

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 661.8'045.5+535.377

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В LiMgPO_4

© 2023 г. М. О. Калинин^{a, *}, Д. А. Акулов^a, О. И. Гырласова^a, Р. М. Абашев^{a, b}, А. И. Сюрдо^{a, b},
Н. И. Медведева^a, Д. Г. Келлерман^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^bУральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kalinkin@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Впервые проведено исследование литий-магниевого фосфата LiMgPO_4 , допированного фтором. Обнаружено, что фтор значительно усиливает интенсивность термостимулированной люминесценции. Для нахождения предпочтительных позиций фтора и структурных искажений, вызванных гетеровалентным замещением, в работе выполнены первопринципные расчеты, которые показали, что фтор не входит в тетраанион $(\text{PO}_4)^{3-}$, а способствует образованию кластеров, содержащих одновременно ионы лития и фтора.

Ключевые слова: фосфат, фторид лития, термолюминесценция, дозиметрия, дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X22601328, **EDN:** LOUCIV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время источники ионизирующих излучений широко используются в промышленности, энергетике, медицине и научных исследованиях [1–8], и это вызывает необходимость поиска новых материалов, пригодных для дозиметрического контроля. Одним из наиболее эффективных методов такого контроля является метод стимулированной люминесценции [9]. Суть метода состоит в следующем: под действием ионизирующего облучения в дозиметрическом материале генерируется большое количество носителей заряда, которые захватываются ловушками и высвобождаются из них только при дополнительной оптической (ОСЛ) или термической (ТСЛ) стимуляции; высвободившиеся электроны и дырки рекомбинируют с испусканием фотонов, регистрация которых и позволяет получать дозиметрическую информацию. Хороший дозиметрический материал должен без потерь сохранять накопленную энергию ионизирующего излучения в течение продолжительного времени, быть химически и термически стабильным, при этом интенсивность стимулированной люминесценции должна быть пропорциональна аккумулярованной дозе. Кроме того, для использования материала в персональной дозиметрии его эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}}$ не должен сильно отличаться от атомного номера тканей человеческого организма. Всем этим требованиям отве-

чает литий-магний фосфат со структурой оливина (LiMgPO_4) [10–13]. Как показано в [14, 15], LiMgPO_4 может быть использован как в ОСЛ-, так и в ТСЛ-дозиметрии, он стабилен, имеет линейную дозовую зависимость и $Z_{\text{эф}} = 11.44$, близкий к величине, характерной для широко используемого в люминесцентной дозиметрии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{C}$ ($Z_{\text{эф}} = 11.28$) [16]. Самым распространенным способом усиления дозиметрического отклика LiMgPO_4 , равно как и других оптических матриц, является допирование. Чаще всего для этой цели используются редкоземельные элементы, например тербий [17] и эрбий [18], или комбинация элементов, такая как Tb, В [13], Tb, Tm [11]. Имеется информация о том, что частичная замена лития в LiMgPO_4 на натрий способствует увеличению интенсивности термолюминесценции [19]. Установлена двоякая роль дефектности в процессе стимулированной люминесценции: с одной стороны, нейтральные и заряженные кислородные вакансии выступают в роли ловушек, наличие которых является необходимым условием стимулированной люминесценции [20, 21], а с другой – дефекты, находящиеся на поверхности зерен, являются центрами рассеяния при люминесценции и уменьшают световыход [22]. Для улучшения межзеренных контактов и получения высокоплотной и прозрачной оптической керамики могут быть использованы легкоплавкие флюсы. Так, улучшение оптических характеристик

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки LiMgPO_4 , допированного фтором

Параметр	LiMgPO_4	2%LiF
$a, \text{Å}$	10.1424(4)	10.1453(4)
$b, \text{Å}$	5.90572(2)	5.9080(2)
$c, \text{Å}$	4.6911(18)	4.6938(2)
$V, \text{Å}^3$	280.99(2)	281.34(2)

$\text{NaCaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ при добавлении NH_4Cl в качестве флюса показано авторами [23]. Аналогичный эффект был достигнут в случае $\text{KSrPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ при использовании NaCl [25].

