

УДК 666.1.001.5

А. С. Шкуратко<sup>1</sup>, М. З. Зиятдинова\*<sup>1</sup>, Н. В. Голубев<sup>1</sup>, В. Н. Сигаев<sup>1</sup>, Т. Г. Хотченкова<sup>2</sup>, Г. Е. Малашкевич<sup>2</sup>, А. В. Масалов<sup>3</sup>, А. Г. Турьянский<sup>3</sup>, С. С. Гижэ<sup>3</sup>, И. В. Пиршин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

\* e-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВИРОВАННЫХ ИТТРИЙАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ НА ИХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

Синтезированы стекла, близкие по составу к кристаллу  $YAl_3(BO_3)_4$  и соактивированные ионами  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ . Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции таких стекол зависит от присутствия оксида свинца и возрастает с повышением концентрации оксида тербия. Полученные стекла перспективны для создания двухкоординатных устройств визуализации радиационных изображений.

**Ключевые слова:** рентгенолюминесценция, редкоземельные активаторы, алюмооборатные стекла, сцинтилляторы,  $YAl_3(BO_3)_4$ .

Начиная с открытия рентгеновских лучей и до настоящего времени, рентгенолюминесценция является основным процессом визуализации радиационных изображений в интроскопии и дефектоскопии. Сцинтилляционный метод выявления ионизирующего излучения по сравнению с другими более эффективен, чувствителен и универсален для регистрации проникающего излучения, поскольку, меняя детекторы, можно обнаружить все виды ионизирующего излучения. Преимуществами стекол в качестве сцинтилляторов являются относительная дешевизна изготовления, прозрачность в видимом диапазоне, возможность получения разных размеров и форм, в том числе в виде волокна, а также высокие показатели химической стойкости и механической устойчивости [1, 2].

Ранее нами было показано, что активированные  $Sm^{3+}$  стекла, близкие по составу к хантитоподобному кристаллу  $LnAl_3(BO_3)_4$  ( $Ln = Sm, Y$ ), характеризуются рекордно большим для разупорядоченных оксидных материалов минимальным расстоянием  $Sm-Sm$  (0,67 нм) [3], превышающим таковое у кристалла (0,59 нм). Кроме того, данные стекла обладают более высоким по сравнению с поликристаллами того же состава квантовым выходом люминесценции. Наличие как в кристаллах, так и в стеклах колебательных группировок  $[BO_3]$  делает предпочтительным использование активаторов с энергетической щелью  $\Delta E$  между метастабильным и ближайшим к нему нижним состоянием более  $8000\text{ см}^{-1}$ . В этом отношении особый интерес представляет  $Tb^{3+}$ , для которого  $\Delta E$  в основном люминесцентном переходе  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  составляет  $\approx 14700\text{ см}^{-1}$ . Эффективным сенситизатором  $Tb^{3+}$  выступает  $Ce^{3+}$  [4], повышающий, как известно, радиационно-оптическую стойкость стекла. Было также установлено, что иттрийалюмооборатные стекла системы  $Ln_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-Sb_2O_3$  ( $Ln = Y, Tb, Ce, Gd$ )

люминесцируют под воздействием рентгеновского излучения [5]. Последний факт и возможность введения большого количества ионов редкоземельных элементов в иттрийалюмооборатную матрицу без сегрегации стимулируют изучение влияния состава хантитоподобных стекол на их рентгенолюминесценцию в целях увеличения ее эффективности.

Объектом исследования в данной работе являлись иттрийалюмооборатные стекла, составы которых сведены в Табл. 1. В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали:  $Tb_4O_7$  (осч),  $CeO_2$  (осч),  $Pb_3O_4$  (хч),  $Y_2O_3$  (осч),  $Al(OH)_3$  (чда),  $H_3BO_3$  (хч) и  $Sb_2O_3$  (осч). Компоненты шихты взвешивали на аналитических весах с точностью 0,001 г и перемешивали в корундовой ступке. Каждую порцию шихты рассчитывали на 20 г стекла. Стекла варили в платиновых тиглях объемом  $\sim 45\text{ см}^3$  в окислительных условиях (на воздухе) при температуре  $1480^\circ\text{C}$  в течение 60 минут. После этого расплав выливали из тигля на металлическую плиту и прессовали другой плитой до толщины 1,5-2 мм, а затем отжигали при температуре вблизи  $T_g$ . Для изучения рентгенолюминесценции стекол была собрана установка, включающая источник рентгеновского излучения, держатель образцов и детектор на базе ФЭУ. Все измерения проводили при двух режимах рентгеновского аппарата – 30 кВ/7,5 мА и 40 кВ/7,5 мА. Расстояние источник - детектор составляло 40 см.

