

ЕКСПЛУАТАЦІЯ ТА ВІДНОВЛЕННЯ ОБТ

УДК 535.337

DOI: <https://doi.org/10.33577/2312-4458.20.2019.64-68>В.Т. Адамів¹, І.М. Теслюк¹, О.Т. Антоняк², С.З. Малинич³, І.Є. Мороз⁴¹Інститут фізичної оптики ім. О.Г. Влоха, Львів²Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів³Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, Львів⁴Національний університет «Львівська політехніка», Львів

СКЛОКЕРАМІКА LiB_3O_5 – ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ДОЗИМЕТРІЇ

Представлено технологію виготовлення кристалічного скла триборату літію та результати досліджень його термолюмінесцентних характеристик. Формування кристалітів у склі досягнуто шляхом спеціальної процедури відпалу. Даний метод є значно дешевшим, ніж синтез відповідних монокристалів і забезпечує виготовлення зразків великих розмірів у значних обсягах. Наявність мікрокристалів у скляній матриці підтверджено рентгенодифракційним методом. Виявлено, що склокераміка демонструє сильну термостимульовану люмінесценцію при обробці зразків випромінюванням рентгенівського діапазону. Показано, що цей матеріал має широкі перспективи для його використання у радіаційній дозиметрії.

Ключові слова: радіаційна дозиметрія, боратне скло, склокераміка, термолюмінесценція.

Вступ

Актуальність проблеми. Стрімке зростання воєнно-політичної напруги у світі, що відбувається протягом останніх років, в черговий раз змушує звертати особливу увагу на якість та ефективність озброєння. Незважаючи на певний страх та усвідомлення того факту, що використання ядерної зброї будь-якою стороною конфлікту призведе до глобальної катастрофи, загроза її використання і надалі лишається одним із важливих атрибутів домінування ядерних держав над іншими. З іншого боку, у сучасних конфліктах відомі випадки використання неядерної зброї, яка, втім, призводить до радіаційного забруднення середовища (снаряди зі збідненим ураном). Також не можна забувати про загрози, які несе тероризм, і фундаментальну зміну самого характеру війни. Йдеться про так звану «гібридну війну», основні риси якої були передбачені ще у 1991 р. М. ван Кревельдом [1] та яку наша держава змушена випробувати на власному досвіді внаслідок відвертої російської агресії. Отже, загроза застосування озброєнь, що супроводжується радіаційним забрудненням довкілля, вимагає наявності масових засобів виявлення радіації та вимірювання доз опромінення.

Постановка завдання. Метою даної роботи є виготовлення та дослідження властивостей склокераміки триборату літію як перспективного матеріалу для потреб радіаційної дозиметрії.

Виклад основного матеріалу

Аналіз властивостей боратних сполук як детекторів радіації. На даний час існують різні методи та підходи до детектування радіоактивного випромінювання, а також вимірювання дози радіації. На зміну громіздким іонізаційним чи бульбашковим камерам, сцинтиляційним лічильникам приходять більш компактні та надійні напівпровідникові детектори (наприклад, CdTe) [2] та навіть детектори на польових транзисторах [3]. Одним із пріоритетних напрямів розвитку радіаційної дозиметрії є пошук нових матеріалів, що мають відповідні термолюмінесцентні властивості. Якщо після радіаційного опромінення такі матеріали нагрівати, то вони звільняють накопичену енергію у вигляді світлового випромінювання. Використовувані термолюмінесцентні дозиметри зазвичай мають високу вартість. Крім того, їх повторне використання обмежується радіаційними пошкодженнями та чутливістю до температурної обробки сенсорних елементів. Серед багатьох матеріалів сполуки боратів є перспективними для термолюмінесцентної дозиметрії завдяки їх здатності до точних кількісних вимірювань дози іонізаційного випромінювання. Борати є хімічно стійкими сполуками, люмінесцентні властивості яких можна істотно покращити шляхом сенсibilізації. Ці сполуки демонструють високу чутливість, широкий лінійний діапазон і

тривалий час зберігання [4–9]. Були численні спроби застосувати триборат літію (LiB_3O_5 або LBO) для потреб нелінійної оптики та радіаційної дозиметрії, але складний та високовартісний процес росту монокристалів цієї сполуки перешкоджає її широкому використанню.

