

Особенности радиотермолюминесценции гамма-облученных боросиликатов

С. З. Меликова, А. А. Гарибов, Н. Н. Гаджиева, А. И. Наджафов

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ-1014, Азербайджанская Республика, e-mail: sevinc.m@rambler.ru*

В диапазоне температур 80–300К изучены особенности радиотермолюминесценции гамма-облученных боросиликатов. Выявлено, что кривые термовысвечивания B_2O_3/SiO_2 характеризуются наличием узкого пика при температуре $T = 136K$ с энергией активации $E_a = 0,16$ эВ и широкого асимметричного пика при $T = 178K$ с $E_a = 0,28K$ с плечом при $T = 205K$ с $E_a = 0,32$ эВ. Установлено, что пик РТЛ при 136К относится к радиационному электронному центру, а пики при 178 и 205К – к дырочным центрам типов V^{3+} и V^{4+} соответственно. Показано, что при содержании B_2O_3 в $SiO_2 \sim 1,5$ масс.% облучение малыми дозами $D_\gamma \approx 0,5-30$ кГр приводит к изменению координационного окружения бора от тетраэдрического к тригональному. При $D_\gamma \leq 30$ кГр формируется радиационноустойчивая стабильная структура боросиликата с максимальным содержанием тригонально-координированных атомов бора.

Ключевые слова: радиотермолюминесценция, боросиликат, гамма-излучение, координация бора, ИК-спектроскопия.

УДК 546.28:535.343

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликаты, обладающие высокой термической и радиационной стойкостью, применяются в качестве конструкционных материалов в ядерных реакторах и диэлектрических – в микроэлектронике и волоконной оптике [1–3]. Порошкообразные или гранулированные боросиликатные пористые стекла служат носителями катализаторов [4]. Как известно, структурное состояние бора в кристаллических соединениях характеризуется двумя координационными числами (3 и 4) относительно кислорода. Варьирование концентрации бора в составе оксидов и изменение его координации позволяют в широких пределах управлять их свойствами, что представляет интерес с точки зрения использования боросиликатов в качестве перспективных материалов в радиационном материаловедении. Процесс изменения координации бора в стеклах определяется не только фактором количественного соотношения между борным ангидридом и оксидами, но и их природой [5–11]. Одним из способов изменения координации бора в боросиликатах является γ -облучение [10].

В настоящей работе представлены результаты радиотермолюминесцентных (РТЛ) исследований, проведенных с целью определения координационного положения атомов бора в исходных и облученных боросиликатах и выявления радиационного преизменения их координации после γ -облучения. Впервые получены кривые термовысвечивания γ -облученных боросиликатов и изучены их особенности. Выбор методики РТЛ

обусловлен тем, что в отличие от других экспериментальных физических способов обнаружения структурных изменений она позволяет с высокой степенью точности определить их температурные характеристики и может дать новую информацию об этих изменениях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы боросиликатов SiO_2/B_2O_3 синтезировались в кварцевых тиглях с твердофазным спеканием спрессованных таблеток смеси мелкодисперсных (~ 50 мкм) порошков борного ангидрида B_2O_3 марки «осч», обогащенных изотопом ^{11}B (99,3%), и кремнезема SiO_2 чистотой 99,99%. Толщина таблеток $d = 2-4$ мм. Содержание B_2O_3 варьировалось от 0,5 до 10 масс.%. Использование высоких температур при гипохимических процессах обычно повышает скорость твердофазных реакций, однако в данном случае для предотвращения улетучивания борного ангидрида синтез проводился в два этапа в следующей последовательности. На первом этапе тигли с таблетированными образцами помещались в печь, температура которой повышалась со скоростью 0,04К/с от комнатной до 873К. При этой температуре образцы выдерживались четверо суток, после чего с такой же скоростью охлаждались до комнатной температуры. На втором этапе образцы подвергались гомогенизирующему отжигу при $T \approx 1273K$ в течение 5 ч.

Образование боросиликатов контролировалось дериватографическим, рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим методами [4–10].