В настоящей работе изучена возможность усиления термолюминесцентных свойств LiMgPO_4 путем дополнительного отжига фосфата в присутствии легкоплавкой фазы фторида лития (LiF , $t_{\text{пл}} = 840^\circ\text{C}$). Обнаружено значительное увеличение интенсивности сигнала ТСЛ. Показано, что оно вызвано не улучшением межзеренных контактов, а входением фтора в решетку фосфата. Для нахождения предпочтительных позиций фтора и структурных искажений, вызванных гетеровалентным замещением, в работе проведены первопринципные расчеты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Литий-магний-фосфат синтезировали твердофазным методом из карбоната лития (Li_2CO_3 , 99.99%), карбоната магния основного водного ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99%) и дигидроортофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 99.99%). Все использованные реактивы имели квалификацию “ос. ч.”. Перед началом синтеза все реагенты прокаливали в печи при температуре 150°C для удаления адсорбированной влаги. Рассчитанные навески реагентов были перетерты в агатовой ступке и подвергнуты термообработке последовательно при 300 (5 ч), 600 (5 ч) и 900°C (10 ч). К готовому фосфату добавляли фторид лития (LiF) в количестве от 1 до 10%. Образцы после перетирания отжигали при 1000°C в течение 5 ч.

Рентгенофазовый анализ соединений проводили методом рентгеновской порошковой дифракции с помощью аппарата Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для определения фазового состава полученных образцов использовали программный пакет WinXPow и базу данных PDF2 (ICDD, USA, выпуск 2016).

Для облучения образцов непрерывным рентгеновским излучением применяли рентгеновскую

трубку Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments, Rh-анод, $U = 30$ кВ, $I = 1\text{--}40$ мА). Кривые ТСЛ получали на экспериментальной установке, разработанной на кафедре экспериментальной физики УрФУ. Скорость нагрева составляла 4 град/с, диапазон температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$. Для измерения образец массой 10 мг помещали в серебряный тигель. Сигнал ТСЛ регистрировали фотомножителем ФЭУ-130 с пониженной чувствительностью к тепловому излучению нагревателя.

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета VASP [25, 26] и обобщенного градиентного приближения в представлении PBE [27] для обменно-корреляционного функционала. Электронные и ядерные взаимодействия рассмотрены в рамках подхода проекционных присоединенных волн с энергией обрезания плоских волн 400 эВ. Расчеты проведены для суперъячеек, содержащих 112 атомов (16 формульных единиц), для которых была использована сетка k -точек $4 \times 6 \times 8$ по схеме разбиения Монкхорста–Пака [28]. Для всех исследуемых структур проведена оптимизация геометрии с варьированием атомных координат с критерием сходимости по энергии 10^{-5} эВ и максимальным значением атомных сил 0.02 эВ/Å при фиксированных параметрах решетки. Электронейтральность ячейки при замещении атома кислорода на фтор скомпенсирована добавлением однородно распределенного заряда (uniform background charge).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных образцов. Рентгенограмма исходного LiMgPO_4 хорошо согласуется со стандартными данными ICDD (0-084-0342). Примесей не обнаружено, все рефлексы индексируются в орторомбической структуре типа оливина с пр. гр. $Pnma$. До содержания фторида лития 2 вес. % образцы остаются однофазными и присутствие дополнительных фторсодержащих фаз не фиксируется. Обнаружено небольшое увеличение объема элементарной ячейки LiMgPO_4 (табл. 1), свидетельствующее о входении фтора в решетку фосфата. По данным сканирующей микроскопии, в присутствии фтора происходит заметное уменьшение размера зерен (рис. 2). Область гомогенности по фтору очень узкая. Установлено, что достаточно уже 3% LiF для разрушения фосфата с образованием смеси фаз, включающей $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ [29].

Проведено исследование термолюминесценции образцов системы $\text{LiMgPO}_4\text{--LiF}$, подвергнутых рентгеновскому облучению дозой 3 г. Кривая свечения LiMgPO_4 подробно описана в [22]. Она состоит из перекрывающихся пиков в диапазоне