Триборат літію має складну орторомбічну комірку, що містить чотири формульні одиниці. Просторова група $Pn2_1a$ з параметрами ґратки $a=8,46 \text{ \AA}$, $b=5,13 \text{ \AA}$ і $c=7,38 \text{ \AA}$. Два із трьох нееквівалентних атомів бору мають плоску трикоординатну структуру зв'язків, подібну до B_2O_3 . Третій атом бору має тетраедричну чотирикоординатну структуру зв'язків. Атоми кисню займають п'ять нееквівалентних позицій. Структура кристали являє собою борокисневий каркас з атомами літію, локалізованими у відкритих пустотах каркаса. Діапазон прозорості монокристалів LiB_3O_5 простягається від 160 нм до 3500 нм, до того ж вони мають чудові нелінійно-оптичні властивості [10]. Кристали LBO здатні витримувати лазерне опромінення високої потужності.

Оскільки вирощування монокристалів LBO значних розмірів є складним і трудомістким, нами розроблено технологію виготовлення кристалічного скла (склокераміки) на основі LiB_3O_5 . Ця технологія забезпечує просте та дешеве виготовлення зразків у великих обсягах. Склокераміка LBO поєднує у собі простоту виготовлення скла та деякі фізичні властивості, притаманні монокристалом. У даній роботі також представлено результати досліджень термостимульованої люмінесценції склокераміки LBO у різних температурних діапазонах. Показано, що інтенсивність люмінесцентного світіння склокераміки, опроміненої рентгенівськими променями, лінійно залежить від поглинутої дози радіації.

Виготовлення зразків і вимірювання їх характеристик. Зразки склокераміки складу LiB_3O_5 (LBO) виготовлялися у кілька етапів. Насамперед отримували аморфне скло триборату літію. Для цього готували суміш речовин високого ступеня чистоти – карбонату літію Li_2CO_3 та борної кислоти H_3BO_3 , взятих у певних пропорціях, відповідно до фазової діаграми боратних сполук. Суміш ретельно перетирали у агатовій ступці та насипали у платиновий тигель. Далі суміш нагрівали протягом 3-4 год. у резистивній печі до температури 1160 К. Щоб забезпечити рівномірний розподіл компонентів суміші, розплав витримували при такій температурі протягом 1–1.5 год. Готовий розчин виливали на очищену поліровану металеву поверхню, що знаходилася при кімнатній температурі. Затверділе скло розрізали на пластинки потрібного розміру та полірували їх. Готові зразки використовували для контрольних вимірювань їх механічних і термолюмінесцентних характеристик.

Наступним етапом було отримання полікристалічного скла (склокераміки). Для цього поліровані скляні пластинки розташовували у муфельній печі та повільно нагрівали до температури 830 К протягом 4–5 год. Пластинки витримували при цій температурі протягом ще 3 год. та повільно охолоджували до кімнатної температури. Наслідком описаного процесу відпалу було утворення у скляній матриці дрібних кристалітів. На відміну від вирощування монокристалів LiB_3O_5 виготовлення склокераміки не потребує суворого дотримання умов синтезу та є значно дешевшим. У той же час полікристалічне скло має багато властивостей, притаманних саме монокристалом. Окрім механічних властивостей скла LBO вивчали також його термічні характеристики методом диференціального термічного аналізу. Зокрема було визначено такі параметри як температура склування $T_{\text{скл}}=699 \text{ К}$, температура кристалізації $T_{\text{кр}}=1032 \text{ К}$ та температура плавлення $T_{\text{пл}}=1066 \text{ К}$.

На рис. 1 показані результати рентгенодифракційних досліджень монокристалів LiB_3O_5 (крива 1), склокераміки (крива 2) та аморфного скла (крива 3). Різкі дифракційні максимуми на першій кривій є свідченням правильної кристалічної структури та порівняно великих розмірів кристалів LBO. Навпаки, згладжені широкі смуги на дифрактограмі, що відповідає аморфному склу (крива 3), пов'язані із відсутністю впорядкування у розташуванні молекул. Більш цікавим є проміжний випадок (крива 2), коли смуги не такі різкі, як для монокристалів, але чіткіші, ніж для аморфного скла. Це підтверджує виникнення дрібних (мікро- та нанорозмірних) кристалів LiB_3O_5 в об'ємі скляних зразків у процесі їх відпалу.