В настоящей работе для установления влияния концентрации оксида тербия на интенсивность люминесценции его количество изменяли в пределах от 1 до 9 мол. %. При этом оказалось, что интенсивность свечения возрастает практически линейно с увеличением концентрации активатора до пяти мол. %, а при дальнейшем легировании рост интенсивности свечения замедляется (рис. 1).

Таблица 1. Составы исследуемых стекол, допированных 1 мол.%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

Номер состава	Состав стекла, мол. %
1	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-1\text{Tb}_2\text{O}_3-8\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$
2	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-3\text{Tb}_2\text{O}_3-6\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$
3	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$
4	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-9\text{Tb}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$
5	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-30\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-56\text{B}_2\text{O}_3$
6	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-30\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$
7	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-26\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$
8	$1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{PbO}-22\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$

При оценке влияния оксида свинца на рентгенолюминесценцию иттрийалюмоборатных стекол, соактивированных  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , в качестве базового состава выбрано стекло №3, характеризующееся значительной интенсивностью люминесценции при относительно невысоком содержании оксида тербия. С целью увеличения коэффициента поглощения рентгеновского излучения были синтезированы стекла с частичной заменой оксидов бора и алюминия и полным замещением оксида иттрия на оксид свинца (№№ 5-7). Интегральная интенсивность люминесценции указанных стекол в сравнении с базовым представлена на рис. 2.

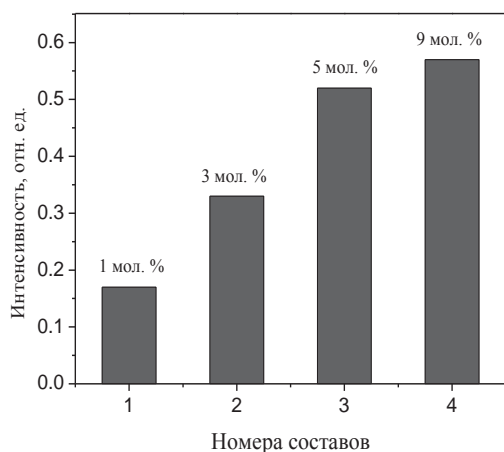


Рис. 1. Интенсивность люминесценции стекол № 1-4 ( $U=40$  кВ,  $I=7,5$  мА). Содержание  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  указано возле столбцов.

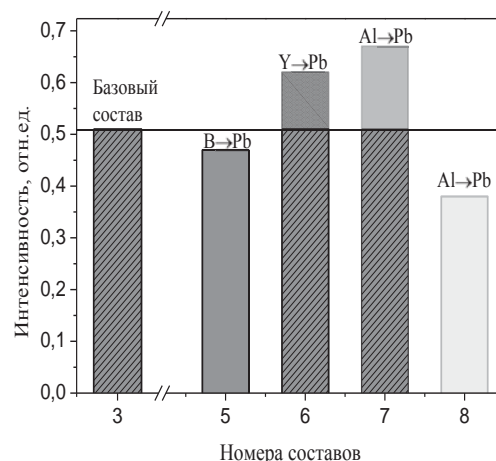


Рис. 2. Интенсивность люминесценции стекол №3, 5-8 ( $U=30$  кВ,  $I=7,5$  мА).

Видно, что интенсивность свечения стекла базового состава (№3) увеличивается в случае полной замены оксида иттрия на оксид свинца (№6). Частичное же замещение оксида бора на оксид свинца приводит к незначительному снижению интенсивности люминесценции (№5). Максимальная интенсивность свечения (№7) характерна для состава с частичной заменой оксида алюминия на оксид свинца, однако дальнейшее увеличение содержания последнего негативно сказывается на интенсивности люминесценции (№8).