Для дегидросилирования поверхности боросиликатов проводили дополнительную вакуумную обработку образцов при $P = 10^{-5}$ Па в течение 6 ч [11]. Кривые термовысвечивания получали на термолюминографе ТЛГ-69М в диапазоне температур 80–300К при скорости разогрева образцов 0,8 К/с. Для РТЛ анализа образцы предварительно облучали дозой 10 кГр при температуре 77К.

Энергии активации пиков рассчитаны по формуле [12]:

$$E_a = k \frac{RT_{\max}^2}{\Delta T_{1/2}},$$

где T_{\max} – значение температуры пика в максимуме; $\Delta T_{1/2}$ – полуширина пика; R – постоянная Больцмана; k – коэффициент, который в зависимости от вида процесса (захвата, рекомбинации и т.д.) составляет 1÷3.

Образцы облучали γ -квантами ^{60}Co ($E = 1,25$ МэВ) при мощности дозы $dD_\gamma/dt = 0,80$ Гр/с и температуре 77К. Дозиметрию проводили ферросульфатным методом, а поглощенную дозу ($D_\gamma \sim 0,5$ –50 кГр) рассчитывали с учетом электронных плотностей исследуемой системы и дозиметрического раствора [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые термовысвечивания боросиликатов с различным содержанием борного ангидрида, облученных γ -квантами при $D_\gamma \sim 10$ кГр (кривые 1–4). Как видно из рисунка, спектры радиотермолюминесценции $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ состоят из пиков высвечивания – узкого ($\Delta T_{1/2} = 18\text{К}$) при температуре 136К с энергией активации $E_a = 0,16$ эВ и сравнительно широкого асимметричного при 178К ($E_a = 0,28$ эВ). При этом широкий асимметричный пик 178К с полушириной $\Delta T_{1/2} \approx 30\text{К}$ характеризуется наличием высокотемпературного плеча при 205К ($E_a = 0,32$ эВ). По-видимому, наблюдаемые термолюминесцентные центры высвечивания в боросиликатах в основном связаны с наличием в них атомов бора, так как в чистом оксиде кремния термолюминесценция не наблюдается. В то же время B_2O_3 характеризуется наличием сильной фото- и радиолуминесценции [14]. Четко проявляется эффект увеличения интенсивности пика РТЛ при 178К с повышением концентрации борного ангидрида. Увеличение концентрации B_2O_3 в составе боросиликата от 0,5 до 1,5 масс.% приводит к изменению интенсивности пика термовысвечивания при температуре 178К в $\sim 2,5$ раза (кривые 1–3). При этом наиболее интенсивной люминесценцией обладают образцы

с содержанием 1,5 масс.% B_2O_3 (кривая 3). Дальнейшее изменение концентрации борного ангидрида не приводит к росту интенсивности пиков термовысвечивания (кривая 4).

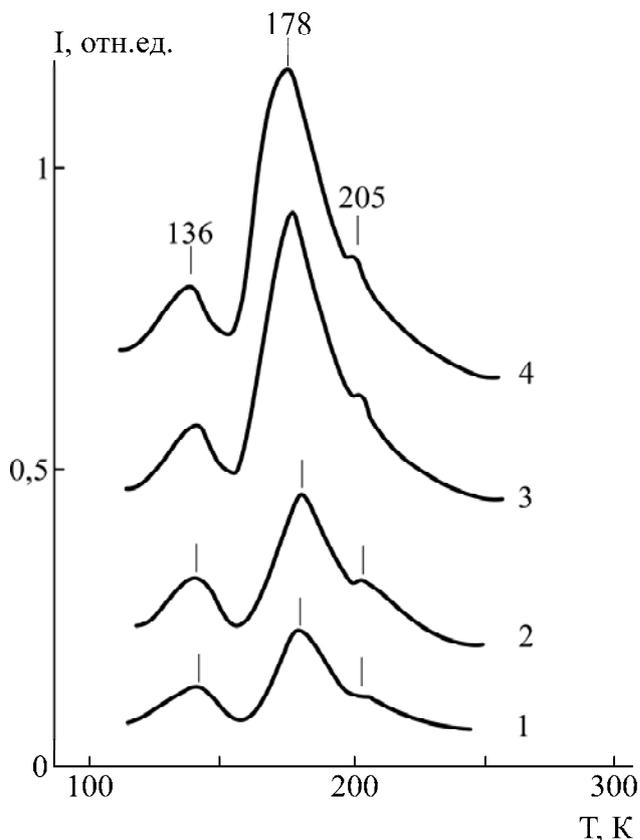
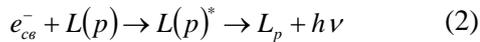


Рис. 1. Кривые РТЛ боросиликата с массовым содержанием B_2O_3 , масс. %: 0,5(1), 0,9(2), 1,5(3) и 3,0(4).

