

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-431-437

УДК 538.958

## Совместное легирование тетрабората лития переходными и щелочными металлами

Иван Александрович Захарчук<sup>1</sup>✉, Даниил Саюзович Дайбаге<sup>2</sup>,  
Анна Владимировна Осадченко<sup>3</sup>, Михаил Игоревич Данилкин<sup>4</sup>,  
Сергей Александрович Амброзевич<sup>5</sup>, Александр Сергеевич Селюков<sup>6</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация

<sup>1,6</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация

<sup>6</sup> Московский политехнический университет, Москва, 107023, Российская Федерация

<sup>1</sup> [zakharchukwork@mail.ru](mailto:zakharchukwork@mail.ru)✉, <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>

<sup>2</sup> [daibagya@mail.ru](mailto:daibagya@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>

<sup>3</sup> [osadchenkoav@student.bmstu.ru](mailto:osadchenkoav@student.bmstu.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>

<sup>4</sup> [mihhail.danilkin@ya.ru](mailto:mihhail.danilkin@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>

<sup>5</sup> [s.ambrozovich@mail.ru](mailto:s.ambrozovich@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>

<sup>6</sup> [selyukov@lebedev.ru](mailto:selyukov@lebedev.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>

### Аннотация

**Введение.** Выполнено исследование люминесцентных свойств тканеэквивалентных детекторов, изготовленных на основе тетрабората лития, легированного магнием, марганцем и оловом. Анализ полученных результатов позволяет подтвердить комплексность центров свечения в тетраборате лития без использования методов структурного анализа. Впервые продемонстрировано и объяснено влияние способа и порядка введения примесей на запасающие свойства исследованных материалов. **Метод.** Синтез основы тетрабората лития выполнен при реакции борной кислоты и карбоната лития. Связующим материалом являлся оксид кремния. Добавление магния, марганца и олова происходило как при синтезе самой основы, так и методом вторичного легирования. Конечной стадией синтеза стало спрессовывание порошка в таблетки и спекание при 1158 К в атмосфере аргона. Регистрация сигнала фотолюминесценции и катодолюминесценции осуществлена с помощью спектрометров с ПЗС-матрицами. Для возбуждения катодолюминесценции применялся портативный импульсный ускоритель электронов. Термически стимулированная люминесценция регистрировалась после предварительного возбуждения электронным пучком с помощью термолюминесцентного дозиметрического считывателя с нагревателем и фотоэлектронным умножителем. **Основные результаты.** Получены спектры фотолюминесценции, катодолюминесценции и кривые термически стимулированной люминесценции для пяти образцов тетрабората лития с различными примесями в виде магния, марганца и олова. Выполнено сравнение полученных результатов с целью выявления закономерностей зависимости интенсивности люминесценции от состава легирующих компонент и порядка их добавления. Установлено, что методика синтеза и порядок вхождения примеси в основу тетрабората лития влияет на люминесцентные свойства вещества. Выдвинуто предположение, что одна из примесей встраивается в борокислородный каркас, а вторая располагается на позиции катиона. Существующая конкуренция примесей за катионную позицию приводит к следующему результату. Легирование олова обеспечивает увеличение количества центров свечения марганца и в значительной мере сенситивизирует его люминесценцию, в то время как легирование магния приводит к обратному результату. **Обсуждение.** На основе исследованных материалов возможно создание перспективных тканеэквивалентных детекторов с кардинально различными люминесцентными свойствами: в зависимости от доз ионизирующего излучения требуется использование материала с разной чувствительностью и радиационной стойкостью. Таким образом, изготовление детекторов на основе тетрабората лития и описанных примесей в будущем позволит создать перспективную группу детекторов ионизирующего излучения с различными свойствами.

### Ключевые слова

фотолюминесценция, катодолюминесценция, термически стимулированная люминесценция, тетраборат лития, легирование, тканеэквивалентность

© Захарчук И.А., Дайбаге Д.С., Осадченко А.В., Данилкин М.И., Амброзевич С.А., Селюков А.С., 2024

**Ссылка для цитирования:** Захарчук И.А., Дайбаге Д.С., Осадченко А.В., Данилкин М.И., Амброзевич С.А., Селюков А.С. Совместное легирование тетрабората лития переходными и щелочными металлами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 431–437. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-431-437

## Lithium tetraborate co-doping with transition and alkali metals

Ivan A. Zakharchuk<sup>1</sup>, Daniil S. Daibagya<sup>2</sup>, Anna V. Osadchenko<sup>3</sup>, Mihail I. Danilkin<sup>4</sup>,  
Sergei A. Ambrozevich<sup>5</sup>, Aleksandr S. Selyukov<sup>6</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6</sup> Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

<sup>1,6</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation

<sup>6</sup> Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023, Russian Federation

<sup>1</sup> zakharchukwork@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>

<sup>2</sup> daibagya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>

<sup>3</sup> osadchenkoav@student.bmstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>

<sup>4</sup> mihail.danilkin@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>

