосередню участь в ТЛ процесі в ролі рекомбінаційних центрів. Таким чином, ТЛ емісійні процеси за участю монокристалів ТБЛ: Mn та ТБЛ: Ag можуть бути подані схемами 1 та 2, відповідно.

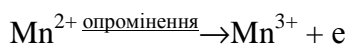


де значком * позначені збуджені стани іонів.

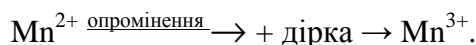
Висновки

1. Методами фотолюмінесценції та оптичного поглинання виявлено зміну зарядового стану іонів мангану та срібла в монокристалах тетраборату літію (ТБЛ) під дією іонізуючого випромінювання.

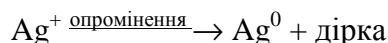
2. Для ТБЛ: Mn перезарядження здійснюється за схемами:



із подальшою локалізацією електронів в пастках, або із захопленням дірки:



3. Для випадку ТБЛ: Ag спостерігалось відновлення іонів Ag за схемою:



з подальшим утворенням нанокластерів $n\text{Ag}^0$ у процесі радіаційно-стимульованої дифузії.

4. Спектрально-роздільні спектри термостимульованої люмінесценції свідчать, що іони Mn^{2+} та Ag^+ є рекомбінаційними центрами в процесі ТЛ.

Література

1. Prokic M. Lithium borate solid TL detectors // *Radiat. Measurements.* – 2001. – V. 33. – P. 393–396.
2. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A. et al. UV and electron radiation-induced luminescence of Cu- and Eu-doped lithium tetraborates // *Radiat. Phys. Chem.* – 2003. – V. 67. – P. 587–591.
3. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., et al. Luminescence characteristics of Cu and Eu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Radiat. Measurements.* – 2004. – V. 38. – P. 567–570.
4. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T. et al. Spectroscopy of Cu- and Ag-doped single crystal and glassy lithium tetraborate: luminescence, optical absorption and ESR study // *Functional Materials.* – 2005. – V. 12. – P. 313–316.
5. Ігнатович М.В. Фотолюмінесценція та оптичне поглинання монокристалів і скла тетраборату літію, легованого іонами срібла та мангану // *Хімія, фізика і технологія поверхності.* – 2009. – Вып. 15. – С. 272–277.
6. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki et al. Radiation and thermally induced effects in $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ crystals // *J. Luminescence.* – 2004. – V. 109. – P. 39–49
7. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak et al. Optical observation of the recharging process of manganese ions in $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ crystals under radiation and thermal treatment // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – P. 6389–5403.
8. Reinsfeld R., Kisilev A., Jorgensen C.K., Luminescence of manganese(II) in 24 phosphate glasses // *Chem. Phys. Letters.* – 1984. – V. 111. – P. 19–24.
9. Ershov B.G., Janata E., Henglein A.. Growth of silver particles in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 339–343.
10. Крилова Г., Єременко Г., Смірнова Н., Фотохімічна генерація нанорозмірних частинок срібла в мезопористих SiO_2 плівках // *Фізика і хімія тверд. тіла* – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 50–55.
11. Ag nanoparticles deposited onto silica, titania and zirconia mesoporous films synthesized by sol-gel template method / G.V. Krylova, Yu.I. Gnatyuk, N.P. Smirnova, A.M. Eremenko, V.M. Gunko // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2009. – V. 50. – P. 216–228.

ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА И СЕРЕБРА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЛЕГИРОВАННОГО ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ: ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М. Игнатович¹, А. Келемен²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

²Институт изотопов АН Венгрии, п.я. 77, Будапешт 1525, Венгрия

Методами фотолюминесценции и оптического поглощения исследованы эффекты, вызванные высокодозным излучением монокристаллов тетрабората лития (ТБЛ), легированных Mn и Ag. Обнаружено изменение зарядового состояния ионов Mn и Ag в облученных образцах. Для ТБЛ:Mn перезарядка осуществляется по схеме: $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{облучение}} Mn^{3+} + e$, с последующей локализацией электронов в ловушках или же с захватом дырки: $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{облучение}} + \text{дырка} \rightarrow Mn^{3+}$. Для ТБЛ:Ag наблюдалось восстановление ионов Ag по схеме: $Ag^+ \xrightarrow{\text{облучение}} Ag^0 + \text{дырка}$, и образование нанокластеров nAg^0 . Измерены спектрально-разрешенные спектры ТЛ и показано, что ионы Mn^{2+} и Ag^+ являются излучающими рекомбинационными центрами в процессе ТЛ.

OXIDATION STATE OF SILVER AND MANGANESE IONES IN DOPED SINGLE CRYSTALS OF LITHIUM TETRABORATE: EFFECT OF IRRADIATION

M. Ignatovych¹ and A. Kelemen²

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine

²Institute of Isotopes, AS Hungary, Budapest, box. 77, Budapest 1525, Hungary

Changes in the oxidation state of silver and manganese doped single crystal lithium tetraborate (LTB) induced by high-dose irradiation were monitored by photoluminescence and optical absorption spectroscopy. For LTB:Mn, a recharging was revealed of Mn according to schemes $Mn^{2+} \xrightarrow{h\nu} Mn^{3+} + e$ or $Mn^{2+} \xrightarrow{h\nu} + \text{hole} \rightarrow Mn^{3+}$. In the case of LTB:Ag, the reducing of Ag^+ to Ag^0 with following creation of nAg^0 nanoparticlies was observed. Spectrally-resolved TL spectra evidenced that Mn^{2+} and Ag^+ ions were the recombination emitting centres.