

Фурье-Раман спектроскопическое исследование γ -облученных боросиликатов

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

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ1143, Азербайджанская Республика, e-mail: sevinc.m@rambler.ru*

Методом Фурье-Раман спектроскопии исследовано влияние γ -облучения на координационные соотношения атомов бора в кристаллической решетке боросиликатов. Показано, что при содержании B_2O_3 в составе $SiO_2 \sim 1,5$ масс.% γ -облучение малыми дозами $D_\gamma = 0,5\text{--}30$ кГр в боросиликатах приводит к переходу бора из тетраэдрического состояния в тригональное. Выявлено, что при $D_\gamma \leq 30$ кГр формируется радиационно устойчивое состояние боросиликатов с максимальным содержанием тригонально-координированных атомов бора.

Ключевые слова: Фурье-Раман спектроскопия, боросиликат, γ -облучение.

УДК 546.28:535.343.2

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликатные материалы, характеризующиеся высокой термической и радиационной стойкостью, применяются в качестве конструктивных материалов в ядерных реакторах и диэлектрических материалов в микроэлектронике и волоконной оптике [1–3]. Боросиликатные пористые стекла используются также в качестве носителей катализаторов [4].

Свойства боросиликатных соединений определяются структурным состоянием бора в системе, который в зависимости от состава может изменять свое координационное состояние от трех до четырех. 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 ангидридом и оксидами, но и их природой [5–8]. Одним из способов изменения координации бора в боросиликатах является гамма (γ) облучение. Как показали проводимые нами спектрально-люминесцентные (ИК и РТЛ) исследования γ -облученных боросиликатов, при содержании B_2O_3 в $SiO_2 \sim 1,5$ масс.% облучение малыми дозами 0,5–30 кГр приводит к переходу бора из тетраэдрического состояния в тригональное [9–10]. При этом в спектрах ИК и радиотермолюминесценции (РТЛ) в полосах поглощения и кривых высвечивания четко проявляется перераспределение интенсивностей тетраэдрических и тригональных группировок [11].

Настоящая работа является продолжением цикла этих исследований и посвящена Фурье-Раман спектроскопическому изучению бороси-

ликатов с целью определения координационного положения атомов бора в исходных и облученных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы боросиликатов SiO_2/B_2O_3 синтезировались в кварцевых тиглях с твердофазным спеканием спрессованных таблеток порошков борного ангидрида B_2O_3 марки «осч», обогащенных изотопом ^{11}B (99,3%), кремнезема SiO_2 чистотой 99,99%. Толщина таблеток составляла $d = 2\text{--}4$ мм. Содержание B_2O_3 варьировалось от 0,5 до 10 масс.%.

Использование высоких температур при гипохимических процессах обычно повышает скорость твердофазных реакций, поэтому для предотвращения улетучивания борного ангидрида синтез производился в два этапа. На первом этапе тигли с таблетками помещали в печь, температура которой повышалась со скоростью 0,04 град/сек от комнатной до 873 К. При этой температуре образцы выдерживались 4 суток, после чего с такой же скоростью охлаждались до комнатной температуры. На втором этапе образцы подвергались гомогенизирующему отжигу при $T = 1173$ К в течение 5 ч.

Образование боросиликатов контролировалось дериватографическим и рентгеноструктурным методами [11, 14]. Для дегидроксилирования поверхности боросиликатов проводили дополнительную вакуумную обработку образцов при $P = 10^{-5}$ в течение 6 ч.

Равномерность распределения легирующего порошка B_2O_3 , то есть отсутствие в системе SiO_2/B_2O_3 связей В-О-В и наличие связей Si-О-В, анализировалась методом Фурье-ИК спектроскопии на спектрометре FT-640IR (Varian) при комнатной температуре. Пленки боросиликатов толщиной ~ 1 мм получены прессованием без связующего с плотностью $(5\text{--}8) \cdot 10^{-4}$ кг/см² и

вакуумированием в инфракрасной (ИК) и комбинационного рассеяния (КР) кювете при температуре 673 К. Для измерения образцов использовались Фурье-Раман спектрометр MultiRAM с возбуждающим лазером с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и дисперсионный микроскоп Sentera (с возбуждающими длинами волн $\lambda = 532$ и 785 нм) (Bruker). Для получения качественных спектров КР определены оптимальные параметры – длина волны возбуждающего лазера и его мощность ($\lambda = 785$ нм, $W = 2\text{--}10$ мВт и $\lambda = 1064$ нм, $W = 20\text{--}300$ мВт). Проведено интегрирование полос поглощения в области длин волн $450\text{--}188$ см^{-1} . Изменения координации бора в боросиликатах прослеживались в области волновых чисел $2000\text{--}30$ см^{-1} . Для снятия спектров КР боросиликатных образцов выбирались наиболее однородные участки рельефа поверхности, вид включений которых находился в поле зрения оптического микроскопа Olympus.