<sup>5</sup> s.ambrozevich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>

<sup>6</sup> selyukov@lebedev.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>

### Abstract

Luminescent properties of tissue-equivalent detectors have been studied. The detectors are made of lithium tetraborate and doped with magnesium, manganese, or tin. Analysis of the results obtained makes it possible to confirm the complexity of luminescence centers in lithium tetraborate without using structural analysis methods. For the first time, the effect of the method and order of introducing impurities on the storage properties of the studied materials was demonstrated and explained. The synthesis of the lithium tetraborate host occurred through the reaction of  $H_3BO_3$  and  $Li_2CO_3$ . The binding agent was  $SiO_2$ . Magnesium, manganese, or tin dopants were introduced during the synthesis of the host or later. The final stage of the synthesis was pressing of the powder into tablets and sintering in argon at 1158 K. The photoluminescence and pulsed cathodoluminescence signals were recorded by CCD-spectrometers. Portable pulsed electron accelerator was used for excitation of cathodoluminescence. Thermally stimulated luminescence was recorded by a special dosimetric reader with a heater and photo multiplier tube after exposure of the samples to an electron beam. Photoluminescence spectra, cathodoluminescence spectra, and glow curves were obtained for five samples of lithium tetraborate with various impurities, namely, magnesium, manganese, and tin. A comparison of the results was made to identify how the intensity signals depend on the amount of impurities and order of their introduction. It was found that the synthesis procedure and the order of introducing the dopants affect the luminescent properties of the materials. It has been suggested that the impurities take different positions in the lithium tetraborate structure. Predominant introduction of a particular impurity at a particular site leads to the following result. Doping with tin provides an increase in the number of luminescence centers of manganese and significantly sensitizes its luminescence, while doping with magnesium leads to the opposite result. The results indicate that it is possible to create advanced tissue-equivalent detectors with tailored luminescent. Depending on the dose of ionizing radiation, the use of material with different sensitivity and radiation resistance is required. Thus, the production of detectors based on lithium tetraborate and the described impurities in the future will give an opportunity to create a promising group of ionizing radiation detectors with various properties.

### Keywords

photoluminescence, cathodoluminescence, thermally stimulated luminescence, lithium tetraborate, doping, tissue-equivalence

**For citation:** Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Osadchenko A.V., Danilkin M.I., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S. Lithium tetraborate co-doping with transition and alkali metals. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 431–437 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-431-437

### Введение

В настоящее время принципы отложенной регистрации люминесценции используются во многих областях: при визуализации биологических процессов в тканях, персональной дозиметрии, изучении пучков частиц в ускорителях, при радиационном упрочнении изоляции проводов и обработке различных полимеров [1–4]. Остается недостаточно изученным вопрос: «Существует ли материал, который будет обладать всеми необходимыми для решения перечисленных задач свойствами, такими как тканеэквивалентность (свойство детектора радиации имитировать человеческую ткань с точки зрения взаимодействия с ионизирующим излучением), радиационная стойкость и одинаковая восприимчивость к дозам ионизирующего излучения

различной величины?» Каждый из уже существующих дозиметрических материалов обладает каким-либо недостатком, который ограничивает его использование в той или иной сфере: детекторы на основе фтористого лития деградируют под воздействием высоких доз излучения [5, 6],  $Al_2O_3$ -детекторы массового производства обладают как тканеэквивалентностью, так и радиационной стойкостью, однако требуют введения множества поправок в области поглощенных доз до 100 Гр, что значительно усложняет процесс считывания [7]. Однако тетраборат лития  $Li_2B_4O_7$  (ЛТБ) лишен этих недостатков. Данный материал одновременно имеет высокую радиационную стойкость, линейность дозового отклика в области 1–150 Гр [8], тканеэквивалентность [9], а фединг (потеря дозовой информации, т. е. при ее считывании методом оптической или тер-

мической стимуляции интенсивность люминесценции по прошествии времени и для свежеоблученных образцов будет отличаться) практически отсутствует [10]. Легирование основы ЛТБ различными примесями позволяет получить материалы с отличающимися люминесцентными свойствами. При этом результат зависит от того, на какую позицию встроится примесь: катионную (позицию лития) или в борокислородный каркас [11, 12]. В первом случае материал получится чувствительным, с высокой интенсивностью люминесценции и регистрируемым сигналом электронного парамагнитного резонанса, во втором, результат может быть непредсказуем. В основном ЛТБ подвергается легированию медью, серебром и марганцем [13, 14]. Центрами люминесценции в таком материале являются дефекты кристаллической решетки. Дефекты могут быть как собственными, так и примесными, которые появляются в результате внедрения примеси в борокислородный каркас [12, 15]. Именно этим обусловлена важность грамотного выбора примеси.

Таким образом, несмотря на большое количество научных работ в области изготовления на основе ЛТБ и различных примесей детектирующих материалов, объяснению механизмов встраивания примесей в структуру ЛТБ уделялось мало внимания.

