

УДК 546.07'273.54-165.48

## СИНТЕЗ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{PbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{V}_6\text{O}_{12}$

© 2019 г. Т. Н. Хамаганова\*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,  
Россия, 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

\*e-mail: khama@binm.ru

Поступила в редакцию 11.04.2018 г.

После доработки 25.09.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Методом твердофазных реакций получены порошки двойного бората  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  и твердых растворов состава  $\text{PbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{V}_6\text{O}_{12}$ . Определены кристаллографические характеристики полученных фаз (пр. гр.  $P2_1/n$ ). Методами ДСК и РФА показано, что соединение  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  плавится инконгруэнтно при  $734^\circ\text{C}$ . Впервые исследована зависимость интенсивности термолюминесценции фаз переменного состава от концентрации ионов активатора в интервале температур  $25\text{--}400^\circ\text{C}$ . Показано, что максимальную яркость свечения в видимой области спектра обеспечивает образец с концентрацией ионов  $\text{Mn}^{2+}$  5 мол. %.

**Ключевые слова:** поликристаллические бораты свинца и кадмия, РФА, ДСК, термолюминесценция, ион марганца

**DOI:** 10.1134/S0002337X19030114

### ВВЕДЕНИЕ

Электронное строение ионов свинца  $\text{Pb}^{2+}$  из-за наличия неподеленной электронной пары предполагает проявление неожиданных и уникальных физических свойств у соединений, в составе которых они присутствуют. Это обусловило повышенный интерес к таким свинецсодержащим фазам, в том числе и к боратам [1–3]. Важное значение для практических приложений приобретают неорганические люминофоры или т.н. кристаллофосфоры, в виде порошков, пленок, монокристаллов, имеющие в составе незначительные количества примеси-активатора. Ионы активатора становятся определяющей составной частью центров свечения кристаллофосфора. Поэтому создание эффективного люминофора зависит от выбора как люминесцентной матрицы, так и ионов активатора. Имеются данные о проявлении люминесцентных свойств полиморфными модификациями сложного бората лития и кадмия  $\text{LiCdVO}_3$ . По [4], в ультрафиолетовом свете  $\alpha\text{-LiCdVO}_3$  люминесцирует розовым, а  $\beta\text{-LiCdVO}_3$  – красным цветом. Эффективную люминесценцию дают ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в бескислородных и кислородсодержащих соединениях кадмия [5–7]. В последние годы интенсивно ведутся исследования термолюминесцентных свойств борсодержащих соединений [8–14]. Расширение ассортимента боратов, обладающих ярко выраженными термолюминесцентными свойствами, весь-

ма актуально для практического использования. Недавно нами исследованы термолюминесцентные свойства тетрабората кадмия, легированного катионами  $\text{Mn}^{2+}$  [15].

Цель настоящей работы – установление оптимальных условий твердофазного синтеза индивидуальной фазы  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  и твердых растворов на ее основе, полученных легированием ионами марганца, определение ее кристаллографических и термических характеристик, а также исследование зависимости термолюминесценции твердых растворов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{V}_6\text{O}_{12}$  от концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

При изучении тройной оксидной системы  $\text{PbO}\text{--}\text{CdO}\text{--}\text{V}_2\text{O}_3$  получен двойной борат свинца и кадмия состава  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ . Состав фазы  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  был смоделирован исходя из предположения о возможном гетеровалентном замещении катионов в  $\text{K}_3\text{YV}_6\text{O}_{12}$  [16] по реакции:  $3\text{K}^+ + \text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cd}^{2+}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций: реакционные смеси готовили тщательным смешиванием стехиометрических количеств исходных веществ с последующим отжигом в платиновых тиглях на воздухе с проме-

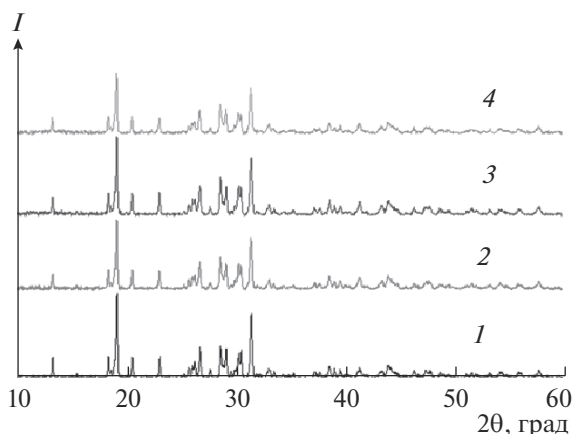


Рис. 1. Рентгенограммы индивидуальной фазы и твердых растворов: 1 –  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ , 2 –  $\text{PbCd}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{B}_6\text{O}_{12}$ , 3 –  $\text{PbCd}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{B}_6\text{O}_{12}$ , 4 –  $\text{PbCd}_{1.93}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_6\text{O}_{12}$ .