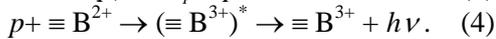
Как известно, основой структуры боросиликатов являются тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ [15]. Однако во многих случаях в их структуру входят и тетраэдры $[\text{BO}_4]^{4-}$. Образование при синтезе боросиликатов со смешанной координацией бора, по-видимому, связано со структурой самого оксида бора. Согласно [16] в структуре оксида бора имеются группировки, связанные с тригонально-(>B-O-B-) и тетраэдрически-координированными (>B-O-B<) атомами бора. Исходя из этого, можно предположить, что сравнительно узкий низкотемпературный пик при $T = 136\text{К}$ относится к электронным, а широкий асимметричный пик с максимумом при температуре 178К – к дырочным центрам различного типа, генерированным при γ -облучении и локализованным на кислородных вакансиях. Асимметрия пика при 178К, возможно, связана с наличием тригонально- и тетраэдрически-координированных групп бора, входящих в решетку кремнезема. По-видимому, пик термовысвечивания при 178К обусловлен с тригонально-, а плечо при 205К – с тетрагонально-координированными атомами бора.

Рекомбинация электронов с дырками, локализованными на кислородных вакансиях, приводит к образованию пика термовысвечивания при $T = 136\text{K}$ по схеме:



где $L(e)$, $L(p)$ – локализованные состояния электронов и дырок соответственно; L_e , L_p – центры локализованных электронов и дырок соответственно.

Рекомбинация дырок с электронами, локализованными на вакансиях кислорода $\equiv B^{2+}$ – между тригонально-координированными атомами бора (B^{2+}) и атомами кремния, сопровождается термовысвечиванием при $T = 178\text{K}$ по схеме

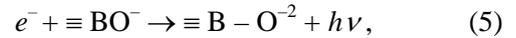


Термовысвечивание при $T = 205\text{K}$, по-видимому, связано с рекомбинацией дырок с электронами, локализованными на кислородных вакансиях в окружении тетрагонально-координированными атомами бора (B^{4+}) и атомами кремния.

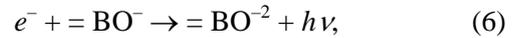
Некоторые особенности проявлялись в ЭПР-спектрах и спектрах фотолюминесценции оксида бора [14, 17]. Так как ЭПР – спектры оксида бора, облученного γ -квантами, в отличие от других оксидов, характеризуются наличием сверхтонкой структуры (СТС) ряда дырочных V-центров с g-фактором $g_{cp} = (g_1 + g_2 + g_3)/3 > g_e$ (где $g_e - g$ – фактор электронных центров F^+). По-видимому, сверхтонкая структура дырочных центров в ЭПР-спектрах оксида бора вызвана наличием различных модификаций. Сравнение значений g-факторов с подобными значениями для дырок, обнаруженных в других оксидных системах, показало, что основная дырка локализована на не-мостиковом атоме кислорода, имеет вид $\geq B-O$ и слабо взаимодействует с ядром атома ^{11}B [17].