Цель настоящей работы — анализ люминесцентных свойств ЛТБ, легированного магнием (Mg), марганцем (Mn) и оловом (Sn) с различными примесями, что в дальнейшем позволит создать детектирующий материал с эксплуатационно гибкими и настраиваемыми на стадии синтеза свойствами.

### Методика эксперимента

Исследуемые образцы ЛТБ изготавливались согласно методике, подробно описанной в работах [16, 17]. Основа ЛТБ — продукт реакции борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) и карбоната лития ( $Li_2CO_3$ ), в качестве связующего вещества выступает оксид кремния ( $SiO_2$ ), образуя гидрофобную пленку на поверхности микрокристаллов тетрабората. Легирование и последующие этапы синтеза образцов на основе ЛТБ возможны в двух вариантах. Синтез первого типа (С1) подразумевает непрерывное добавление капель раствора вещества, содержащего примесь, в реакционный сосуд еще во время протекания реакции  $H_3BO_3$  и  $Li_2CO_3$ . Затем образец подвергается сушке при температуре 378 К в течение 12–15 ч и отжигу при 873 К в атмосфере аргона в течение 2 ч. Такие образцы будут далее обозначаться как ЛТБ:А или ЛТБ:А,Б, в случае, если легирующих примесей несколько. Синтез второго типа (С2) отличается тем, что чистый ЛТБ, либо ЛТБ:А легируется после отжига, затем процедура сушки и отжига повторяется. Такие образцы обозначаются ЛТБ + А или ЛТБ:А + Б, в случае, если легирующих примесей несколько. Финальная стадия изготовления образцов одинакова в обоих случаях. Остывший порошок спрессовывается в таблетки и подвергается спеканию в атмосфере аргона при температурах 1153–1173 К в течение продолжительного времени. На основании данного подхода и типов синтеза были изготовлены пять образцов:

ЛТБ:Sn + Mn (С1 + С2), ЛТБ:Mn (С1), ЛТБ:Mn + Mg (С1 + С2), ЛТБ + Mn (С2) и ЛТБ:Mn,Mg (С1).

Спектры фотолюминесценции измерены при комнатной температуре при возбуждении азотным лазером ЛГИ-21. Средняя мощность лазерного излучения составила 2,5 мВт со средней длительностью импульсов 10 нс, частота повторения импульсов — 100 Гц. Излучение лазера было направлено в конденсорную линзу через зеркало, фотолюминесценция образца фокусировалась аналогичной линзой и через светофильтр попадала в приемное окно спектрометра Ocean Optics S2000 с компьютерным управлением. Рабочий диапазон длин волн спектрометра 300–900 нм. С целью подавления шумов было установлено время накопления сигнала 5 мин.

Для возбуждения катодолюминесценции использован импульсный портативный ускоритель электронов «Радан-эксперт» с длительностью импульсов 2 нс и максимальной энергией электронов 260 кэВ [18]. Спектры катодолюминесценции регистрировались с помощью спектрометра Ocean Optics Maya 2000 Pro с рабочим диапазоном длин волн 200–1100 нм, время накопления составило 50 мс [19, 20].

Термически стимулированная люминесценция (ТСЛ) образцов регистрировалась с помощью считывателя ДВГ-2М установки «Доза-ТЛД» при скорости нагрева 1 К/с. Получение сигнала происходило после возбуждения электронным пучком в виде двух импульсов ускорителя «Радан-эксперт» и паузы в 30 с, связанной с ручной загрузкой в барабан считывателя каждого образца после воздействия на него ионизирующего излучения. Средняя поглощенная доза для образца диаметром 4 мм равна 250 Гр.

### Результаты и их обсуждение

На основании полученного спектра фотолюминесценции (рис. 1) в области 500–700 нм наблюдается характерный пик свечения двухзарядного Mn [21], соответствующий переходу  ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$ .

Возбуждение на длине волны 337,1 нм находится вне границ иных возбуждений, вызванных процессами

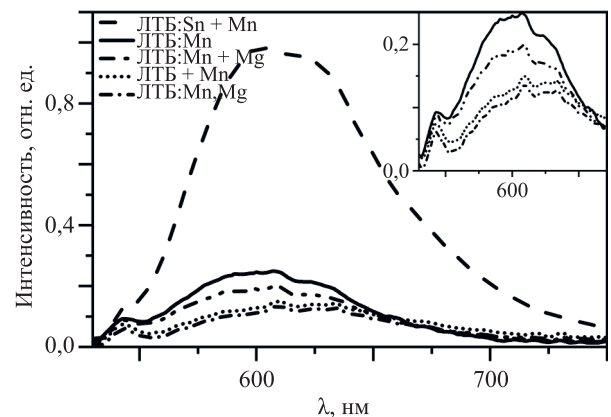


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции для исследуемых образцов