Термолюмінесценція склокераміки LBO. Перед тим як реєструвати інтегральні криві термо-стимульованої люмінесценції (ТСЛ) склокераміки LBO зразок піддавали опроміненню рентгенівськими квантами протягом 10 хв. У якості джерела випромінювання використовували рентгенівський апарат УРС-55 із молібденовим антикатодом при напрузі $U=40 \text{ кВ}$ та силі струму $I=10 \text{ мА}$. Дослідження ТСЛ проводили окремо для двох температурних діапазонів, а саме 80–325 К та 293–540 К. У першому випадку зразок опромінювали рентгенівськими квантами при температурі 80 К, після чого нагрівали зі швидкістю 3.5 К/хв. Для другого температурного діапазону зразок опромінювали за температури 293 К, а нагрівання проводили зі швидкістю 11.5 К/хв.

Власна емісія кристалітів, опромінених рентгенівськими квантами при температурі 80 К, являє собою асиметричну смугу у спектральній області 300–550 нм, для якої характерне різке збільшення інтенсивності із короткохвильового боку та плавний спад з боку довших хвиль. Інтенсивність

рентгенолюмінесценції полікристалічного скла LBO повільно спадає при нагріванні зразка до температури $T=293$ К. Формою, спектральним положенням і температурною залежністю описана смуга нагадує таку для самолокалізованих екситонів у монокристалах LiB_3O_5 [11, 12]. Це дає підстави припустити, що власна емісія полікристалічного скла LBO пов'язана із радіаційним розпадом екситонів, локалізованих на дефектах ґратки.

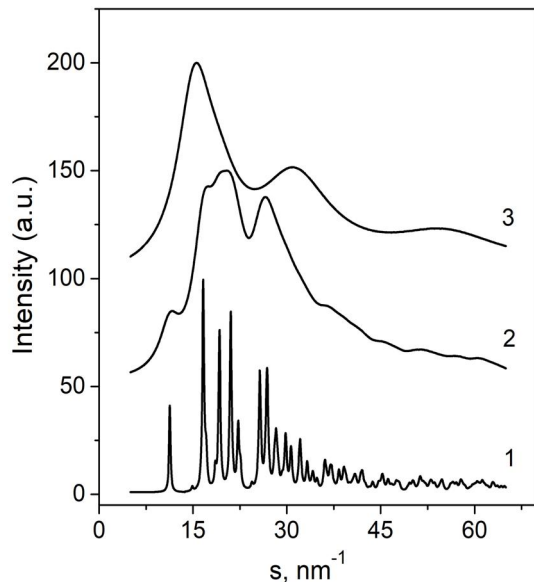


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми монокристалів LiB_3O_5 (1), склокераміки LBO (2) та аморфного скла триборату літію (3)

Як видно з рис. 2, інтегральна крива термолюмінесценції складається із двох виразних максимумів при температурі 123 К та 269 К та низки слабких піків при $T=105$ К, 142 К, 169 К та 300 К.

Форма головних піків вказує на їх походження внаслідок мономолекулярних рекомбінаційних процесів (кінетика першого порядку). Особливістю цих піків є повільне наростання та різкий спад інтенсивності. Глибину пасток можна оцінити, використовуючи добре відоме рівняння Бічевіна:

$$E(\text{eV}) = 9.32 \times 10^{-5} T_m^2 \left(1 + \frac{T_1}{T_2}\right) (T_2 - T_1)^{-1},$$

де T_m, T_1, T_2 – максимальна температура та значення температури на половині максимуму інтенсивності термолюмінесценції. Розраховані у такий спосіб глибини пасток становлять $E_1=0.18$ eV ($T_m=123$ К) and $E_2=0.58$ eV ($T_m=269$ К). Слабкі піки не мають чітко вираженої форми, тому глибину пасток визначали за формулою Урбаха $E \approx T_m/500$. Обчислення дали наступні результати: $E=0.2$ eV ($T_m=105$ К), $E=0.3$ eV ($T_m=142$ К), $E=0.35$ eV ($T_m=169$ К), $E=0.6$ eV ($T_m=300$ К).

