
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ Sm^{3+} И Gd^{3+}

© 2021 г. А. А. Дергин^{1, *}, С. Г. Мамонтова¹, А. И. Непомнящих¹

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: aleksandrdergin1@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Исследованы стекла на основе тетрабората лития, полученного методом твердофазного синтеза, легированные редкоземельными элементами Sm^{3+} , Gd^{3+} . Измерены спектры поглощения и фотолюминесценции. Рассмотрено явление передачи энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария. Предложена схема энергетических уровней Sm^{3+} и Gd^{3+} в изученных стеклах.

Ключевые слова: люминесцентные стекла, литий-боратные стекла, фотолюминесценция, легирование редкоземельными ионами

DOI: 10.31857/S0132665121040065

ВВЕДЕНИЕ

Детектирование ионизирующих излучений – важная задача во многих отраслях. Существует разные типы детекторов. Как правило, они представлены в виде кристаллов [1]. Также применяются и стеклянные детекторы [2]. Стекла различных составов применяются для обнаружения ионизирующих излучений и тепловых нейтронов, в частности, литиевые стекла, обогащенные ${}^6\text{Li}$, широко используются для детектирования тепловых нейтронов [3].

Выращивание высококачественных кристаллов является трудоемким и длительным процессом, что, в свою очередь, замедляет и увеличивает стоимость производства таких детекторов. Для детектирования мягкого фотонного излучения необходимы тканееквивалентные сцинтилляционные детекторы, эффективный атомный номер которых близок к эффективному атомному номеру мягкой биологической ткани человека ($Z_{\text{eff}} \approx 7.42$). Все это делает создание более простых в изготовлении и не менее эффективных стеклянных сцинтилляционных детекторов актуальной задачей в настоящее время.

Были изучены люминесцентные свойства литий-боратных стекол. Основанием выбора именно этого соединения стало то, что система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ имеет несколько конгруэнтно плавящихся составов с достаточно низкой температурой плавления [4], из-за чего изготовление такого стекла является относительно несложной задачей. Важным фактором является то, что изотопы бора и лития имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов (σ). Это может позволить использовать стекла на их основе в качестве детектора тепловых нейтронов. ${}^{10}\text{B}$ имеет сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 3840$ барн, а его содержание в природном боре около 18.4%. ${}^6\text{Li}$ имеет сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 940$ барн, при этом содержание в природном материале

составляет 7.42%. Работы, посвященные применению ^{10}B и ^6Li для создания детекторов тепловых нейтронов [5–7], показывают, что эти элементы хорошо подходят для регистрации тепловых нейтронов. Литий-боратные стекла могут быть легко легированы редкоземельными ионами, в частности, самарием и европием. Кроме того, имеет смысл добавлять гадолиний, так как ^{155}Gd , ^{157}Gd имеют очень большое значение σ порядка 150 тыс. барн ($1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2$), содержание их в природном гадолинии около 15.6 и 15.8% соответственно. Распад этих изотопов сопровождается вылетом заряженных частиц и гамма-квантов [8]. В связи с вышесказанным, использование выбранных материалов вполне оправдано.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали тетраборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) в качестве соединения для основы стекол. Для получения целевого соединения применяли метод твердофазного синтеза, описанный в работах [9–11]. В качестве исходных компонентов были взяты Li_2CO_3 и H_3BO_3 квалификации “ос. ч.”. Исходные компоненты смешивались в ступке в стехиометрическом соотношении. Нагревание производили в алуноводных тиглях до 300°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ и смесь выдерживали при этой температуре 1 ч для удаления влаги. После этого шихту перемешивали и также в алуноводных тиглях повторно нагревали до 750°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. Затем выдерживалась при этой температуре 1 ч.

Полученное соединение анализировали методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker, Cu-катод.

Легирование производили путем добавления соединений $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Gd_2O_3 в уже синтезированный тетраборат лития, затем смесь помещали в платиновые тигли и нагревали до 920°C . Для плавления всего объема шихту выдерживали при такой температуре 1 ч. Полученный расплав выливали на платиновую пластину. Расплав охлаждали на воздухе, без последующего отжига. На шлифовальных станках подготавливали образцы стекол толщиной 2 мм.