Таким образом, как и ожидалось, интенсивность свечения исследованных стекол возрастала при увеличении содержания  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , однако, эта зависимость выходит, по-видимому, на насыщение и слишком высокие концентрации активатора становятся малоэффективны. Установлено, что при замене компонентов матрицы на оксид свинца максимальную интегральную интенсивность люминесценции имеет состав  $1\text{Ce}_2\text{O}_3-5\text{Tb}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{PbO}-26\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ . Полученные результаты позволяют с уверенностью полагать, что, при дальнейшей оптимизации состава, стекла могут быть использованы для создания двухкоординатных устройств визуализации радиационных изображений. Для этого эффективность энергетической конверсии рентгеновского излучения должна быть сопоставимой по порядку величины с кристаллом  $\text{CdWO}_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (14.Z50.31.0009).

**Шкуратко Александр Сергеевич** студент кафедры химической технологии стекла и силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

**Зиятдинова Мариям Зиннуровна** аспирант кафедры химической технологии стекла и силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

**Голубев Никита Владиславович** к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

**Сигаев Владимир Николаевич** д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

**Хотченкова Татьяна Георгиевна** научный сотрудник лаборатории фотофизики активированных материалов ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси», Минск, Белоруссия

**Малашкевич Георгий Ефимович** д.ф.-м.н., заведующий лабораторией фотофизики активированных материалов ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси», Минск, Белоруссия

**Масалов Анатолий Викторович** д.ф.-м.н., руководитель Отделения оптики Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

**Турьянский Александр Георгиевич** д.ф.-м.н., заведующий лабораторией рентгеновских методов диагностики наноструктур Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

**Гижя Сергей Сергеевич** научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов диагностики наноструктур Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

**Пиршин Игорь Владимирович**, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов диагностики наноструктур Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

### Литература

1. Цирлин Ю. А., Дайч А. Р., Радыванюк А. М. Сцинтилляционные блоки детектирования - М.: Атомиздат, 1978 - 124 с.
2. Казьмина О. В., Абияка А. Н., Москалев Ю. А. и др. Люминесцентные стекла для преобразования рентгеновского излучения в радиационных интроскопах // Известия Томского политехнического университета. - 2007. - Т. 310, № 1. - С. 125-129.
3. Malashkevich G. E., Sigaev V. N., Golubev N. V. et al. Spectroscopic properties of Sm-containing yttrium-aluminoborate glasses and analogous huntite-like polycrystals // Materials Chemistry and Physics. - 2012. - V.137. - p. 48-54.
4. Малашкевич Г. Е., Семкова Г. И., Ступак А. П., Суходолов А. В. Кварцевые гель-стекла с высокой эффективностью сенсibilизации люминесценции в системе  $Ce^{3+}-Tb^{3+}$  // Физика твердого тела. - 2004. - Т. 46, вып. 8. - С. 1386-1392.
5. Зиятдинова М. З., Голубев Н. В., Малашкевич Г. Е. и др. Рентгенолюминесценция иттрий-алюмоборатных стекол, соактивированных ионами редких земель // Успехи в химии и химической технологии. - 2015 - 29, №7. - С. 23-25.

*Shkuratko Alexander Sergeevich<sup>1</sup>, Ziyatdinova Mariyam Zinnurovna<sup>\*1</sup>, Golubev Nikita Vladislavovich<sup>1</sup>, Sigaev Vladimir Nikolayevich<sup>1</sup>, Khottchenkova Tatiana Georgievna<sup>2</sup>, Malashkevich Georgii Efimovich<sup>2</sup>, Masalov Anatoly Viktorovich<sup>3</sup>, Turyanskiy Aleksander Georgiyevich<sup>3</sup>, Gizha Sergey Sergeevich<sup>3</sup>, Pirshin Igor Vladimirovich<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.

<sup>3</sup>P.N. Lebedev Physical Institute, LPI, Moscow, Russia.

\* e-mail: m.z.ziyatdinova@gmail.com

## INFLUENCE OF COMPOSITION ON X-RAY LUMINESCENCE OF YTTRIA-ALUMINOBORATE GLASSES

### Abstract

Huntite-like glasses codoped with  $Tb^{3+}$  and  $Ce^{3+}$  have been synthesized. The correlations between X-ray luminescence intensity and  $Tb_2O_3$  content as well as  $PbO$  addition have been studied. The fabricated glasses are perspective for elaboration of two-coordinate devices for visualization of radiation images.

**Key words:** X-ray luminescence, rare-earth activators, aluminoborate glasses, scintillators,  $YAl_3(BO_3)_4$ , huntite.