Образцы облучали γ -квантами от изотопного источника ^{60}Co с мощностью дозы $dD_\gamma/dt = 0,33$ Гр/с. Поглощенная доза, определяемая дозиметром Фрикке, составляла $D_\gamma = 0,5\text{--}50$ кГр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а,б приведены Раман-спектры пленок боросиликата с 1,5 масс.% B_2O_3 до (рис. 1а) и после гамма-облучения дозой 30 кГр (рис. 1б). Выбор образца с данной концентрацией борного ангидрида связан с тем, что именно в этом составе наиболее четко проявляются радиационные эффекты переизменения координации бора относительно кислорода. В спектре исходного необлученного $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ четко проявляются линии с максимумами 75,7; 103,4; 147,5; 225,10; 292,5; 408,6; 440; 502; 609,3; 654,4; 782,6; 770(сл); 782,6; 810,4; 938; 1078; 1150; 1254,4 и 2500 см^{-1} .

Поэтому в дальнейшем мы проведем сравнительный анализ Раман-спектров γ -облученных пленок боросиликата с массовым содержанием 1,5 масс.% B_2O_3 в составе SiO_2 . Сравнение спектров (рис. 1а,б) показывает, что основные структурные изменения происходят в областях $700\text{--}900$ и $1100\text{--}1400$ см^{-1} . Данный состав боросиликатов характеризуется наличием смещенных координаций бора относительно кислорода: так как полоса 810 см^{-1} обусловлена полносимметричным колебанием типа A_1 в бороксольных кольцах, построенных из треугольников BO_3 . Полоса же 782 см^{-1} связана с колебаниями группировок, в которых присутствуют тетраэдры BO_4 (рис. 1а,б) [12, 13–15]. Часть из полученных и численно обработанных фрагментов в спектрах КР в областях характерных колебательных полос

показана на рис. 2а. Как видно из спектров, с изменением поглощенной дозы боросиликата происходит перераспределение интенсивностей полос, относящихся к BO_3 и BO_4 группировкам. Так как с ростом поглощенной дозы от 10 до 30 кГр боросиликата интенсивность полосы с максимумом 810 см^{-1} растет, а интенсивность полосы 782 см^{-1} , наоборот, уменьшается (рис. 2а). Наиболее интересная картина наблюдается с широкой полосой 1254 см^{-1} (полуширина $\nu_{1/2} = 163$ см^{-1}): с ростом значения поглощенной дозы широкая полоса расщепляется на ряд узких полос (рис. 2б). Согласно данным [16–18], полоса при 1254 см^{-1} связана также с трехкоординированными группировками в составе $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. С ростом значения поглощенной дозы наряду с широкой полосой при 1254 см^{-1} появляется еще одна сравнительно узкая полоса с максимумом 1330 см^{-1} ($\nu_{1/2} = 59$ см^{-1}). Наличие двух полос указывает на образование тригональных группировок разного типа и положения. Дальнейшее увеличение значения поглощенной дозы сопровождается образованием четко разделенных узких полос приблизительно одинаковой интенсивности. Наблюдаемая в спектре широкая полоса с максимумом 2500 см^{-1} , которая четко проявляется в спектре в спектральном диапазоне $4000\text{--}300$ см^{-1} , по-видимому, является обертоном полосы 1254 см^{-1} (данная часть спектра не показана). Наблюдаемые особенности изменений спектров КР 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 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Изменения спектра оканчиваются при поглощенной дозе $D_\gamma \leq 30$ кГр, когда завершается формирование устойчивого структурного состояния с максимальным содержанием BO_3 в составе SiO_2 .