Спектры поглощения полученных стекол снимали на спектрофотометре LAMBDA 950 компании PerkinElmer. Спектры фотолюминесценции получали на люминесцентном спектрометре PerkinElmer LS55. Приведенные в работе данные получены на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновского фазового анализа (рис. 1а), синтезированные вещества на ~91% состоят из фазы целевого соединения, а оставшиеся 9% приходятся на триборат лития. Полученное путем плавления этих прекурсоров стекло измельчали в ступке и проводили РФА. На представленной дифрактограмме видно, что стекло полностью аморфно, без кристаллических включений (рис. 1б). Второй пик гало на дифрактограмме стекла, вероятно, принадлежит стеклянной подложке, на которую был помещен исследуемый образец. Измельченное стекло было изучено на поляризационном микроскопе, была подтверждена изотропная структура стекла.

Спектры поглощения нелегированных стекол (рис. 2, кривая 1) показывают, что полученные образцы обладают высокой прозрачностью и не имеют собственных полос поглощения в диапазоне длин волн 300–800 нм. Показатель поглощения на длинах волн возбуждения (274 нм для Gd^{3+} , 402 нм для Sm^{3+}) равен $3\text{--}6 \text{ см}^{-1}$.

В спектре поглощения стекла, легированного Gd, наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 274 нм (рис. 2, кривая 3), соответствующая переходу $^8\text{S}_{1/2}\text{--}^6\text{I}_{7/2}$ [11]. В стеклах, легированных Sm^{3+} наблюдается набор полос поглощения, относящихся к переходам с основного уровня $^6\text{H}_{5/2}$ на возбужденные уровни $^4\text{D}_{15/2}$,

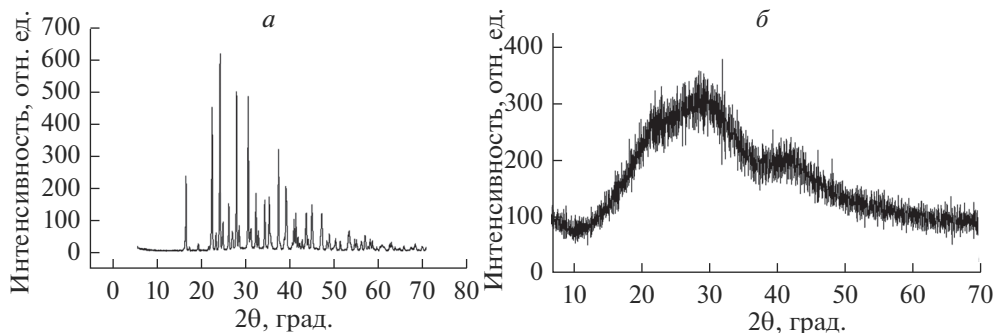


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов: синтезированный тетраборат лития (а), стекло (б).

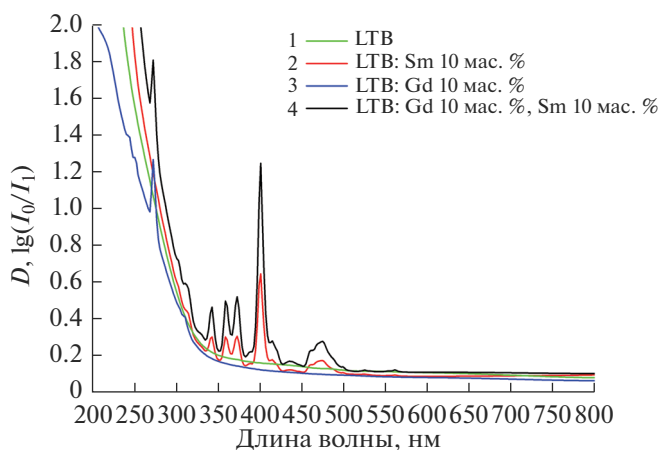


Рис. 2. Спектры поглощения стекол: 1 – нелегированное стекло, 2 – стекло, легированное 10 мас. % Sm^{3+} , 3 – стекло, легированное 10 мас. % Gd^{3+} , 4 – стекло, легированное 10 мас. % Sm^{3+} и 10 мас. % Gd^{3+} .