Fig. 1. Photoluminescence spectra for the studied samples

передачи энергии от любого из известных сенсбилизаторов [17]. В таком случае будет справедливым считать, что наблюдаемая интенсивность пропорциональна весовому проценту двухзарядного Mn, вошедшему на позицию катиона в структуре ЛТБ. Видно (рис. 1), что интенсивность фотолюминесценции ЛТБ:Sn + Mn в четыре раза выше, чем у ЛТБ:Mn. Таким образом, можно сделать вывод, что тип синтеза и последовательность легирования вероятно оказывают влияние на количество оптически активного Mn. Однако, сравнивая спектры ЛТБ:Mn и ЛТБ + Mn, можно заметить, что интенсивность фотолюминесценции образца ЛТБ + Mn в два раза меньше, чем у ЛТБ:Mn. В таком случае увеличение количества оптически активного Mn нельзя объяснить методикой синтеза. Вероятно, ключевую роль играет соактиватор в виде Sn, который увеличивает количество центров свечения  $Mn^{2+}$ . Отметим, что использование в качестве соактиватора Mg приводит к противоположному результату. Интенсивность фотолюминесценции ЛТБ:Mn + Mg в пять раз ниже интенсивности фотолюминесценции ЛТБ:Sn + Mn, а интенсивность фотолюминесценции ЛТБ:Mn,Mg в 8,5 раз ниже интенсивности фотолюминесценции ЛТБ:Sn + Mn. Таким образом, легирование Mg уменьшает количество центров свечения  $Mn^{2+}$ .

При сравнении спектров импульсной катодолуминесценции, наибольшая интенсивность наблюдается у образца ЛТБ:Sn + Mn (рис. 2).

Также заметим, что использование соактиватора в виде Sn оказывает на катодолуминесценцию значительно более сильное влияние. Интенсивность свечения образца ЛТБ:Sn + Mn в 7 раз больше интенсивности образца ЛТБ:Mn. Таким образом, легирование Sn не только увеличивает количество центров свечения, но и обеспечивает передачу энергии возбуждения к центрам свечения  $Mn^{2+}$ . Такой результат подтверждает идею о том, что одна из примесей встраивается в борокислородный каркас, а вторая располагается рядом на позиции катиона. Вместе с тем между сенсбилизатором и  $Mn^{2+}$  необходимо обеспечить тесный контакт, в противном случае энергия не будет передаваться из-за наличия у Mn запрещенных переходов. Обозначаться

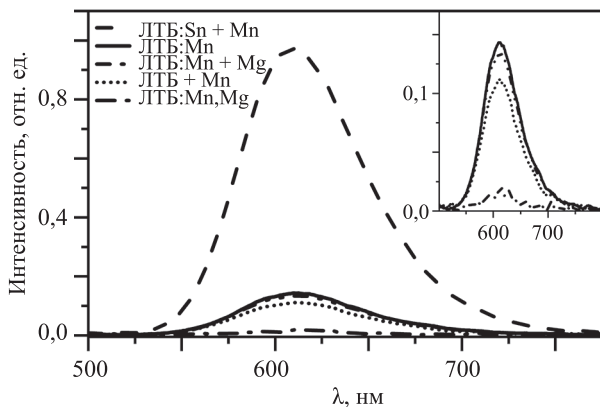


Рис. 2. Спектры импульсной катодолуминесценции для исследуемых образцов

Fig. 2. Pulsed cathodoluminescence spectra for the studied samples

такая структура будет как  $Me_7O_4-Me_L$  [11]. Обычно в борокислородный каркас встраивается та примесь, которая способна образовать прочную химическую связь с кислородом в тетраэдрической конфигурации ( $MeO_4$ ), а щелочные и щелочноземельные металлы выступают в качестве компенсатора заряда. Отметим, что в научных работах имеется информация о случаях встраивания примесей в решетку боратов [22]. В таком случае получается, что Sn выигрывает конкуренцию за позицию в борокислородном каркасе у Mn, тем самым увеличивая количество двухзарядного Mn на позиции катиона. Более того, комплексы  $Sn_7O_4-Mn_{II}$  обеспечивают эффективную передачу энергии возбуждения на двухзарядный Mn, тем самым существенно увеличивая эффективность катодолуминесценции. Mg же действует, наоборот, встраиваясь на позиции катиона и занимая позиции Mn, тем самым значительно снижая интенсивность люминесценции.

Представленные кривые ТСЛ (рис. 3) получены при высокой дозе облучения для одного образца (250 Гр), однако радиационная деградация материала была незначительна.

Можно заметить две группы пиков в областях 310–370 К и 405–550 К. Первая группа стремится к федингу и не используется для получения дозовой информации [23] при считывании материала. Тем не менее между интенсивностями люминесценции этой группы пиков и катодолуминесценции заметно сходство: в обоих случаях образец ЛТБ:Sn + Mn имеет наибольшую интенсивность, а ЛТБ:Mn,Mg — наименьшую. Для остальных образцов наблюдаются схожие закономерности. Такая корреляция интенсивности импульсной катодолуминесценции и ТСЛ ниже 400 К в том числе подтверждает ранее выдвинутые предположения о структуре центра свечения в рассматриваемом материале. Рабочий максимум ТСЛ, находящийся выше 400 К и участвующий в получении дозовой информации с образца (детектора), получается благодаря освобождению дырочных носителей заряда с более глубоких центров захвата. Последующая рекомбинация освобожденной дырки с электроном, находящимся вблизи  $Mn^{2+}$ , обеспечивает возбуждение  $Mn^{2+}$  при ТСЛ [24].