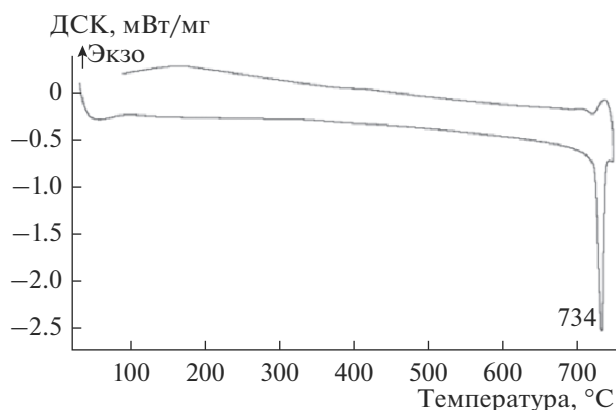


Рис. 2. Кривые нагревания и охлаждения бората  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ .

жучочными перетираниями. Исходными реагентами служили предварительно прокаленные при  $600^\circ\text{C}$  в течение 5 ч оксиды металлов:  $\text{PbO}$  квалификации “х. ч.”,  $\text{CdO}$  и  $\text{MnO}$  “ч. д. а.” и борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  “х. ч.”. Концентрация активатора ( $\text{Mn}^{2+}$ ) составляла 3, 5 и 7 мол. %. Синтез легированных образцов проводили в интервале  $350\text{--}620^\circ\text{C}$ .

Контроль за достижением равновесия в образцах осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку образцов проводили в интервале углов дифракции  $10^\circ\text{--}60^\circ$  на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы BRUKER ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Синтез образца  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  проводили последовательным повышением температуры на  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  с  $350$  до  $590^\circ\text{C}$ . Образование новой фазы было зафиксировано при  $590^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствовала рентгенограмма полученного образца

(рис. 1), на которой отсутствовали рефлексы исходных и промежуточных соединений. Чистота порошка  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  подтверждена методами РФА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК-кривые нагрева и охлаждения показаны на рис. 2. Наши результаты подтверждены данными [17] о существовании соединения этого состава. Авторами [17] выращены монокристаллы и определена кристаллическая структура  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ .

Индексирование рентгенограмм синтезированных образцов и уточнение параметров элементарных ячеек выполнено по программе TOPAS-4.

Термический анализ бората  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  проводили методом ДСК на термоустановке Jupiter STA 449C фирмы NETZSCH. Нагрев и охлаждение образца выполняли со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , масса навески составляла  $\sim 30$  мг.

Исследование термостимулированной люминесценции выполняли построением кривых высвечивания по [18] при температурах  $20\text{--}400^\circ\text{C}$ . Схема экспериментальной установки, состоящей из печи, терморегулятора, самописца и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), приведена ранее [15]. Отметим, что область спектральной чувствительности ФЭУ составляла  $300\text{--}600$  нм.

В качестве источника облучения использовали контрольный стронций-иттриевый  $\beta$ -источник. Продолжительность воздействия излучением  $\beta$ -источника составляла  $0.5\text{--}2$  ч. Нормировку результатов измерений термолюминесцентной чувствительности проводили по сигналу от эталона, которым служил  $\text{LiF:Mg,Ti}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Двойной борат  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/n$  [17]. Кристаллическая структура  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  представляет собой трехмерный каркас  $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{2-}$ , состоящий из  $[(\text{B}_6\text{O}_{12})^{6-}]_n$ -слоев, параллельных плоскости  $ab$ . Между слоями  $[(\text{B}_6\text{O}_{12})^{6-}]$  проходят одномерные туннели 8-членных колец, которые заполнены цепочками  $\text{Cd}(2)\text{O}_6$ -октаэдров, связанных ребрами и формирующих новые двумерные  $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{4-}$ -слои, которые также параллельны плоскости  $ab$ . Соседние двумерные слои  $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{4-}$  соединены мостиковыми димерами, связанными ребрами  $\text{Cd}(1)\text{O}_7$ -полиэдров, в трехмерную  $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{2-}$  анионную сеть. В пустотах каркаса расположены ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , координированные семью атомами кислорода.