$^4\text{L}_{17/2}$, $^4\text{K}_{11/2}$ [12]. Стекло, легированное совместно Gd^{3+} и Sm^{3+} , имеет полосы поглощения и самария и гадолиния. Их положение остается таким же, как и у стекол, легированных этими элементами по отдельности. По положению и количеству полос поглощения можно сделать вывод, что в исследованных материалах все добавленные редкоземельные элементы встраиваются в структуру стекол в трехвалентном состоянии.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения и фотолюминесценции стекол, легированных Gd^{3+} и Sm^{3+} . Спектры возбуждения регистрировали по полосе 313 нм для стекол, легированных гадолинием. Для стекол легированных самарием, а также самарием и гадолинием – по полосе 600 нм. Спектры фотолюминесценции снимали при длине волны возбуждения 402 нм для стекол с добавлением Sm^{3+} и 274 нм для стекол, легированных только Gd^{3+} .

В спектре возбуждения стекла, легированного Gd^{3+} (рис. 3, кривая 1) наблюдается характерная полоса возбуждения, совпадающая с полосой поглощения при 274 нм, соответствующая переходу с основного состояния $^8\text{S}_{1/2}$ в возбужденное $^6\text{I}_j$ [13]. В спек-

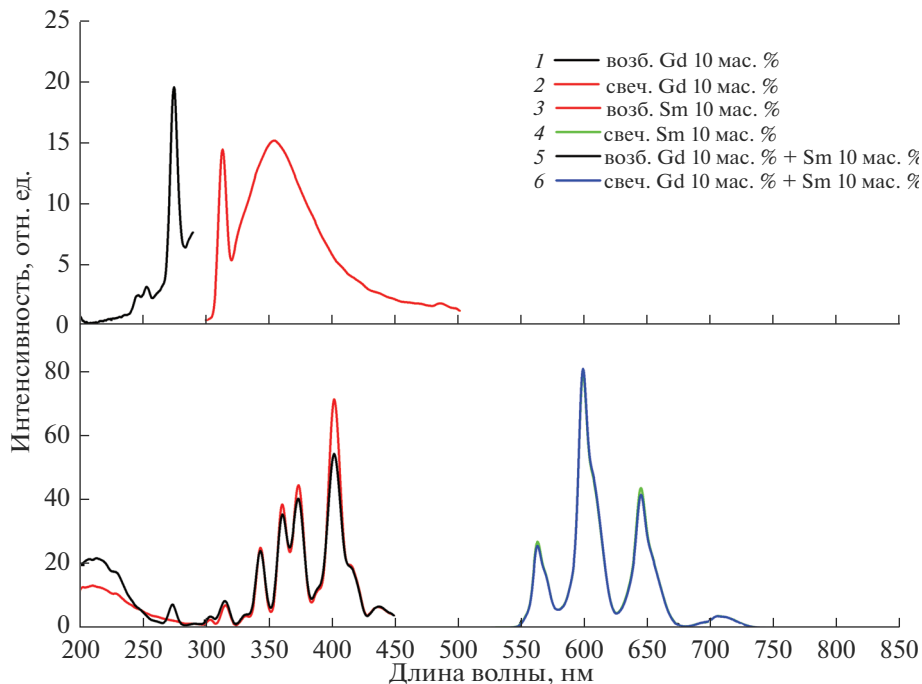


Рис. 3. Спектры возбуждения и фотолюминесценции стекол: 1 – возбуждение стекла, легированного Gd^{3+} , 2 – свечение стекла, легированного Gd^{3+} , 3 – возбуждение стекла, легированного Sm^{3+} , 4 – свечение стекла, легированного Sm^{3+} , 5 – возбуждение стекла, легированного Gd^{3+} и Sm^{3+} , 6 – свечение стекла, легированного Gd^{3+} и Sm^{3+} .

тре свечения этого стекла (рис. 3, кривая 2) наблюдается узкий пик при 313 нм, который соответствует переходу ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{1/2}$. Широкая полоса свечения в районе 350 нм является собственной люминесценцией тетрабората лития. Собственное свечение обусловлено рекомбинацией кислородных дырочных центров с электронами [14]. В спектрах возбуждения стекол, легированных Sm^{3+} (рис. 3, кривая 3), наблюдаются полосы, полностью совпадающие со спектром поглощения. Они соответствуют переходам с основного состояния ${}^6H_{5/2}$ в возбужденные состояния 6P_j . Полосы фотолюминесценции при 564, 600 и 646 нм соответствуют переходам с состоянием ${}^4G_{5/2}$ на ${}^6H_{5,7,9/2}$ [14]. Полоса при 710 нм соответствует переходу ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{11/2}$. Точно такой же спектр фотолюминесценции наблюдается у стекла, легированного одновременно Gd^{3+} и Sm^{3+} . В спектре возбуждения наблюдаются полосы, соответствующие Gd^{3+} и Sm^{3+} . Положение этих полос не изменяется. Свечение Gd^{3+} в коротковолновой области не наблюдается. Спектр свечения меняет только интенсивность, не изменяя форму и положение полос. Так как полосы излучения гадолиния имеют перекрытия с полосами возбуждения самария, можно предположить, что перенос энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария имеет резонансный механизм.

