
ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ОБЛУЧЕННОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Fe И V

© 2021 г. Н. Т. Шардаков*

*Уральский федеральный университет, институт новых материалов и технологий,
ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002 Россия*

**e-mail: n.t.shardakov@urfu.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Изучено влияние рентгеновского облучения на поглощательную способность стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами железа и ванадия. Концентрация добавок менялась от 0.02 до 0.9 ат. %. Были изучены спектры оптического поглощения синтезированных стекол до и после облучения. Показано, что поглощательная способность облученных стекол в УФ области резко возрастает при введении в стекло ионов V^{3+} и V^{4+} и также резко уменьшается при введении ионов V^{5+} . Протекторное действие ионов железа выражено гораздо слабее. Причиной усиления поглощательной способности является рост числа собственных электронных центров окраски, максимумы полос поглощения которых расположены в интервалах 350–400 и 550–560 нм. Полученные данные позволили оценить ширину запрещенной зоны стеклообразного тетрабората лития и ее изменение при введении в стекло ионов железа и ванадия.

Ключевые слова: тетраборат лития, стекло, рентгеновское излучение, оптическое поглощение, радиационные центры окраски, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0132665121060299

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы тетрабората лития $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, обладая комплексом уникальных нелинейно-оптических, акустических и механических свойств используются в акусто- и оптоэлектронике, коротковолновой лазерной технике, нелинейной и интегральной оптике видимого и ультрафиолетового диапазонов [1]. Эти кристаллы прозрачны в широкой области спектра и обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью [2]. Однако радиационная устойчивость резко снижается, когда для получения, например, люминесцентных свойств тетраборат лития активируют РЗЭ или переходными металлами [3]. Возникающий в облученном активированном кристалле дисбаланс ловушек для дырок и электронов может существенно снизить радиационную стойкость материала. Избыток ловушек для электронов при недостатке дырочных ловушек может приводить к накоплению дефектов и разрушению кристаллической решетки [4].

В последнее время внимание исследователей привлекает использование стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами РЗЭ, в качестве перспективного рентгенолюминесцентного материала [5–7]. Показано, что активирование стеклообразного тетрабората лития ионами РЗЭ приводит к образованию в псевдозапрещенной зоне стекла полосы локализованных состояний, которые соответствуют энергетическим уровням иона редкоземельного элемента; установлены переходы между уровнями, ответственными за рентгенолюминесценцию, при активации стекла ионами

Таблица 1. Содержание легирующих примесей в стеклообразном $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Обозначение образца	G-0	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
Легирующий компонент	–	Fe_2O_3	Fe_2O_3	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_4	V_2O_4	V_2O_3
Содержание легирующего компонента, мол. %	–	0.05	0.10	0.14	0.6	1.2	1.95	0.14	1.3	0.14

Tb^{3+} , Er^{3+} и Eu^{3+} . Вопрос о влиянии рентгеновского облучения на оптическое поглощение самой стеклообразной матрицы и влияние многозарядных ионов на ее поглощение до настоящего времени не исследован.

Стеклообразный тетраборат лития широко применяется в качестве матрицы при рентгенофлуоресцентном анализе оксидных материалов [8–10]. Происходит его облучение и при рентгеноструктурном и рентгенофазовом анализе. Вопрос о том, какие изменения происходят при этом в стекле специально никем не изучался.

Цель работы – изучение поглощения видимого света стеклообразным тетраборатом лития после его облучения “мягким” рентгеновским излучением. Интересно проследить изменение этой величины при введении в стекло ионов переменной валентности, способных выступать в качестве ловушек как для электронов, так и для дырок, образующихся при облучении стекла. В качестве добавок использовали ионы ванадия и железа, которые могут находиться в стекле в нескольких валентных состояниях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для синтеза стеклообразного тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ использовали карбонат лития Li_2CO_3 и борную кислоту H_3BO_3 . Железо и ванадий вводили в стекло в виде оксидов Fe_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 (табл. 1). Все реактивы были квалификации “х. ч.”.

Стекла варили в алундовых тиглях при 1273 К в течение 1 ч, затем расплав выливали в графитовые формы, затем отжигали при 800 К для снятия внутренних напряжений и медленно охлаждали до комнатной температуры. Качество отжига проверяли на полярископе-поляриметре ПКС-250 по отсутствию интерференционной окраски. Все образцы были рентгеноаморфными.