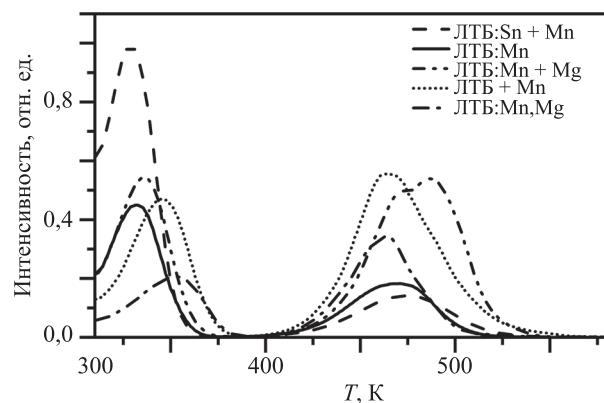


Рис. 3. Кривые термически стимулированной люминесценции для исследуемых образцов

Fig. 3. TSL curves for the studied samples

Важно отметить, что носители заряда, участвовавшие в формировании низкотемпературного пика, не будут участвовать в формировании высокотемпературного, так как перезахват более глубокими по энергиям ловушками невозможен. Таким образом, в случае, когда требуется получить детектирующий материал с высокой чувствительностью, необходимо добиться понижения интенсивности пика ТСЛ ниже 400 К и повышения выше 400 К.

### Заклучение

Исследованы спектры фотолюминесценции, импульсной катодолюминесценции и кривые термически стимулированной люминесценции. На основании полученных результатов установлено, что совместное легирование тетрабората лития марганцем и оловом, либо марганцем и магнием приводит к совершенно разным результатам. Олово, встраиваясь в каркас тетрабората

лития, вытесняет марганец на катионную позицию. Такая ситуация приводит к генерации дополнительных центров свечения и значительно увеличивает эффективность сенсibilизации. Высокая радиационная стойкость и относительно невысокая интенсивность рабочего пика термически стимулированной люминесценции у такого материала позволит использовать его в качестве детектора больших доз ионизирующих излучений. Магний, выступая в качестве примеси, сам встраивается на позиции катиона, вытесняя марганец в борокислородный каркас. Это объясняется тем фактом, что магний не может выиграть конкуренцию с уже стабилизированным в каркасе марганцем и эффективно взаимодействует лишь с марганцем в катионных позициях. При его введении в уже отожженный тетраборат лития марганца можно добиться повышения интенсивности рабочего пика термически стимулированной люминесценции с целью повышения чувствительности детектирующего материала.

### Литература

1. Sun S.K., Wang H.F., Yan X.P. Engineering persistent luminescence nanoparticles for biological applications: from biosensing/bioimaging to theranostics // *Accounts of Chemical Research*. 2018. V. 51. N 5. P. 1131–1143. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00619>
2. McKeever S.W.S., Sholom S., Chandler J.R. Developments in the use of thermoluminescence and optically stimulated luminescence from mobile phones in emergency dosimetry // *Radiation Protection Dosimetry*. 2020. V. 192. N 2. P. 205–235. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncaa208>
3. Christensen J.B., Togno M., Nesteruk K.P., Psoroulas S., Meer D., Weber D.Ch., Lomax T., Yukihara E.G., Safai S. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C optically stimulated luminescence dosimeters (OSLDs) for ultra-high dose rate proton dosimetry // *Physics in Medicine & Biology*. 2021. V. 66. N 8. P. 085003. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/abe554>
4. Степанов В.А., Деменков П.В., Никулина О.В. Радиационное упрочнение и оптические свойства материалов на основе SiO<sub>2</sub> // *Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика*. 2021. № 1. С. 143–153. <https://doi.org/10.26583/npe.2021.1.13>
5. Lin W., Boccard M., Zhong S., Paratte V., Jeangros Q., Antognini L., Dréon J., Cattin J., Thomet J., Liu Z., Chen Z., Liang Z., Gao P., Shen H., Ballif Ch. Degradation mechanism and stability improvement of dopant-free ZnO/LiF<sub>x</sub>/Al electron nanocontacts in silicon heterojunction solar cells // *ACS Applied Nano Materials*. 2020. V. 3. N 11. P. 11391–11398. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02475>
6. Maye F., Turak A. LiF nanoparticles enhance targeted degradation of organic material under low dose X-ray irradiation // *Radiation*. 2021. V. 1. N 2. P. 131–144. <https://doi.org/10.3390/radiation1020012>
7. Liu K., Velasquez B., Schüler E. High-dose and ultra-high dose rate (UHDR) evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C optically stimulated luminescent dosimeter nanoDots and powdered LiF:Mg,Ti thermoluminescent dosimeters for radiation therapy applications // *Medical Physics*. 2024. V. 51. N 3. P. 2311–2319. <https://doi.org/10.1002/mp.16832>
8. Ravikumar N., Kumar R.A. Synthesis and thermoluminescence properties of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Sm phosphor for dosimetry applications // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 18. Part. 4. P. 1716–1723. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.268>
9. de Oliveira L.S.S., de Souza L.F., Donald G.G., D'Emidio M.F.S., De Lima Ferreira Novais A., Souza D. Challenges in personal and clinical dosimetry using Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> as TLD and OSLD // *Brazilian Journal of Radiation Sciences*. 2022. V. 10. N 2A. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v10i2A.2019>
10. Chopra V., Dhoble S.J., Gupta K.K., Singh A., Pandey A. Thermoluminescence of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Cu phosphor exposed to proton beam for dosimetric application // *Radiation Measurements*. 2018. V. 118. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.05.002>
11. Danilkin M.I., Koksharov Yu.A., Romet I., Seeman V.O., Vereschagina N.Yu., Zubov A.I., Selyukov A.S. Manganese