Спектр фотолюминесценции исходного оксида бора (B_2O_3) при комнатной температуре выражается только широкой полосой с максимумом излучения при $\lambda = 490$ нм. Облучение его γ -квантами приводит к появлению второго пика с максимумом при $\lambda = 550$ нм [13]. Причем выявлено, что с увеличением значения поглощенной дозы гамма-излучения спектры трансформируются и сопровождаются перераспределением интенсивностей этих пиков (интенсивность пика при 490 нм возрастает \sim в 3,5 раза). По температурным и релаксационным характеристикам ЭПР-спектров и спектров фотолюминесценции установлено, что пики с максимумами при 490

($g = 2,0022$) и 550 нм ($g = 2,041$) относятся к излучательной рекомбинации дырочных V-центров. Максимум люминесценции при 550 нм можно отнести к излучательной рекомбинации электронов с дырками согласно механизму

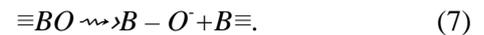


а максимум люминесценции при 490 нм по схеме



которые соответствуют захваченным дыркам, локализованным в различных координационных сферах кислородными атомами с близлежащими анионными вакансиями, генерированными γ -радиацией [18, 19].

С увеличением поглощенной дозы γ -излучения интенсивность пика с максимумом при 550 нм уменьшается, и постепенное его исчезновение еще раз свидетельствует о преобразовании дырочных центров, участвующих в процессах рекомбинации [13]:



С целью выяснения и уточнения природы образовавшегося плеча изучены кривые РТЛ с содержанием 1,5 масс.% B_2O_3 в зависимости от поглощенной дозы облучения $D_\gamma \sim 10 \div 50$ кГр (рис. 2). Как видно из рисунка, с увеличением дозы γ -облучения от 10 до 30 кГр спектры трансформируются: интенсивность пика при $T = 178\text{K}$ увеличивается, снимается его асимметрия, и он становится узким (полуширина $\Delta T_{1/2} \approx 20\text{K}$). При этом происходят уменьшение интенсивности плеча при $T = 205\text{K}$ ($\Delta T_{1/2} \approx 15\text{K}$) и его распад при дозах $D_\gamma \geq 30$ кГр (кривые 1, 2). Полученные РТЛ-данные о пике при $T = 205\text{K}$ подтверждены также путем разложения суммарного контура асимметричного пика на индивидуальные компоненты по программе Origin 5.0. Наблюдаемые особенности изменений кривых термовысвечивания облученных боросиликатов свидетельствуют об изменении координации бора в тетраэдрах (BO_4) из четверного в более низкокоординированное тройное состояние, что связано с перераспределением объемных зарядов в B_2O_3/SiO_2 в результате γ -облучения. Изменения РТЛ-спектра завершаются при поглощенной дозе $D_\gamma \geq 30$ кГр, при которой завершается формирование устойчивого структурного состояния с максимальным содержанием $=BO-$ в составе SiO_2 . Полученные РТЛ-данные подтверждают результаты ИК-спектроскопических исследований, согласно которым преизменяется координация бора в боросиликатах после гамма-облучения [11].

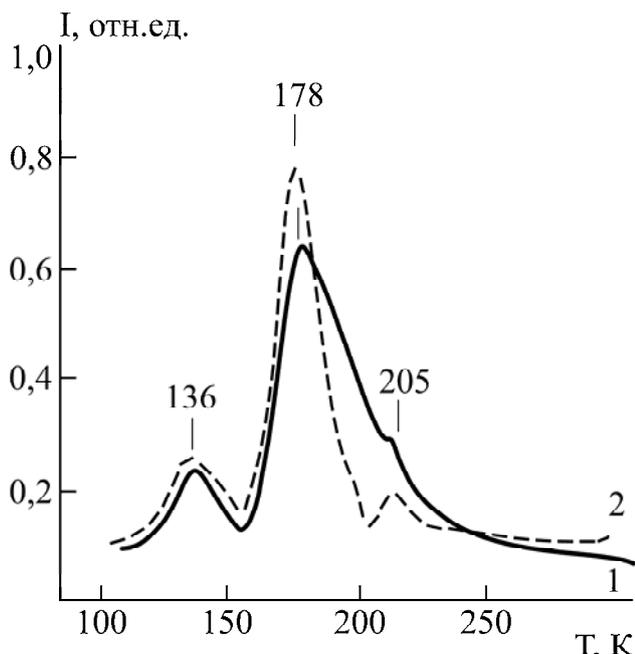


Рис. 2. Кривые термолюминесценции боросиликата 1,5 масс.% B_2O_3 , γ -облученного дозами 10 (1) и 30 кГр (2).