Исходя из полученных спектров возбуждения и фотолюминесценции, предложена схема энергетических уровней Gd^{3+} и Sm^{3+} в стекле $Li_2B_4O_7$. Показан возможный канал передачи энергии от ионов Gd^{3+} к ионам Sm^{3+} (рис. 4). На полосе 264 нм возбуж-

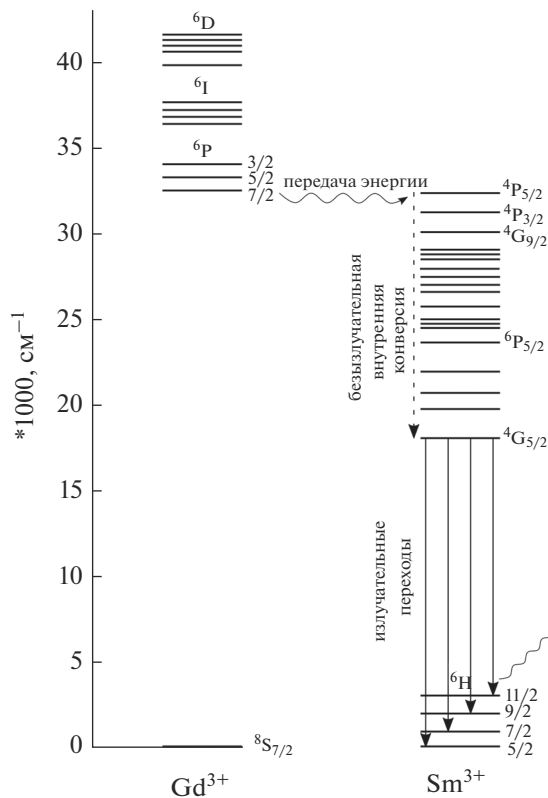


Рис. 4. Схема электронных переходов в стекле $Li_2B_4O_7: Gd^{3+}, Sm^{3+}$.

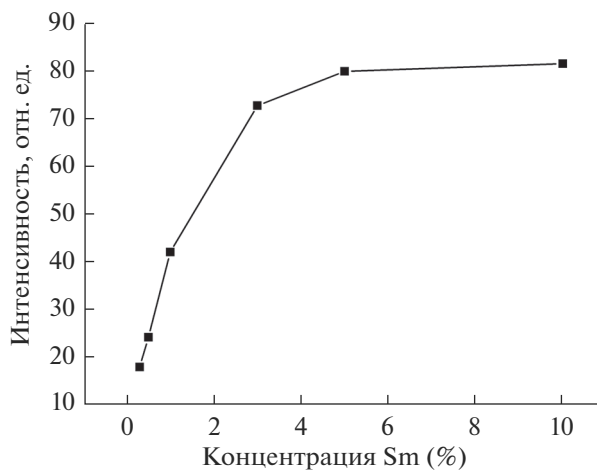


Рис. 5. Зависимость интенсивности свечения стекла, легированного Sm^{3+} , от концентрации примеси.

дается ион гадолиния, после чего энергия передается на ион самария, электроны которого переходят в возбужденные $^4P_{5/2}$, $^4P_{3/2}$, $^4G_{5/2}$ состояния. Далее происходит безызлучательная конверсия до состояния $^4G_{5/2}$ и излучательные переходы, которые мы наблюдаем в спектрах люминесценции.

На рис. 5 показано влияние концентрации на интенсивность свечения. Максимум интенсивности свечения стекол, легированных Sm^{3+} , наступает практически при 5 мас. % и дальнейшее увеличение концентрации до 10 мас. % не дает значительной прибавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен тетраборат лития из соединений борной кислоты и карбоната лития. Его содержание в синтезированном соединении составило порядка 91%. Стекла, полученные на основе тетрабората лития имеют высокую прозрачность в диапазоне от 300 до 800 нм. Редкоземельные элементы Sm^{3+} и Gd^{3+} встраиваются в структуру стекол в трехвалентном состоянии, о чем свидетельствуют спектры поглощения, возбуждения и фотолюминесценции.