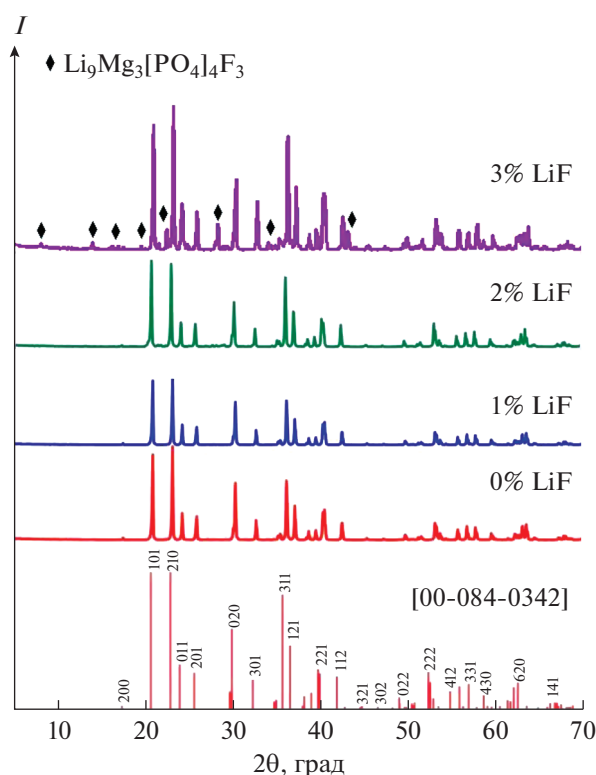


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{LiMgPO}_4\text{-LiF}$. Знаком \blacklozenge отмечены рефлексы, относящиеся к фазе $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$, приведенные в статье [29].

температур 50–300°C. Присутствуют три достаточно интенсивных пика при 92, 137 и 217°C и трудноразделимые пики меньшей интенсивности. Как видно из рис. 3, при введении фтора в структуру LiMgPO_4 резко увеличивается относительная интенсивность пика при 137°C, однако главное заключается в том, что происходит резкое усиление суммарной интенсивности сигнала. Для образца с 2% LiF она почти на порядок превосходит интенсивность термолюминесценции исход-

ного LiMgPO_4 . Поскольку LiF является известным термолюминесцентным материалом [30], необходимо было проверить, не обусловлен ли наблюдаемый эффект присутствием в образце аморфного фторида лития, который не обнаруживается методом РФА. Для этого наряду с исследуемыми образцами в тех же условиях был испытан и чистый LiF. Как видно из данных, представленных на рис. 3, для фторида лития характерна термолюминесценция с максимумом интенсивности при 245°C, что согласуется с литературными данными [30]. Этот максимум находится на периферии области высвечивания фосфата. Следовательно, усиление ТСЛ в литий-магниевом фосфате является результатом фторирования последнего, на это указывает и отмеченное выше увеличение объема элементарной ячейки. Усиление сигнала ТСЛ может быть обусловлено увеличением количества ловушек при гетеровалентном замещении. Такой сценарий реализуется, например, в SnO_2 , допированном фтором [31].

Для нахождения предпочтительных позиций фтора в литий-магниевом фосфате и структурных искажений, вызванных его присутствием, мы провели квантово-химические расчеты для ячейки $\text{Li}_{16}\text{Mg}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{63}\text{F}$ (соответствует составу $\text{LiMgPO}_{3.9375}\text{F}_{0.0625}$), в которой фтор замещает одну из неэквивалентных позиций кислорода O(1), O(2) или O(3) (рис. 4). Наличие трех кристаллографически неэквивалентных позиций кислорода в структуре LiMgPO_4 было установлено в [32].

Как видно из табл. 2, наличие фтора в решетке кислорода приводит к существенным локальным искажениям. Для всех занимаемых позиций резко возрастает расстояние между фтором и ближайшим атомом фосфора (от 1.53–1.57 до 2.22–2.41 Å), но существенно уменьшается расстояние до лития (от 2.10–2.16 до 1.92–1.95 Å). Расстояние фтора до ближайшего атома магния лишь немного уменьшается.