### References

1. Sun S.K., Wang H.F., Yan X.P. Engineering persistent luminescence nanoparticles for biological applications: from biosensing/bioimaging to theranostics. *Accounts of Chemical Research*, 2018, vol. 51, no. 5, pp. 1131–1143. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00619>
2. McKeever S.W.S., Sholom S., Chandler J.R. Developments in the use of thermoluminescence and optically stimulated luminescence from mobile phones in emergency dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*, 2020, vol. 192, no. 2, pp. 205–235. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncaa208>
3. Christensen J.B., Togno M., Nesteruk K.P., Psoroulas S., Meer D., Weber D.Ch., Lomax T., Yukihara E.G., Safai S. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C optically stimulated luminescence dosimeters (OSLDs) for ultra-high dose rate proton dosimetry. *Physics in Medicine & Biology*, 2021, vol. 66, no. 8, pp. 085003. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/abe554>
4. Stepanov V.A., Demenkov P.V., Nikulina O.V. Radiation hardening and optical properties of materials based on SiO<sub>2</sub>. *Nuclear Energy and Technology*, 2021, vol. 7. no. 2, pp. 145–155. <https://doi.org/10.3897/nucet.7.69926>
5. Lin W., Boccard M., Zhong S., Paratte V., Jeangros Q., Antognini L., Dréon J., Cattin J., Thomet J., Liu Z., Chen Z., Liang Z., Gao P., Shen H., Ballif Ch. Degradation mechanism and stability improvement of dopant-free ZnO/LiF<sub>x</sub>/Al electron nanocontacts in silicon heterojunction solar cells. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, vol. 3, no. 11, pp. 11391–11398. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02475>
6. Maye F., Turak A. LiF Nanoparticles Enhance Targeted Degradation of Organic Material under Low Dose X-ray Irradiation. *Radiation*, 2021, vol. 1, no. 2, pp. 131–144. <https://doi.org/10.3390/radiation1020012>
7. Liu K., Velasquez B., Schüler E. High-dose and ultra-high dose rate (UHDR) evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C optically stimulated luminescent dosimeter nanoDots and powdered LiF:Mg,Ti thermoluminescent dosimeters for radiation therapy applications. *Medical Physics*, 2024, vol. 51, no. 3, pp. 2311–2319. <https://doi.org/10.1002/mp.16832>
8. Ravikumar N., Kumar R. A. Synthesis and thermoluminescence properties of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Sm phosphor for dosimetry applications. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 18, part. 4, pp. 1716–1723. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.268>
9. de Oliveira L.S.S., de Souza L.F., Donald G.G., D'Emidio M.F.S., De Lima Ferreira Novais A., Souza D. Challenges in personal and clinical dosimetry using Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> as TLD and OSLD. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 2022, vol. 10, no. 2A. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v10i2A.2019>
10. Chopra V., Dhoble S.J., Gupta K.K., Singh A., Pandey A. Thermoluminescence of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Cu phosphor exposed to proton beam for dosimetric application. *Radiation Measurements*, 2018, vol. 118, pp. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.05.002>