В стеклах, легированных Sm^{3+} и Gd^{3+} наблюдается полоса возбуждения при 264 нм, соответствующая наиболее интенсивной полосе возбуждения Gd^{3+} . Спектр свечения в этих стеклах совпадает со спектром свечения стекол, легированных только Sm^{3+} . Это объясняется передачей энергии возбуждения от ионов гадолиния к ионам самария резонансным механизмом.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.25.3.2. “Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами” (0350-2019-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mares V., Schraube H.* Evaluation of the response matrix of a Bonner sphere spectrometer with LiI detector from thermal energy to 100 MeV // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1994. V. 337. № 2–3. P. 461–473
2. *Kaczmarek S.M.* $Li_2B_4O_7$ glasses doped with Cr, Co, Eu and Dy // Optical Materials. 2002. V. 19. № 1. P. 189–194.
3. *Eijl C.W.E. van, Bessière A., Dorenbos P.* Inorganic thermal-neutron scintillators // Nuclear Instruments and methods in Physics Research. 2004. V. 529. № 1–3. P. 260–267.
4. *Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий и оценка термодинамических свойств расплавов в бинарных боратных системах // Теплофизика и аэромеханика. 2005. Т. 12. № 4. С. 669.
5. *Tolga Depci.* Synthesis and Characterization of Lithium Triborate by Different Synthesis Methods and Their Thermoluminescent Properties. PhD diss., Middle East Technical University, 2009.
6. *Mehendale S., Kanaki K., Povoli M., Samnøy A.T., Tambave G., Kok A., Höglund C., Schmidt S., Kazi S.S., Llamas-Jansa I., Kittelmann T., Lai C.-C., Hansen T.E., Pospíšil S., Slavíček T., Röhrich D., Hall-Wilton R.* Characterization of boron-coated silicon sensors for thermal neutron detection // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2020. V. 972. 164124.
7. *Auxier John David II.* “The Development of Lithium Tetraborate Compounds for Thermal Neutron Detection.” PhD diss., University of Tennessee, 2013.
8. *Bondarenko V., Afanasjev A.V., Bečvář F., Honzátko J., Montero-Cabrera M.E., Kuvaga I., Robinson S., Spits A.M.J., Telezhnikov S.A.* Nuclear structure of ^{157}Gd // Nuclear Physics A. 2003. V. 726. № 3–4. P. 175–209.
9. *Mamontova S.G., Dergin A.A., Nepomnyashchikh A.I., Kaneva E.V.* Aspects of lithium tri- and tetraborate synthesis in the subsolidus region // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2020. V. 10. № 1. P. 6–13.
10. *Ardıçođlu B., Özbayođlu G., Özdemir Z., Yılmaz A.* Production and identification of rare-earth doped lithium triborate // J. Alloys and Compounds. 2006. V. 418. № 1–2. P. 77–79.

11. *Верещагина Н.Ю., Данилкин М.И., Спаский Д.А.* Структура центров свечения и захвата в легированном тетраборате лития. М.: Российская академия наук, 2017. 6 с.
12. *Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Плотниченко В.Г., Пырков Ю.Н., Лаврищев С.В., Иванов М.А., Кирюхин А.А., Салецкий А.М., Сысов Н.Н.* Оптическое поглощение ионами Nd^{3+} и Gd^{3+} в эпитаксиальных пленках, выращенных на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ из свинецсодержащего раствора-расплава // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. № 6. С. 1001–1007.
13. *Kaur P., Singh D., Singh T.* Optical, photoluminescence and physical properties of Sm^{3+} doped lead alumino phosphate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 452. P. 87–92.
14. *Kindrat I.I., Padlyak B.V., Drzewiecki A.* Intrinsic luminescence of un-doped borate glasses // *J. Luminescence*. July 2017. V. 187. P. 546–554.
15. *Lin H., Pun E.Y.B., Huang L.H., Liu X.R.* Optical and luminescence properties of Sm^{3+} -doped cadmium–aluminum–silicate glasses // *Applied Physics Letters*. 2002. V. 80. P. 2642–2644.