Как известно, интенсивность люминесценции I линейно зависит от концентрации центров свечения N и описывается выражением [20]:

$$I = \text{const } N/G^0,$$

где G^0 – энергия Гиббса кристаллической основы.

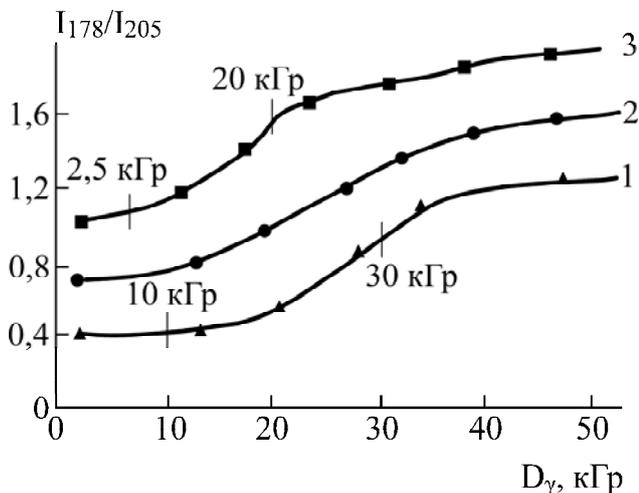


Рис. 3. Дозовые зависимости соотношения интенсивностей РТЛ-пиков тригонально- и тетраэдрически-координированных атомов бора в боросиликатах с массовым содержанием борного ангидрида 0,5 (1), 0,9 (2) и 1,5 масс.% (3).

Поэтому для выявления кинетических закономерностей в качестве количественных параметров нами выбраны интенсивности пиков термовысвечивания при температурах 178 и 205 К и определены их соотношения в облученных боросиликатах с различным содержанием борного ангидрида (рис. 3, кривые 1–3). Как видно из зависимостей $I_{178}/I_{205} = f(D_\gamma)$, концентрация цен-

тров, ответственных за высвечивания при 178 К, увеличивается с содержанием B_2O_3 в составе силиката. Есть определенная область поглощенной дозы облучения, когда генерация дополнительных центров люминесценции не происходит, то есть силикат является радиационностойким. С увеличением содержания бора в силикате значение дозы, при котором соотношение I_{178}/I_{205} не изменяется, уменьшается от 12 до 3 кГр при изменении содержания бора от 0,5 до 1,5 мас.%. Стационарная область в зависимости $I_{178}/I_{205} = f(D_\gamma)$ свидетельствует о том, что наступает равновесие между образованием и гибелью центров люминесценции при воздействии гамма-излучения. Значение поглощенной дозы облучения, при котором наступает стационарная область в зависимости $I_{178}/I_{205} = f(D_\gamma)$, также уменьшается с ростом содержания бора в составе силиката. Эти результаты свидетельствуют о том, что при малых содержаниях бора в составе силиката поглощенная энергия гамма-излучения рас-

пределяется по цепочке $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{B} \quad \text{Si} \quad \text{Si} \\ | \quad | \quad | \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$, и поэтому количество радиационных дефектных состояний в $\geq \text{B-O}$ цепочке сравнительно меньше, чем в силикате с большим содержанием бора. Как видно из (3) и (7), термолюминесценцию при 178 К можно связать с трехкоординированным состоянием бора, которое генерируется при воздействии гамма-излучения. Поэтому величина I_{178}/I_{205} связана с отношением концентрации тригонально- и тетраэдрически-координированных группировок в составе боросиликата. Максимальное содержание тригонально-координированных атомов бора в структуре облученных боросиликатов обеспечивает максимальный выход парамагнитных центров и максимальную интенсивность полосы ИК-поглощения асимметричного колебания мостика Si-O-B [9, 17], при этом удельное электросопротивление уменьшается в ~ 6 раз. Изучение межфазного взаимодействия в композиционных материалах на основе борных волокон также показало, что при меньших наполнениях существенную роль во взаимодействии борных волокон с полимерной матрицей играют тригонально-координированные атомы бора в приповерхностном оксидном слое волокон [21]. Наблюдаемый эффект автор связал со структурной перестройкой в частицах оксида под действием напряжений в матрице, в частности с преобразованием тетраэдрически-координированных атомов бора в тригональные. К тому же введение в состав силиката B_2O_3 в виде катионов B^{3+} облегчает передачу поглощенной энергии адсорбированным молекулам воды и, следовательно, увеличивает радиационно-химический