Рентгенограммы полученных фаз показаны на рис. 1. Видно, что рентгенограммы легированных образцов и индивидуального соединения  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  практически идентичны по располо-

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек порошков  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ , легированных ионами  $\text{Mn}^{2+}$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ )

Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ [17]	6.5570(3)	6.9924(4)	19.2094(10)	90.285(4)	880.72(8)
$\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$	6.5618(3)	6.9868(4)	19.2081(8)	90.250(3)	880.61(7)
$\text{PbCd}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}\text{B}_6\text{O}_{12}$	6.5594(5)	6.9857(6)	19.213(2)	90.230(6)	880.4(2)
$\text{PbCd}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{B}_6\text{O}_{12}$	6.5572(6)	6.9883(7)	19.208(2)	90.269(5)	880.2(2)
$\text{PbCd}_{1.93}\text{Mn}_{0.07}\text{B}_6\text{O}_{12}$	6.5559(6)	6.9847(9)	19.200(2)	90.278(5)	879.2(2)

жению рефлексов и их относительным интенсивностям. Данные для монокристалла [17] использованы при уточнении параметров элементарных ячеек полученных нами порошков (табл. 1). Монотонное уменьшение параметров моноклинных ячеек и их объемов указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов в области изученных концентраций. Изменение параметров и объемов ячеек согласуется с величинами радиусов ионов активатора и замещаемых ионов матрицы.

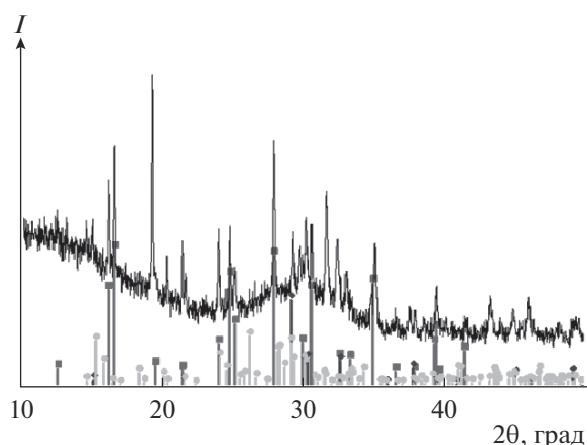
На кривой нагревания  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  имеется один четко выраженный эндотермический эффект при  $734^\circ\text{C}$ , отвечающий плавлению вещества (рис. 2). По результатам РФА охлажденного сплава установлено, что соединение плавится incongruently. Рентгенограмма расплавленного образца показана на рис. 3. Видно, что в аморфном расплаве наряду с рефлексами  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  (самый интенсивный рефлекс на рентгенограмме принадлежит расплавленной фазе) присутствуют в качестве дополнительных линии тетрабората кадмия  $\text{CdB}_4\text{O}_7$ , оксида свинца  $\text{PbO}$  и бората свинца  $\text{Pb}_6\text{B}_{10}\text{O}_{21}$ .

Как известно, в некоторых веществах под действием излучения образуются носители зарядов (электроны и дырки), локализующиеся в центрах захвата. В результате происходит накопление поглощенной энергии, которая способна высвободиться при внешнем воздействии. Таким внешним воздействием (стимулированием) для термолюминесценции является нагрев вещества.

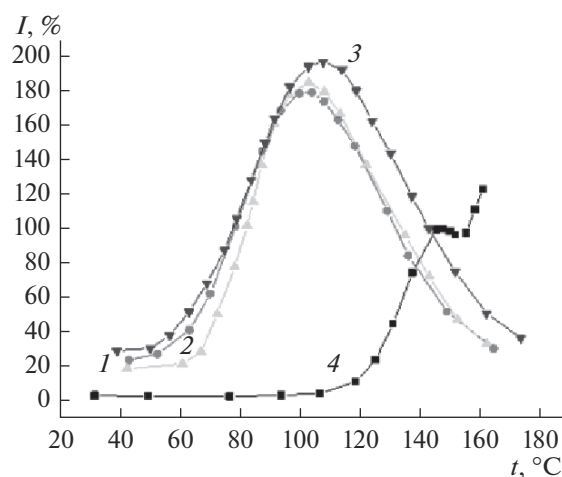
В настоящей работе впервые исследованы термолюминесцентные свойства соединения  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ , активированного катионами  $\text{Mn}^{2+}$ . При выполнении исследования варьировали содержание иона активатора и время воздействия источником излучения.