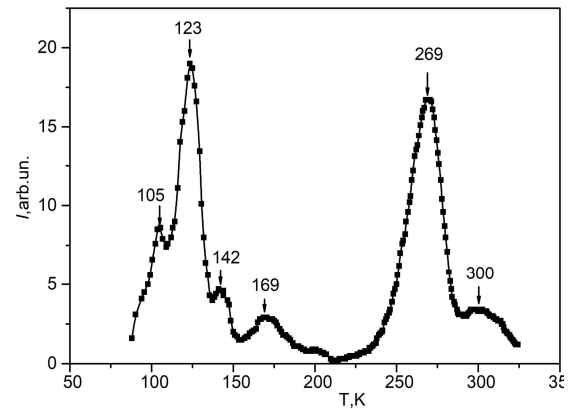


Рис. 2. Термолюмінесценція полікристалічного скла LBO, опроміненого рентгенівськими квантами протягом 10 хв. При температурі $T=80$ К; швидкість нагрівання 3.5 К/хв

Положення основних піків термолюмінесценції для склокераміки LBO при температурі 123 К та 260 К доволі близьке до того, що спостерігається у кристалах триборату літію [11, 12]. Інтерпретацію піків можна здійснити на основі результатів, отриманих для інших широкозонних монокристалів, зокрема лужних і лужноземельних галюїдів. Наприклад, встановлено, що піки ТСЛ таких кристалів, опромінені при ~ 80 К, спостерігаються при температурах 110–140 К. Такі піки мають діркову природу і виникають внаслідок делокалізації V_k -центрів [6, 7]. У той же час за температур 200–280 К дірки делокалізуються і рекомбінують з електронними центрами у складі міжвузлових аніонів ґратки (H -центри). Також встановлено, що вершина валентної зони у кристалах LBO формується за рахунок кисневих орбіталей [4, 5]. Тому природно припустити, що головний низькотемпературний пік ТСЛ мікрокристалів LBO при 123 К з енергією активації 0,18 eV виникає під час делокалізації дірок йонів O^- , зосереджених у борно-кисневих комплексах ґратки (наприклад, в тетрадрах BO_4) та їх рекомбінації з електронами сусідніх генетично споріднених B^{2+} -центрів. Тоді суміжні піки ТСЛ меншої інтенсивності можуть бути пов'язані із дірками йонів O^- , розміщених у нееквівалентних кристалографічних позиціях (наприклад, у складі тригональних структур BO_3) [5]. У свою чергу, інтенсивний пік ТСЛ при $T=260$ К та сусідній з ним слабший пік при $T=300$ К можуть бути пов'язані із делокалізацією дірок міжвузлових йонів O^- , які відіграють роль глибоких діркових пасток.

Дещо іншу картину спостерігали для зразків, опромінені при вищій температурі. Як видно із рис. 3, інтегральні криві ТСЛ склокераміки LBO, опроміненої рентгенівськими квантами при

$T=293$ К, мають два широкі максимуми, що відповідають значенням температури $T=376$ К та 413 К, а також слабкий пік при $T=450$ К. Дворазове збільшення дози радіації призводить до деякого зростання інтенсивності основних піків, тоді як інтенсивність піку 450 К зменшується. Розрахунки глибини відповідних пасток з використанням урбахівської апроксимації дають наступні результати: $E=0.75$ еВ ($T_m=376$ К), $E=0.8$ еВ ($T_m=413$ К), $E=0.9$ еВ ($T_m=450$ К).

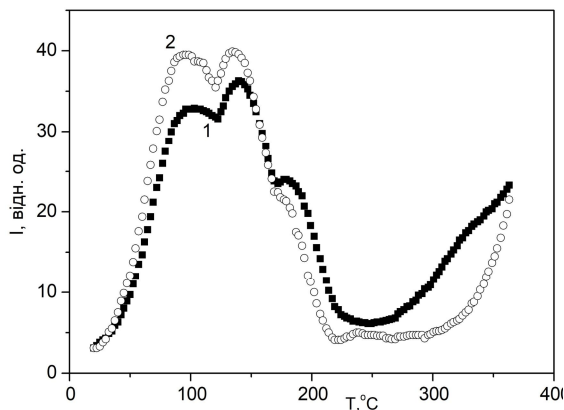


Рис. 3. Термолюмінесценція полікристалічного скла LBO, опроміненого рентгенівськими квантами протягом 10 хв. При температурі $T=293$ К; швидкість нагрівання 11.5 К/хв

Походження цих піків вимагає подальших досліджень, однак можна припустити, що вони виникають внаслідок безпосереднього термічного збудження електронів, локалізованих у складі V^{2+} -центрів, яким відповідають енергетичні рівні, розміщені нижче дна зони провідності, що сформоване борно-кисневими орбіталями [5]. Три піки ТСЛ цього діапазону можуть відповідати трьом нееквівалентним кристаліграфічним позиціям йонів бору у ґратці LBO [5].