выход молекулярного водорода. Таким образом, катионы B^{3+} создают дополнительные места для локализации дырочных центров, образовавшихся под действием γ -облучения [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность применения метода РТЛ при изучении структурных изменений и пострadiационных эффектов в боросиликатах. Данные РТЛ-анализа γ -облученных образцов B_2O_3/SiO_2 показывают, что боросиликаты, полученные твердофазным спеканием, являются индивидуальными соединениями со смешанной координацией бора. Наблюдаемый пик термовысвечивания при температуре 136К с энергией активации 0,16 эВ относится к электронному центру, а пики при 178 и 205К с энергиями активации 0,28 и 0,32 эВ связываются с радиационными дырочными центрами типа B^{3+} и B^{4+} соответственно. Предельная концентрация бора, замещающего кремний в кристаллической решетке боросиликата, соответствует содержанию 1,5 масс.% B_2O_3 в SiO_2 .

Установлено, что облучение боросиликатов B_2O_3/SiO_2 сравнительно малыми дозами γ -квантов ($D_\gamma \approx 0,5-30$ кГр) позволяет изменять координации бора в составе SiO_2 . При $D_\gamma \leq 30$ кГр формируется радиационноустойчивая структура боросиликата с максимальным содержанием тригонально-координированных атомов бора. Варьируя дозу γ -облучения, можно управлять изменением координации бора и получать радиационно-структурированные боросиликаты с заданными свойствами.

Таким образом, радиотермолюминесцентные данные подтверждают наличие эффекта радиационного преизменения координационного положения атомов бора в облученных боросиликатах, что согласуется с результатами ИК-спектроскопических исследований [10]. При этом одним из наиболее эффективных способов изменения координации бора в боросиликатах является гамма-облучение сравнительно малыми дозами.

ЛИТЕРАТУРА

1. El-Batal H., Ashour Ahmed H. Effect of Gamma Irradiation on the Electrical Conductivity of Ternary Borate Glasses. *Mater. Chem. Phys.* 2003, (3), 677–686.
2. Kowal T., Krajezyk L., Macalik B., Nierzewski K. and et al. Some Effects on γ -irradiation in Soda Line Silicate Glasses. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2000, (7), 490–494.
3. Deriano S., Truyol A., Sangleboeuf J., Rouxel T. Physical and Mechanical Properties of New