После шлифовки и полировки отожженного стекла образцы для исследований представляли собой прозрачные диски диаметром 35 и толщиной 4 и 8 мм. Стекла без добавок были бесцветными, с добавками – имели зеленоватый оттенок. Образцы облучали на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией СРМ-25 в течение 40 с. Использовали рентгеновскую трубку ЗРХВ2 с положительной полярностью напряжения на аноде, материал анода – Rh. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, ток – 30 мА. Каждый образец облучали три–четыре раза. Промежуток времени между облучениями менял от нескольких часов до нескольких месяцев; до и после облучения снимали спектры поглощения образцов на спектрометре Helios Delta в диапазоне от 325 до 1100 нм с шагом 0.5 нм. Коэффициент поглощения для каждого состава стекла рассчитывали по значениям поглощающей способности (A_1 и A_2) двух образцов толщиной d_1 и d_2

$$\alpha = \frac{A_2 - A_1}{d_2 - d_1}.$$

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Стеклообразный тетраборат лития до облучения прозрачен во всем видимом диапазоне. Заметное поглощение наблюдается только на его границах с ИК- и УФ-диапазоном (рис. 1).

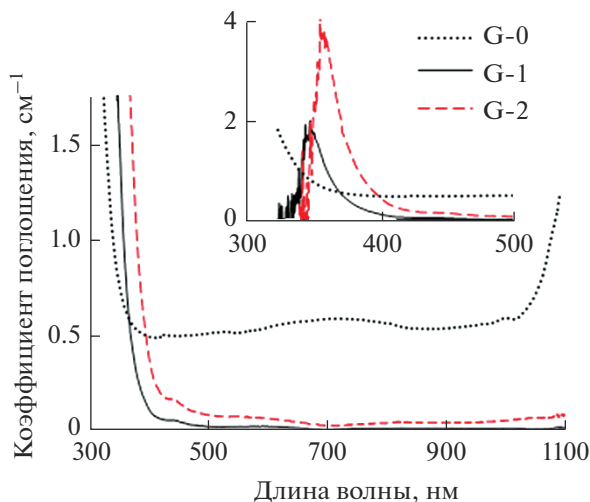


Рис. 1. Коэффициент поглощения стеклообразного тетрабората лития без добавок и легированного ионами Fe^{3+} . На вкладке – изменение коэффициента поглощения на краю области фундаментального поглощения.

Ширина псевдозапрещенной зоны стекла составляет ~ 3.4 эВ, что значительно меньше ширины запрещенной зоны кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, равной ~ 10 эВ [11].

Край фундаментального поглощения хорошо аппроксимируется уравнением, описывающим непрямые запрещенные переходы между валентной зоной и зоной проводимости [12]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2,$$

где α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота падающего света, E_g – ширина запрещенной зоны, B – постоянная (рис. 2).

Подобные зависимости для литиевооборотных стекол наблюдали и ранее [13–15].

Введение небольшого количества ионов железа и ванадия приводит к смещению края фундаментального поглощения в длинноволновую область. Смещение тем сильнее, чем больше концентрация добавки (рис. 3).

Ширина псевдозапрещенной зоны при этом уменьшается: тем больше, чем больше ионный потенциал (отношение заряда к радиусу) вводимого иона (табл. 2).

Облучение стеклообразного тетрабората лития рентгеновским излучением увеличивает поглощающую способность стекла в коротковолновой области спектра и практически не влияет на нее в длинноволновой области (рис. 4).

На спектрах приращения поглощающей способности отчетливо проявляются максимумы в области 330–350 и 540–550 нм. Приращение тем больше, чем больше время облучения.

При введении в стекло ионов железа поглощающая способность облученных стекол практически не меняется, наблюдается лишь смещение коротковолнового максимума на ~ 100 нм в длинноволновую область, максимум в районе 550 нм вырождается в плечо (рис. 5).

В стеклах, содержащих ионы V^{3+} и V^{4+} , после облучения наблюдается значительное приращение поглощающей способности в УФ-области. В стеклах, содержащих V^{5+} , поглощающая способность, наоборот, значительно уменьшается (рис. 6).