Важливо, що склокераміка триборату літію за своїми радіологічними властивостями є близькою до біологічних тканин, що робить цей матеріал надзвичайно придатним для вимірювання дози опромінення. Відносно високий вміст ізотопів ${}^6\text{Li}$ та ${}^{10}\text{B}$ у LiB_3O_5 також надає можливість детектувати нейтрони.

Висновки

Кристалічне скло триборату літію LiB_3O_5 було виготовлене за спеціальною процедурою термічної обробки аморфного скла такого ж складу. Виготовлення склокераміки є значно простішим технологічно та суттєво дешевшим, ніж вирощування кристалів LBO. Рентгенодифракційні дослідження аморфного та кристалічного скла, а

також монокристалів LiB_3O_5 , показали, що кристаліти у склокераміці мають нано- та мікрометричні розміри.

Досліджено термолюмінесцентні властивості склокераміки LBO. Показано, що опромінення зразків рентгенівським випромінюванням при кімнатній температурі приводить до появи інтенсивних смуг люмінесценції при нагріванні їх до температури 400 К. Простота та дешевизна виготовлення, чудові механічні якості склокераміки LBO та його термолюмінесцентні характеристики роблять цей матеріал надзвичайно перспективним для побудови на його основі радіаційних дозиметрів.

Список літератури

1. *The Transformation of War: The Most Radical Reinterpretation of Armed Conflict Since Clausewitz* / M. van Creveld. – Free Press, New York: First edition, 199. – 272 p. (Переклад: Трансформація війни / М. ван Кревельд. – Пер. с англ. – М.: Альпина Бизнес Букс, 2005. – 344 с.).
2. *Разработка дозиметрических и спектрометрических блоков регистрации гамма-излучения на основе полупроводниковых соединений CdTe (CdZnTe) для АЭС Украины* / В.Е. Кутний, А.В. Рыбка, Д.В. Кутний, И.Н. Шляхов, Д.В. Наконечный // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (85). – № 3. – 2004. – С. 96–100.
3. *Радиационно чувствительный детектор на основе полевых транзисторов* / И.М. Вукулин, В.Э. Горбачев, А.А. Назаренко // *Известия Вузов. Радиоэлектроника*. – Т.60, № 9. – 2017. – С. 515 – 519. DOI: 10.20535/S0021347017090035.
4. *Thermoluminescence in lithium tetraborate doped with activators* / Y. Kutomi, N. Takeuchi // *J. Mat. Sci. Letters*. – Vol. 5(1). – 1986. – P. 51–53, <https://doi.org/10.1007/BF01671434>.
5. *Thermoluminescence of Polar and Nonpolar Phases of BaB₂O₄ Crystals* / V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, O.T. Antonyak, M.S. Pidzyrailo // *Ferroelectrics*. – Vol. 254. – 2001. – P. 143–150, <https://doi.org/10.1080/00150190108214995>.
6. *Thermoluminescence in doped single crystals Li₂B₄O₇:A (A = Cu, Ag)* / Ya.V. Burak, V.T. Adamiv, O.T. Antonyak, S.Z. Malynych, M.S. Pidzyrailo, I.M. Teslyuk // *Ukr. J. Phys.* – Vol. 50(10). – 2005. – P. 1153 – 1158.
7. *Optical absorption of isotopically enriched Li₂B₄O₇ single crystals irradiated by thermal neutrons* / Ya.V. Burak, V.T. Adamiv, I.M. Teslyuk, V.M. Shevel // *Radiation measurements*. – Vol. 386(4-6). – 2004. – P. 681– 684, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2003.12.029>.
8. *X-ray and Thermoluminescence of LiKB₄O₇ Single Crystals* / V.T. Adamiv, O.T. Antonyak, Ya.V. Burak, I.M. Teslyuk // *J. Luminescence*. – Vol. 128. – 2008. – P. 549–552, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.10.006>.
9. *EPR identification of defects responsible for thermoluminescence in Cu-doped lithium tetraborate (Li₂B₄O₇) crystals* / A.T. Brant, D.A. Buchanan, J.W. McClory, J.C. Petrosky, P.A. Dowben, V.T. Adamiv, Ya.V. Burak,

L.E. Halliburton // *J. Luminescence*. – Vol. 139(1). – 2013. – P.125–131, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.023>.