- Borosilicate Glass. *Ann. Chem. Sci. Mater.* 2003, (2), 55–62.
4. Jin S.Yoo, Chin Choi-Feng, Donobue J.A. Gas-phase Oxygen Oxidations of Alkyl Aromatics Over Chemical Vapor Deposited Fe/Мо/borosilicate. IV. Effect of Supporting Matrix on *p*-xylene Oxidation. *Appl. Catal. A.* 1994, **118**(1), 87–90.
5. Самедов Э.А. Поверхностная структура и электрофизические характеристики боросиликатных диэлектриков. *Труды Межд. конференции «Физика-2005», 7–9 июня 2005, Баку, 263–264.*
6. Парчинский П.Б. Влияние γ -облучения на электрофизические характеристики пассивирующих покрытий на основе боросиликатных стекол. *Письма в ЖТФ.* 2002, **22**, 17–22.
7. Ефимов А.М., Михайлов Б.А., Аркатова Т.К. ИК-спектры боратных стекол и их структурная интерпретация. *Физика и химия стекла.* 1979, **5**(6), 692–701.
8. Орлинский Д.В., Вуколов К.Ю., Левин Б.А., Грицына В.Т. Радиационная стойкость кварцевых стекол. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* 2002, (3-4), 82–91.
9. Гасанов А.А., Самедов Э.А., Меликова С.З. Влияние структуры на радиационно-каталитическую активность боросиликатов. *Доклады НАН Азербайджана.* 2003, **59**(5–6), 87–94.
10. Гарибов А.А., Гаджиева Н.Н., Меликова С.З. Исследование γ -облученных боросиликатов методами ИК-спектроскопии и электропроводности. *Физика и химия обработки материалов.* 2008, (3), 19–23.
11. Гаджиева Н.Н. Окисление и накопление H_2 в системе алюминий-вода при радиационно-термическом воздействии. *Журнал прикладной спектроскопии.* 2005, **72**(6), 440–445.
12. Кулешов В.Н., Никольский В.Г. *Радиотермолюминесценция полимеров.* М.: Наука, 1991. 223с.
13. Пикаев А.К. *Дозиметрия в радиационной химии.* М.: Наука, 1975. С. 120.
14. Гарибов А.А., Гезалов Х.Б., Касумов Р.Дж., Гасанов А.М. Природа радиационных дефектов в γ -облученном оксиде бора. *Химия высоких энергий.* 1987, **21**(2), 134–137.
15. Бубнова Р.С., Филатов С.К. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов.* Санкт-Петербург: Наука, 2008. 759 с.
16. Broadhead P., Newman G.A. The Vibrational Spectra of Orthoboric Acid and its Thermal Decomposition Products *J. Mol. Struct.* 1971, **10**, 157–161.
17. Gezalov Kh.B., Gasanov A.M., Garibov A.A. et al. The Nature of Paramagnetic Center in γ -irradiated Boron Oxides. *Phys. Stat. Sol. (a).* 1990, **117**, 57–60.
18. Самедов Э.А. Исследование радиационных электронно-дырочных центров в боросиликатных диэлектриках. *Труды Межд. научно-технич. конференции «Информационные и электронные технологии в дистанционном зондировании.* 20–23 декабря 2004, Баку, Азербайджан, 334–338.

19. Гасанов А.М., Самедов Э.А., Меликова С.З. Исследование неравновесных носителей зарядов в боросиликатах методами радиотермолюминесценции и ЭПР. *Труды Межд. научно-технич. конференции «Информационные и электронные технологии в дистанционном зондировании*, 20–23 декабря 2004, Баку, Азербайджан, 332–334.
20. Юров В.М., Сидореня Ю.С., Кукетаев Т.А. К вопросу о влиянии размера зерен люминофора на квантовый выход свечения. *Доклады Междунар. конферен. «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-9), Кемерово, 10–12 октября, 2004, Том 1*, 92–95.
21. Самедов Э.А. Межфазное взаимодействие в композиционных материалах на основе борных волокон. *Научные труды Национальной авиационной академии Азербайджана*. 2004, **6**(1), 167–169.
22. Gasanov A.M., Kerimov M.K., Melikov S.G. et al. ESR Study on Heterogeneous Processes in Irradiated $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ Systems. *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 1992, **157**(2), 385–39.

*Поступила 30.05.12
После доработки 17.10.12*

Summary

Peculiarities of radiothermoluminescence (RTL) in gamma irradiated boron silicates are investigated in the range of temperatures 80–300K. It is found out that RTL curves $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ are characterized by the presence of a narrow peak at $T = 136\text{K}$ with the energy of activation $E_a = 0.16\text{ eV}$, and of a wide asymmetric peak at $T = 178\text{K}$ with $E_a = 0.28\text{ eV}$, with a shoulder at $T = 205\text{K}$ with $E_a = 0.32\text{ eV}$. It is established that the RTL peak at 136K is attributed to the radiating electronic centre, while peaks at 178K and 205K – to the hole centres of B^{3+} and B^{4+} types, respectively. It is shown that in maintaining B_2O_3 in SiO_2 ~1.5 mas. %, the irradiation in small doses of $D_\gamma \approx 0.5\text{--}30\text{ kGy}$ leads to the transition of the coordination environment of boron from tetrahedric into the trigonal one. At $D_\gamma \leq 30\text{ kGy}$, the radiation-proof stable structure of boron silicates with the maximal content of trigonally coordinated boron atoms is formed.

Keywords: radiothermoluminescence, boron silicate, gamma-irradiation, coordination of boron, IR-spectroscopy.