- agglomeration and radiation damage in doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // *Radiation Measurements*, 2019, V. 126, P. 106134. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.106134>
12. Shpotyuk O., Adamiv V., Teslyuk I., Ingram A., Demchenko P. Probing vacancy-type free-volume defects in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal by positron annihilation lifetime spectroscopy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, V. 112, P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.025>
  13. Mendoza-Anaya D., González-Romero A., Ávila O., González P.R., Escobar-Alarcón L. Thermally stimulated luminescence of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Cu,Ag,P + PTFE // *Journal of Luminescence*, 2018, V. 204, P. 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.025>
  14. Rahimi M., Zahedifar M., Sadeghi E. Synthesis, optical properties and thermoluminescence dosimetry features of manganese doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nanoparticles // *Radiation Protection Dosimetry*, 2018, V. 181, N 4, P. 360–367. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncy035>
  15. Ding C.C., Duan B. Investigations on the role of doped 3d transition ions in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glasses: Local structures, spectroscopic properties and optical basicities // *Materials Research Bulletin*, 2022, V. 156, P. 111995. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111995>
  16. Kerikmäe M., Danilkin M., Lust A., Nagirnyi V., Pung L., Ratas A., Romet I., Seeman V. Hole traps and thermoluminescence in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Be // *Radiation Measurements*, 2013, V. 56, P. 147–149. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.02.002>
  17. Danilkin M.I., Vereschagina N.Yu., Vainer Yu.G., Kochiev M.V., Ambrozevich S.A., Romet I., Mändar H., Morozov A.N., Repeev Yu.A., Spassky D.A., Shutov A.V., Seleznev L.V., Mokrousova D.V., Selyukov A.S. Ultrafast and slow  $\text{Mn}^{2+}$  luminescence in lithium tetraborate // *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, V. 883, P. 160852. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160852>
  18. Захарчук И.А., Данилкин М.И., Селюков А.С., Ивкина О.В., Мосягина И.В. О применимости материалов на основе тетрабората магния для считывания дозовой информации при оптической стимуляции // АНРИ (Аппаратура и новости радиационных измерений), 2023, № 3(114), С. 45–55. <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2023-114-3-45-55>
  19. Осадченко А.В., Вашенко А.А., Захарчук И.А., Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Володин Н.Ю., Чепцов Д.А., Долотов С.М., Травень В.Ф., Авраменко А.И., Семенова С.Л., Селюков А.С. Органические светоизлучающие диоды с новыми красителями на основе кумарина // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2022, Т. 22, № 6, С. 1112–1118. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1112-1118>
  20. Дайбаге Д.С., Амброзевич С.А., Перепелица А.С., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Безверхняя Д.М., Авраменко А.И., Селюков А.С. Спектральные и кинетические свойства квантовых точек сульфида серебра во внешнем электрическом поле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2022, Т. 22, № 6, С. 1098–1103. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
  21. van Bunningen A.J., Sontakke A.D., van der Vliet R., Spit V.G., Meijerink A. Luminescence temperature quenching in  $\text{Mn}^{2+}$  phosphors // *Advanced Optical Materials*, 2023, V. 11, N 6, P. 2202794. <https://doi.org/10.1002/adom.202202794>
  22. Ye N. Structure design and crystal growth of UV nonlinear borate materials // *Structure-Property Relationships in Non-Linear Optical Crystals I: The UV-Vis Region*, 2012, C. 181–221. [https://doi.org/10.1007/430\\_2011\\_69](https://doi.org/10.1007/430_2011_69)
  23. Benavente J.F., Gómez-Ros J.M., Correcher V. Characterization of the thermoluminescence glow curve of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Cu,Ag // *Radiation Measurements*, 2020, V. 137, P. 106427. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106427>
  24. Santos C., Lima A.F., Lalic M.V. First-principles study of structural, electronic, energetic and optical properties of substitutional Cu defect in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  scintillator // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, V. 735, P. 756–764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.154>
  11. 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, vol. 126, pp. 106134. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.106134>
  12. Shpotyuk O., Adamiv V., Teslyuk I., Ingram A., Demchenko P. Probing vacancy-type free-volume defects in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, vol. 112, pp. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.025>
  13. Mendoza-Anaya D., González-Romero A., Ávila O., González P.R., Escobar-Alarcón L. Thermally stimulated luminescence of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Cu,Ag,P + PTFE. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 204, pp. 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.025>
  14. Rahimi M., Zahedifar M., Sadeghi E. Synthesis, optical properties and thermoluminescence dosimetry features of manganese doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nanoparticles. *Radiation Protection Dosimetry*, 2018, vol. 181, no. 4, pp. 360–367. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncy035>
  15. Ding C.C., Duan B. Investigations on the role of doped 3d transition ions in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glasses: Local structures, spectroscopic properties and optical basicities. *Materials Research Bulletin*, 2022, vol. 156, pp. 111995. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111995>
  16. Kerikmäe M., Danilkin M., Lust A., Nagirnyi V., Pung L., Ratas A., Romet I., Seeman V. Hole traps and thermoluminescence in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Be. *Radiation Measurements*, 2013, vol. 56, pp. 147–149. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.02.002>
  17. Danilkin M.I., Vereschagina N.Yu., Vainer Yu.G., Kochiev M.V., Ambrozevich S.A., Romet I., Mändar H., Morozov A.N., Repeev Yu.A., Spassky D.A., Shutov A.V., Seleznev L.V., Mokrousova D.V., Selyukov A.S. Ultrafast and slow  $\text{Mn}^{2+}$  luminescence in lithium tetraborate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 883, pp. 160852. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160852>
  18. Zakharchuk I.A., Danilkin M., Selyukov A., Ivkina O., Mosyagina I. Luminescent dosimetric materials based on magnesium tetraborate for proton beam metrology. *ANRI (Apparatura i novosti radiacionnyh izmerenij)*, 2023, no. 3(114), pp. 45–55. (in Russian). <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2023-114-3-45-55>
  19. Osadchenko A.V., Vashchenko A.A., Zakharchuk I.A., Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Volodin N.Yu., Cheptsov D.A., Dolotov S.M., Traven V.F., Avramenko A.I., Semenova S.L., Selyukov A.S. Organic light-emitting diodes with new dyes based on coumarin. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1112–1118. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1112-1118>
  20. Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., Bezverkhnyaya D.M., Avramenko A.I., Selyukov A.S. Spectral and kinetic properties of silver sulfide quantum dots in an external electric field. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 6, pp. 1098–1103. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
  21. van Bunningen A.J., Sontakke A.D., van der Vliet R., Spit V.G., Meijerink A. Luminescence temperature quenching in  $\text{Mn}^{2+}$  phosphors. *Advanced Optical Materials*, 2023, vol. 11, no. 6, pp. 2202794. <https://doi.org/10.1002/adom.202202794>
  22. Ye N. Structure design and crystal growth of UV nonlinear borate materials. *Structure-Property Relationships in Non-Linear Optical Crystals I: The UV-Vis Region*, 2012, pp. 181–221. [https://doi.org/10.1007/430\\_2011\\_69](https://doi.org/10.1007/430_2011_69)
  23. Benavente J. F., Gómez-Ros J. M., Correcher V. Characterization of the thermoluminescence glow curve of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Cu,Ag. *Radiation Measurements*, 2020, vol. 137, pp. 106427. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106427>
  24. Santos C., Lima A. F., Lalic M. V. First-principles study of structural, electronic, energetic and optical properties of substitutional Cu defect in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  scintillator. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 735, pp. 756–764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.154>