10. *Electronic structure of β -BaB₂O₄ and LiB₃O₅ nonlinear optical crystals* / R.H. French, J.W. Ling, F.S. Ohuchi, C.T. Chen // *Phys. Rev. B*. – Vol. 44(16). – 1991. – P. 8496, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.8496>.

11. *Luminescent properties of crystalline lithium triborate LiB₃O₅* / I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, E.A. Radzhabov, L.I. Isaenko // *Phys. Sol. State*. – Vol. 41(2). – 1999. – P. 197–201, <https://doi.org/10.1134/1.1130754>.

12. *Self-trapped excitons in LiB₃O₅ and Li₂B₄O₇ lithium borates: Time-resolved low-temperature luminescence VUV spectroscopy* / I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, A.V. Kruzhalov, L.I. Isaenko, M. Kirmm, G. Zimmerer // *Phys. Sol. State*. – Vol. 42(3). – 2000. – P. 464–472, <https://doi.org/10.1134/1.1131232>.

Рецензент: доктор фізико-математичних наук, професор В.І. Чигінь, Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, Львів.

Стеклокерамика LiB₃O₅ – перспективний матеріал для дозиметрії

В.Т. Адамів, І.М. Теслюк, О.Т. Антоняк, С.З. Малинич, І.Е. Мороз

Представлена технологія виготовлення кристалічного скла трибората литія і результати досліджень його термолюмінесцентних характеристик. Формування кристалітів в склі досягнуто шляхом спеціальної процедури отжига. Даний метод являється більш дешевим, ніж синтез відповідуючих монокристалів, і забезпечує виготовлення образців більших розмірів в значительному кількості. Наявність мікрокристалів в скляній матриці підтверджено рентгенодифракційним методом. Обнаружено, що склокерамика демонструє сильну термостимульовану люмінесценцію при обробці образців випромінюванням рентгеновського діапазона. Показано, що даний матеріал має широкі перспективи для його використання в радіаційній дозиметрії.

Ключевые слова: радіаційна дозиметрія, боратне скло, склокерамика, термолюмінесценція.

Glass-ceramics LiB₃O₅ – a perspective material for dosimetry

V. Adamiv, I. Teslyuk, O. Antonyak, S. Malynych, I. Moroz

The technology of preparation of polycrystalline lithium triborate LiB₃O₅ (LBO) is presented. The glass-ceramics was synthesized by solid-state reaction technique. The formation of crystallites in glass matrix is achieved through special annealing procedure that imply melting of the batch and fast cooling down of the glass followed by annealing at the crystallization temperature. The procedure allows preparing of sufficiently large number of big-sized samples. The procedure of LBO polycrystalline glass preparation is easier and much cheaper than that of LBO single crystals. The existence of the crystallites within the glass matrix was confirmed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction studies. Comparative analysis of the X-ray diffraction patterns for both amorphous and polycrystalline LBO glass as well as for LiB₃O₄ single crystals indicates that the crystallites are of the micro- and nanoscale average size. The TL properties of LBO glass-ceramics were studied. It was found that polycrystalline glass LiB₃O₄ exhibits strong thermally stimulated luminescence after they were exposed to X-ray radiation. In particular, the samples submitted to X-ray radiation at the room temperature exhibit strong luminescence upon heating up the samples to the temperatures 376 K and 413 K. Those thermostimulated luminescence bands can be attributed to luminescent centers in boron oxide complex that forms crystal lattice of LBO. The thermostimulated dose response determined by the peak heights increases linearly with the increase of the irradiation dose. Exceptional mechanical properties of polycrystalline LBO, cheap preparation along with the linear dependence of thermostimulated luminescence response open wide perspectives for that material to be used as the detectors of any types of radiation. High abundance of ⁶Li and ¹⁰B isotopes also makes LBO glass-ceramics capable of neutron detection. It is important that polycrystalline lithium triborate can be exploited as tissue-equivalent material for measuring of X-ray radiation dose. Further studies will focus on improving of the thermoluminescent characteristics of LBO glass-ceramics by various dopants.

Keywords: radiation dosimetry, borate glass, glass-ceramics, thermoluminescence.