Для выявления кинетических закономерностей изменения координации бора в составе SiO_2 были определены соотношения оптических плотностей полос 810 и 782 см^{-1} D_{810}/D_{782} в облученных боросиликатах с различным содержанием B_2O_3 (рис. 3). С этой целью получены зависимости изменения соотношения D_{810}/D_{782} от значения поглощенной дозы для случаев концентрации борного ангидрида 0,5 (рис. 3, кривая 1), 0,9 (рис. 3, кривая 2) и 1,5 масс.% (рис. 3, кривая 3). Было установлено, что с повышением содержания B_2O_3 от 0,5 до 1,5 масс.% доза, соответствующая началу линейной области дозовой зависимости, снижается с 12 до 6 кГр, а доза начала стационарной области насыщения уменьшается с 34 до 12 кГр. При этом величина

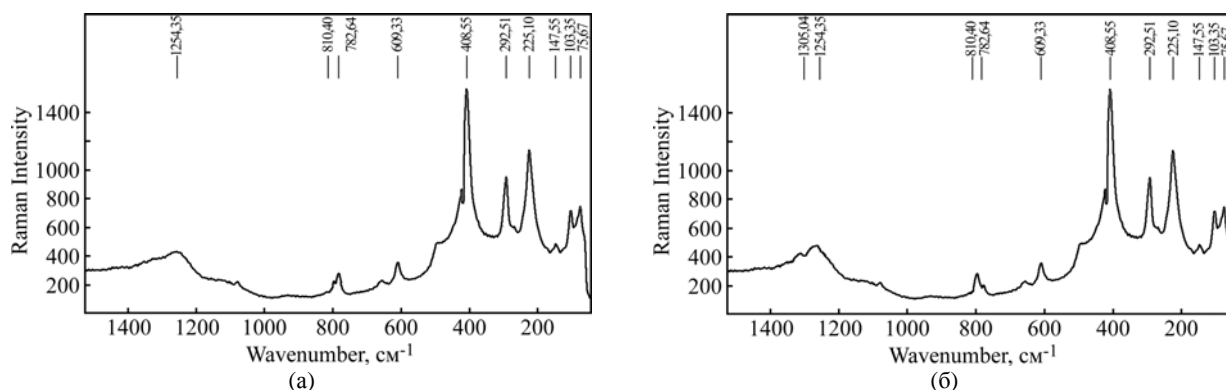


Рис. 1. Спектры КР боросиликата с массовым содержанием 1,5 масс.% B_2O_3 до (а) и после γ -облучения дозой 30 кГр (б).



Рис. 2. Численно обработанные фрагменты в спектрах КР в областях характерных колебательных полос.

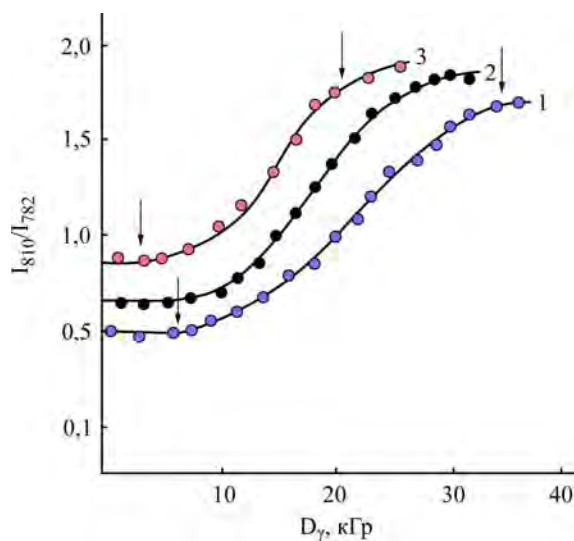


Рис. 3. Дозовые зависимости соотношения интенсивностей линий КР тригонально- и тетраэдрически-координированных атомов бора в боросиликатах с массовым содержанием 0,5 (1); 0,9 (2) и 1,5 масс.% (3).

D_{810}/D_{782} , то есть отношение концентраций тригонально- и тетраэдрически-координированных группировок, в области насыщения дозовой зависимости одинакова.

Сравнение рис. 2 и 3 показывает, что при малых дозах облучения доля тригонально-координированных атомов бора в образцах боросиликатов увеличивается в несколько раз. Максимальное содержание тригонально-координированных атомов бора в структуре облученных боросиликатов обеспечивает максимальный выход парамагнитных центров и максимальную интенсивность термолюминесценции. К тому же введение в состав силиката B_2O_3 в виде катионов

B^{2+} облегчает передачу энергии адсорбированным молекулам воды и, следовательно, увеличивает выход водорода. Таким образом, катионы B^{3+} создают дополнительные места для локализации дырочных центров, образовавшихся под воздействием γ -облучения.

ВЫВОДЫ

Данные Фурье-Раман-спектроскопии γ -облученных образцов SiO_2/B_2O_3 свидетельствуют, что боросиликаты, полученные твердофазным спеканием, являются индивидуальными соединениями со смешанной координацией бора, а не

механической смесью оксидов. Обнаруженные полосы поглощения при 1254 см^{-1} связываются с колебаниями мостиков Si-O-B. Предельная концентрация бора, замещающего кремний в кристаллической решетке боросиликата, соответствует содержанию 1,5 масс.% $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$.