### Авторы

**Захарчук Иван Александрович** — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация; ассистент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация, [sc 57672815700](https://orcid.org/0000-0002-1502-6460), <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>, [zakharchukwork@mail.ru](mailto:zakharchukwork@mail.ru)

**Дайбаге Даниил Саюзович** — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57673090900](https://orcid.org/0000-0003-1944-1546), <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>, [daibagya@mail.ru](mailto:daibagya@mail.ru)

**Осадченко Анна Владимировна** — младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 57439684100](https://orcid.org/0000-0001-9556-4885), <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>, [osadchenkoav@student.bmstu.ru](mailto:osadchenkoav@student.bmstu.ru)

**Данилкин Михаил Игоревич** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 6602696053](https://orcid.org/0000-0001-9540-1728), <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>, [mihhail.danilkin@ya.ru](mailto:mihhail.danilkin@ya.ru)

**Амброзович Сергей Александрович** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация, [sc 12789274600](https://orcid.org/0000-0002-3906-0735), <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>, [s.ambrozevich@mail.ru](mailto:s.ambrozevich@mail.ru)

**Селюков Александр Сергеевич** — кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Российская Федерация; доцент, Московский политехнический университет, Москва, 107023, Российская Федерация, [sc 55787344500](https://orcid.org/0000-0002-4007-6291), <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>, [selyukov@lebedev.ru](mailto:selyukov@lebedev.ru)

### Authors

**Ivan A. Zakharchuk** — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation; Assistant, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation, [sc 57672815700](https://orcid.org/0000-0002-1502-6460), <https://orcid.org/0000-0002-1502-6460>, [zakharchukwork@mail.ru](mailto:zakharchukwork@mail.ru)

**Daniil S. Daibagya** — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57673090900](https://orcid.org/0000-0003-1944-1546), <https://orcid.org/0000-0003-1944-1546>, [daibagya@mail.ru](mailto:daibagya@mail.ru)

**Anna V. Osadchenko** — Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 57439684100](https://orcid.org/0000-0001-9556-4885), <https://orcid.org/0000-0001-9556-4885>, [osadchenkoav@student.bmstu.ru](mailto:osadchenkoav@student.bmstu.ru)

**Mihail I. Danilkin** — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 6602696053](https://orcid.org/0000-0001-9540-1728), <https://orcid.org/0000-0001-9540-1728>, [mihhail.danilkin@ya.ru](mailto:mihhail.danilkin@ya.ru)

**Sergei A. Ambrozevich** — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation, [sc 12789274600](https://orcid.org/0000-0002-3906-0735), <https://orcid.org/0000-0002-3906-0735>, [s.ambrozevich@mail.ru](mailto:s.ambrozevich@mail.ru)

**Aleksandr S. Selyukov** — PhD (Physics & Mathematics), Junior Researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation; Associate Professor, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russian Federation; Associate Professor, Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023, [sc 55787344500](https://orcid.org/0000-0002-4007-6291), <https://orcid.org/0000-0002-4007-6291>, [selyukov@lebedev.ru](mailto:selyukov@lebedev.ru)

*Статья поступила в редакцию 27.03.2024*

*Одобрена после рецензирования 15.04.2024*

*Принята к печати 19.05.2024*

*Received 27.03.2024*

*Approved after reviewing 15.04.2024*

*Accepted 19.05.2024*



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»