На рис. 4 показаны три температурные зависимости интенсивности термолюминесценции, выполненные для образца состава  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}: 0.05 \text{Mn}^{2+}$ , и кривая для эталона. Время выдержки образца под воздействием облучателя составляло 2 ч. Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных показал, что максимальная интенсивность свечения наблюдается в образцах с содер-

жением  $\text{Mn}$  5 мол. % при любой продолжительности воздействия  $\beta$ -источника. Зависимости интенсивности термолюминесценции образцов с разным содержанием ионов активатора от времени облучения демонстрирует рис. 5.



**Рис. 3.** Рентгенограмма расплава  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости интенсивности термолюминесценции образца  $\text{PbCd}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{B}_6\text{O}_{12}$  выдержанного в течение 2 ч под действием облучателя, для трех параллельных опытов (1–3) и эталона (4).

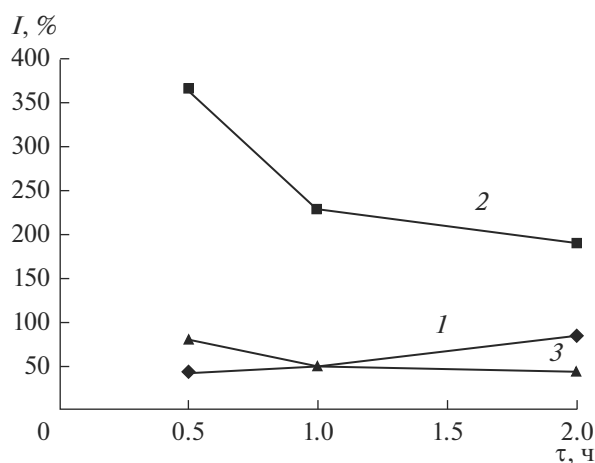


Рис. 5. Зависимости интенсивности термолюминесценции твердых растворов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{V}_6\text{O}_{12}$ , содержащих 3 (1), 5 (2), 7 мол. % (3) марганца, от времени воздействия  $\beta$ -источником облучения.

Результаты исследования показали, что оптимальная концентрация, обеспечивающая максимальную яркость свечения в видимой области спектра, находится в области 5 мол. % ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , причем максимальный выход люминесценции наблюдается при минимальной выдержке образцов под воздействием излучения  $\beta$ -источника.

Борат  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ , легированный катионами  $\text{Mn}^{2+}$ , в исследованном интервале температур обладает термолюминесцентными свойствами и может рассматриваться как возможный материал для дозиметрии слабого ионизирующего излучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смоделирован химический состав и отработаны режимы твердофазного синтеза порошка двойного бората свинца и кадмия  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  из стехиометрических количеств оксидов  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$  и борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Установлено, что соединение  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  образуется в процессе отжига исходных веществ при  $590^\circ\text{C}$ , а при активировании ионами марганца и отжиге при  $620^\circ\text{C}$  образуются твердые растворы состава  $\text{PbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{V}_6\text{O}_{12}$ .

Методами РФА и ДСК подтверждена индивидуальность полученного соединения. Определена температура плавления  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ , составляющая  $734^\circ\text{C}$ , и показан инконгруэнтный характер плавления соединения. Монотонное уменьшение параметров моноклинных ячеек фаз, легированных катионами марганца  $\text{Mn}^{2+}$ , свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов замещения в области изученных концентраций.