Установлено, что облучение боросиликатов $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ малыми дозами γ -квантов ($D_\gamma = 0,5\text{--}50\text{ кГр}$) позволяет изменять координации бора в составе SiO_2 . При $D_\gamma > 30\text{ кГр}$ формируется радиационно стойкая стабильная 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koroleva O.N., Shabunina L.A., Bykov V.N. Structure of Borosilicate Glass According to Raman Spectroscopy Data. *Glass Ceram+*. 2011, **67**(11), 340–342.
2. McMillan P. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-applications and Limitations of Raman Spectroscopy. *Am Mineral.* 1984, **69**, 622–644.
3. Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Аникеев А.Н., Загеев П.А., Амирова К.И. Влияние воды на структуру щелочных боросиликатных стекол. *Вестник ЮУрГУ*. 2012, (36), 24–28.
4. Toshiharu F., William B. Raman Spectroscopic Investigation of Sodium Borosilicate Glass Structure. *J Mater. Sci.* 1981, **16**(10), 2689–2700.
5. Manara D., Grandjan A., Nuville D.R. Advances in Understanding the Structure of Borosilicate Glasses: A Raman Spectroscopy Study. *Am Mineral.* 2009, **94**, 777–784.
6. 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.
7. Kowal T., Krajezyk I., Macalik B., Nierzewski K., et al. Some Effects in γ -irradiation in Sodaline Silicate Glasses. *Nucl Instrum Math Phys Res.* 2000, (7), 490–494.
8. Deriano S., Truyol A., Sangleboeuf J., Rouxel T. Physical and Mechanical Properties of New Borosilicate Glass. *Ann Chim-Sci Mat.* 2003, (2), 55–62.
9. Jin S.Yoo, Chin Choi-Feng, Donobue J.A. Gas-phase Oxygen Oxidations of Alkylaromatics Over Chemical Vapor Deposited Fe/Mo/borosilicate. IV. Effect of Supporting Matrix on p-xylene Oxidation. *Appl Catal A-Gen.* 1994, **118**(1), 87–101.
10. Florinskaya V.A., Pechenkina R.S. Application of Infrared Spectroscopy to the Determination of Silicate Structures. *J Struct Chem+*. 1960, **1**(1), 76–80.
11. Melikova S.Z., Garibov A.A., Gadzhieva N.N., Nadzhafov A.I. Peculiarities of Radiothermoluminescence of Gamma-irradiated Borosilicates. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(4), 326–330.
12. Khan V.P., Dmitriev B.F. Investigation of Boro-beryllate Glasses by Infrared Spectroscopy. *J Appl Spectrosc.* 1972, **17**(2), 1062–1064.
13. 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.
14. Gasanov A.M., Samedov E.A., Melikova S.Z. Influence of Structure on the Radiation-catalytic Activity of Borosilicate. *Reports of NAS of Azerbaijan.* 2003, **59**(5–6), 87–94.
15. Broadhead P., Newman G.A. The Vibrational Spectra of Orthoboric Acid and its Thermal Decomposition Products. *J Mol Struct.* 1971, **10**, 157–161.
16. Gezalov Kh.B., Gasanov A.M., Garibov A.A., et al. The Nature of Paramagnetic Centers in γ -irradiated Boron Oxides. *Phys Status Solidi A.* 1990, **117**, 57–60.
17. 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 Radioanal Nucl Ch.* 1992, **157**(2), 385–392.
18. Abdukadyrova I.Kh. Radiation-induced Phase Transition of Quartz. *Inorg Mater+*. 2004, **40**(11), 1186–1190.

Поступила 05.01.15

После доработки 16.02.15

Summary

The Fourier-Raman spectroscopy methods were used to study the influence of γ -irradiation on the focal ratio of boron atoms in the crystal lattice borosilicate. It is shown that when the content of B_2O_3 in the composition of $\text{SiO}_2 \sim 1,5\text{ mass\%}$, the γ -irradiation in small doses of $D_\gamma = 0,5\text{--}30\text{ кГр}$ in borosilicates leads to a transition from the tetrahedral boron status into a trigonal one. It is demonstrated that at $D_\gamma \leq 30\text{ кГр}$ a radiation-stable state is formed with a maximum of the borosilicate trigonal-coordinated boron atoms.

Keywords: Fourier-Raman spectroscopy, borosilicate, γ -irradiation.