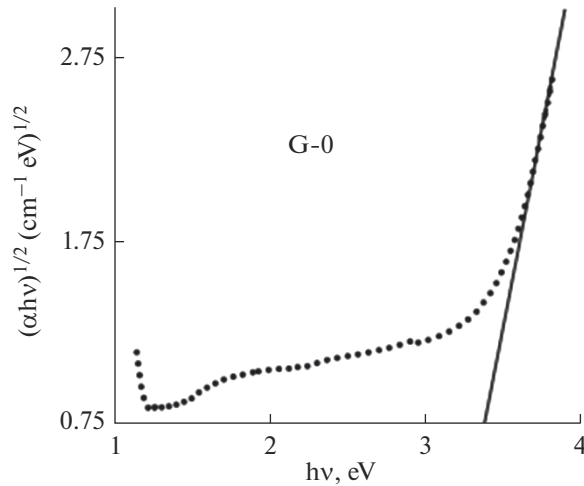


Рис. 2. Графическое определение ширины запрещенной зоны стеклообразного тетрабората лития.

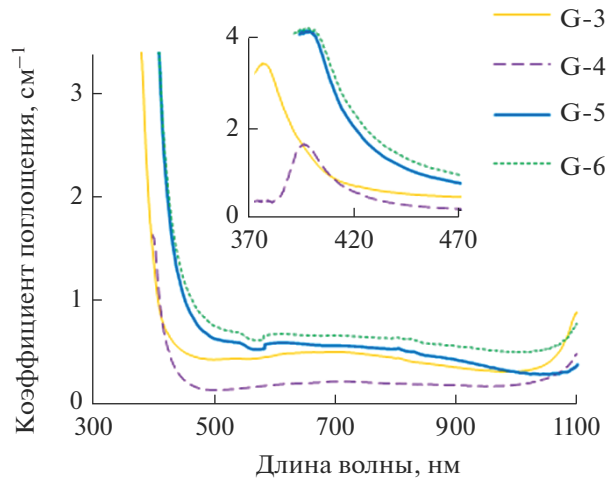


Рис. 3. Коэффициент поглощения стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами V^{5+} . На вкладке – изменение коэффициента поглощения на краю области фундаментального поглощения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Причиной уменьшения ширины запрещенной зоны при переходе от кристалла $Li_2B_4O_7$ к стеклу $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ того же химического состава является появление локализованных состояний, сосредоточенных на нестиковых атомах кислорода и ионах щелочного металла. На энергетической диаграмме первые расположены вблизи потолка валентной зоны и являются акцепторами дырок, вторые – вблизи дна зоны проводимости и являются акцепторами электронов [16]. Локализованные состояния имеют сплошной спектр и располагаются в запрещенной зоне в виде “хвостов” валентной зоны и зоны проводимости.

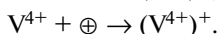
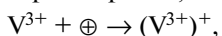
Таблица 2. Содержание легирующего иона и ширина запрещенной зоны исследованных стекол

Обозначение образца	G-0	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
Легирующий ион	—	Fe ³⁺	Fe ³⁺	V ⁵⁺	V ⁵⁺	V ⁵⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ⁴⁺	V ³⁺
Содержание легирующего иона, ат. %	—	0.02	0.05	0.06	0.3	0.6	0.9	0.06	0.6	0.06
Ширина запрещенной зоны E _g , эВ	3.4	3.2	3.1	2.9	2.8	2.7	2.6	3.2	2.9	3.2

Ионы железа и ванадия дополнительно искажают структурную сетку стекла, разброс значений потенциала в этих стеклах становится более сильным, “хвосты” локализованных состояний заходят в псевдозапрещенную зону более глубоко. Следствием этого является уменьшение ее ширины и сдвиг края фундаментального поглощения в длинноволновую область.

Рентгеновское облучение стеклообразного тетрабората лития приводит к появлению термализованных (“горячих”) электронов и дырок, которые захватываются локализованными состояниями, образуя собственные электронные и собственные дырочные центры окраски. Как следствие, наблюдается приращение поглощающей способности стекла.