В результате исследования термолюминесцентных свойств полученных твердых растворов

установлено, что максимальный выход люминесценции наблюдается при минимальном по времени воздействию излучения на образцы. Показано, что максимальную яркость свечения в видимой области спектра обеспечивает образец с концентрацией 5 мол. % ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

Таким образом, в исследованном интервале температур борат  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ , легированный катионами  $\text{Mn}^{2+}$ , обладает термолюминесцентными свойствами и может быть рассмотрен в качестве возможного материала для дозиметрии слабого ионизирующего излучения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plachinda P.A., Dolgikh V.A., Stefanovich S.Yu., Berdonosov P.S.* Nonlinear-Optical Susceptibility of Hiltgardite-Like Borates  $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) // *Solid State Sci.* 2005. V. 7. № 10. P. 1194–1200.
2. *Huang Z., Pan S., Yang Z., Yu H., Dong X., Zhao W., Dong L., Su X.*  $\text{Pb}_8\text{M}(\text{BO}_3)_6$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ): Two New Isostructural Lead Borates Compounds with Two-Dimensional  $\infty[\text{Pb}_8\text{B}_6\text{O}_{18}]^{2-}$  Layer Structure // *Solid State Sci.* 2013. V. 15. P. 73–78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.031>.
3. *Yang Z., Pan S., Yu H., Lee M.H.* Electronic Structure and Optical Properties of the Nonlinear Optical Crystal  $\text{Pb}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$  by First-Principles Calculations // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 198. P. 77–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.024>.
4. *Булутов Н.Т., Караев З.Ш., Абдуллаев Г.К.* Система  $\text{LiBO}_2\text{—CdO}$  // *Журн. неорганической химии.* 1985. Т. 30. № 6. С. 1523–1526.
5. *Ropp R.C.* Manganese-Activated Cadmium Pyrophosphate Phosphors // *J. Electrochem. Soc.* 1962. V. 109. P. 569–574.
6. *Wanmaker W.L., Verriet J.G., ter Vrugt J.W.* Manganese-Activated Luminescence in  $\text{Cd}_2\text{PO}_4\text{F}$  // *Phil. Res. Rep.* 1972. V. 27. P. 350–357.
7. *Blasse G.* The Luminescence of the Gd(II) Ion and of Cadmium Compounds // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 210. P. 71–73.
8. *Furetta C., Prokis M., Salamon R., Kitis G.* Dosimetric Characterization of a New Production of  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ , Na Thermoluminescent Material // *Appl. Radiat. Isotop.* 2000. V. 52. P. 243–250.
9. *Prokic M.* Lithium Borate Solid TL Detectors // *Radiat. Measur.* 2001. V. 33. P. 393–396.
10. *Jiang L.H., Zhang Y.L., Li C.Y., Hao J.Q., Su Q.* Thermoluminescence Properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -Doped  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3$  Phosphor // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 5107–5109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.016>.
11. *Depci T., Özbayoglu G., Yilmaz A., Yazici A.N.* The Thermoluminescent Properties of Lithium Triborate ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ) Activated by Aluminium // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* 2008. V. 266. P. 755–762. [doi 10.1016/j.nimb.2007.12.094](http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.094)
12. *Keleman A., Mesterhazy D., Ignatovych M., Holovey V.* Thermoluminescence Characterization of Newly Developed Cu-Doped Lithium Tetraborate Materials //

- Radiat. Phys. Chem. 2012. V. 81. P. 1533–1535. doi 10.1016/j.radphyschem.2012.01.041
13. *Omanwar S.K., Koparkar K.A., Virk H.S.* Recent Advances and Opportunities in TLD Materials: A Review // Luminescence Related Phenomena and Their Applications / Ed. Hardev Singh Virk. Trans Tech Publications, 2013. P. 75–110. <https://org/10.4028/www.scientific.net/DDF.347.75>.
  14. *Un A.* Investigation of Dopant Effect on Some TL Dosimeters Containing Boron // Radiat. Phys. Chem. 2013. V. 85. P. 23–35. <http://dx.org/10.1016/j.radphyschem.2012.10.016>.
  15. *Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г., Субанакоев А.К., Перевалов А.В.* Синтез и термолюминесцентные свойства  $\text{CdB}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 59–63. doi 10.7868/S0002337X17010109
  16. *Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y.*  $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$ : A New Non-linear Optical Crystal with a Short UV Cutoff Edge // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 3810–3813.
  17. *Hao Y.-C., Xu X., Kong F., Song J.-L., Mao J.-G.*  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  and  $\text{EuZnB}_5\text{O}_{10}$ : Syntheses, Crystal Structures and Characterizations of Two New Mixed Metal Borates // CrystEngComm. 2014. V. 16. P. 7689–7695. doi 10.1039/c4ce00777h
  18. *Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F.* Thermoluminescence as a Research Tool // Science. 1953. V. 117. P. 343–349.