Введение ионов V³⁺ и V⁴⁺ приводит к уменьшению числа собственных дырочных центров окраски, так как часть дырок захватывается по реакции



Число собственных электронных центров окраски при этом увеличивается, поскольку уменьшается доля электронов, рекомбинирующих с дырками. В результате наблюдается резкий рост поглощающей способности стекла в области с максимумом 350 нм.

При введении в стекло ионов V⁵⁺ часть термализованных электронов захватывается ими

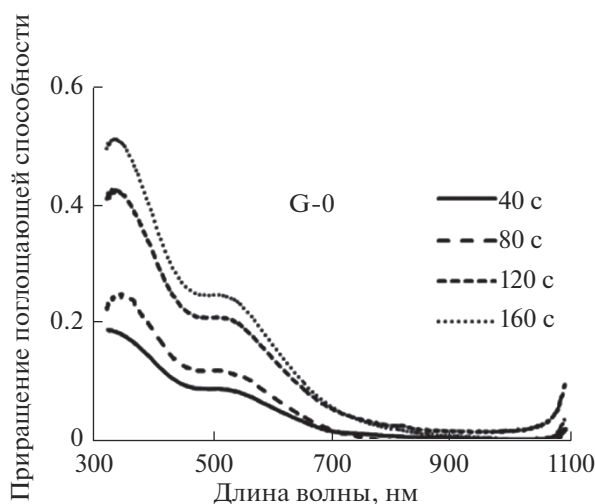
$$V^{5+} + e \rightarrow (V^{5+})^-,$$


Рис. 4. Приращение поглощающей способности стеклообразного тетрабората лития после облучения в течение 40–160 с.

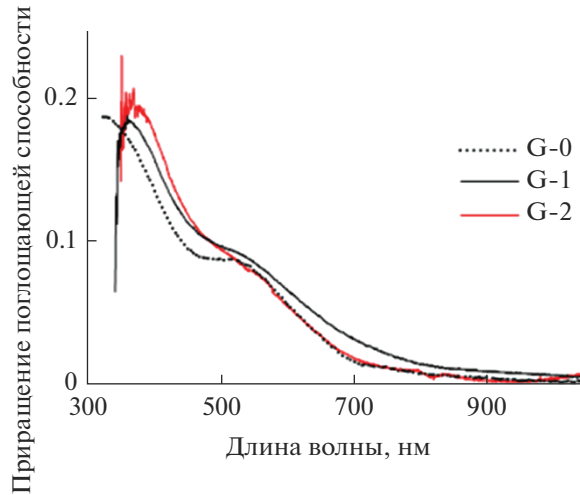


Рис. 5. Приращение поглощающей способности стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами Fe^{3+} , после облучения в течение 40 с.

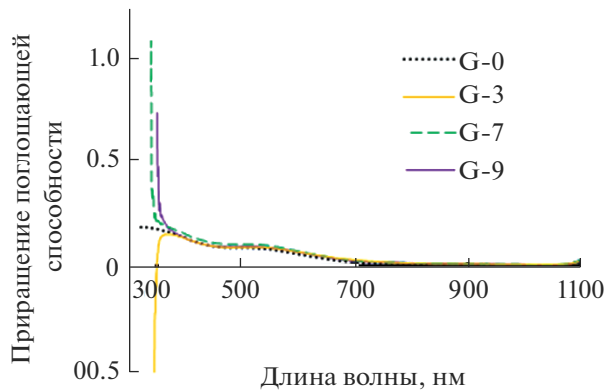
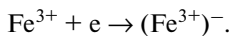


Рис. 6. Приращение поглощающей способности стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами ванадия, после облучения в течение 40 с.

число собственных электронных центров окраски уменьшается. Поглощающая способность стекол в области с максимумом 350 нм резко уменьшается.

Введение в стекло ионов Fe^{3+} уменьшает число собственных электронных центров окраски и поглощающую способность стекол, поскольку часть электронов захватывается ими



В этом случае, однако, изменение поглощающей способности в коротковолновой области практически не наблюдаются. Сдвиг коротковолнового максимума обусловлен, вероятнее всего, изменением типа центра окраски.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклообразный тетраборат лития является прозрачным материалом во всем видимом диапазоне. Разупорядоченность кристаллической решетки при переходе от кри-

стала $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ к стеклу $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ приводит к появлению локализованных состояний в запрещенной зоне. Введение многозарядных ионов в состав стекла уменьшает ширину запрещенной зоны, тем больше, чем больше их ионный потенциал.

Облучение стеклообразного тетрабората лития “мягким” рентгеновским излучением приводит к образованию в нем собственных электронных центров окраски, максимумы поглощения которых соответствуют областям 330–350 и 540–550 нм. Введение в состав стекла ионов железа не изменяет поглощающую способность стекла, однако приводит к изменению типа центров окраски. Введение ионов V^{3+} и V^{4+} приводит к резкому росту концентрации центров окраски и увеличению поглощающей способности стекла. Введение ионов V^{5+} , напротив, уменьшает число электронных центров окраски и поглощающая способность стеклообразного тетрабората лития резко уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komatsu R., Sugawara T., Sassa K., Sarukura N., Liu Z., Izumida S., Segawa Y., Ida S., Fukuda T., Yamanouchi K. Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y₃Al₅O₁₂ lasers // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. № 26. P. 3492–3494.
2. Бурак Я.В., Копко Б.Н., Лысейко И.Т., Матковский А.О., Слупецкий Р.Р., Урманис У.А. Центры окраски в монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1989. Т. 25. № 7. С. 1226–1228.
3. Ignatovych M., Fasoli M., Kelemen A. Thermoluminescence study of Cu, Ag and Mn doped lithium tetraborate single crystals and glasses // Radiation physics and chemistry. 2012. V. 81. № 9. P. 1528–1532.
4. Danilkin M.I., Koksharov Yu.A., Romet I., Seeman V.O., Vereschagina N.Yu., Zubov A.I., Selyukov A.S. Manganese agglomeration and radiation damage in doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Radiation Measurements. 2019. V. 126, July, P. 106134.
5. Пуга П.П., Пуга Г.Д., Попович К.П., Кельман В.А., Красилинец В.Н., Турок И.И., Примак Н.В., Данилюк П.С. Оптическое поглощение и рентгенолюминесценция стеклообразного тетрабората лития, активированного оксидом тербия // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 2. С. 209–216.
6. 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.
7. Данилюк П.С., Пуга П.П., Гомонай А.И., Красилинец В.Н., Гомонай А.И., Пуга Г.Д., Ризак В.М., Турок И.И. Рентгенолюминесценция ионов Eu^{3+} в стеклообразном и поликристаллическом тетраборате лития // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 1. С. 3–10.
8. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 227 с.
9. Шардаков Н.Т., Шавкунова А.Е., Степановских В.В. Рентгенофлуоресцентный анализ литий-боратных стекол $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ (M = Al, Si, Ti, V, Mn, Fe) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 33–40.
10. Бахтияров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра, 1985. 144 с.
11. Колобанов В.Н., Бекер Дж., Доунс С., Заднепровский Б.И., Каменских И.А., Карл А., Михайлин В.В., Нефедов В.А., Рунне М., Тихан Д., Шпиньков И.Н., Циммерер Г. Люминесцентные свойства тетрабората лития // Сборник тезисов докладов Первого всероссийского симпозиума по твердотельным детекторам ионизирующих излучений – ТТД-97. Екатеринбург, 1997. С. 94–95.
12. Semiconductors and semimetals. Edited by R.K. Willardson, Albert C. Beer. Volume 3. Optical properties of III-V compounds. Academic press, New York and London, 1967.
13. Gandhi Y., Purnachand N., Sudhakar K.S.V., Satyanarayana T., Veeraiah N. Influence of modifier oxides on some physical properties of antimony borate glass system doped with V_2O_5 // Materials Chemistry and Physics. 120 (2010). С. 89–97.
14. Srinivasa Rao L., Srinivasa Reddy M., Rami Reddy M., Veeraiah N. Dielectric dispersion in $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glass system doped with V_2O_5 // J. Alloys and Compounds. 464 (2008). С. 472–482.
15. Gahlot P.S., Seth V.P., Agarwal A., Kishore N., Gupta S.K., Arora M. Electron paramagnetic resonance, optical and electrical properties of vanadyl doped alkali germanoborate glasses // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 66 (2005). С. 766–772.
16. Madelung O. Introduction to solid-state theory. Translated by B.C. Taylor. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York. 1978. 184 p.