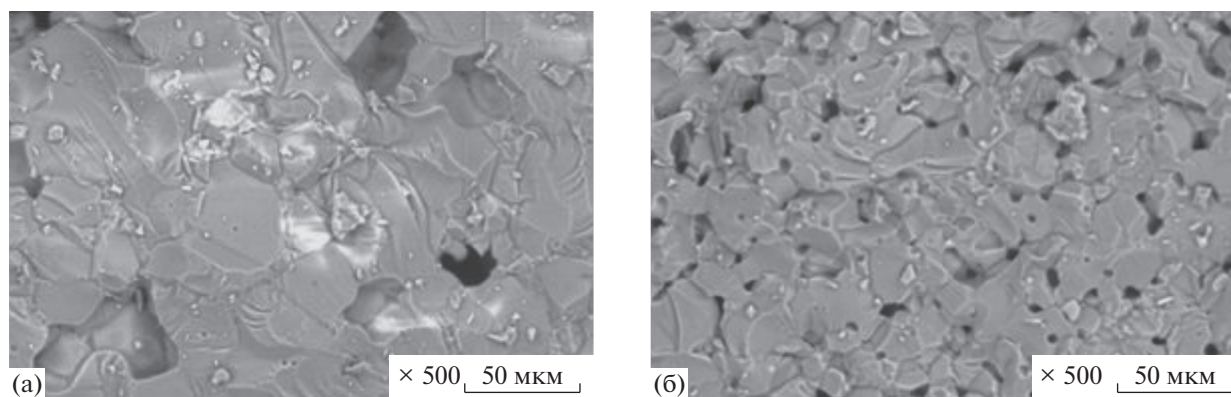
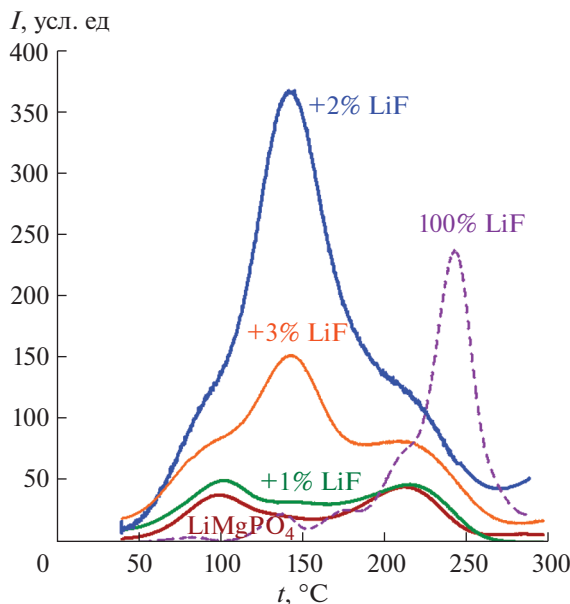
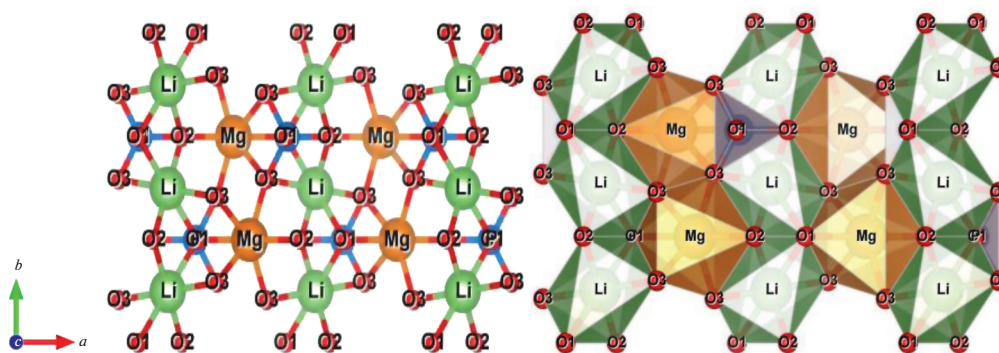


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) LiMgPO_4 (а) и $\text{LiMgPO}_4 + 2\%\text{LiF}$ (б).

Рис. 3. Термолюминесценция $\text{LiMgPO}_4\text{-LiF}$.Рис. 4. Кристаллическая структура LiMgPO_4 .

Расчеты полной энергии для трех возможных случаев показывают, что замещение позиции O(2) является наиболее предпочтительным по сравнению с O(3) и O(1) с выигрышем энергии 0.14 и 0.36 эВ соответственно. Наиболее выгодная для фтора позиция O(2) характеризуется двумя связями Li–F с минимальным расстоянием и максимальным расстоянием P–F. Это означает, что

атом фтора в литиевых фосфатах должен располагаться на небольшом расстоянии от лития и не входить в кластер PO_4 , который, по-видимому, частично замещается кластером, одновременно содержащим ионы лития и фтора (например, LiF_4).

Ранее авторы [33] при изучении системы $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-LiF}$ установили образование твердых растворов между фосфатом и фторидом лития (до

Таблица 2. Межатомные расстояния в LiMgPO_4 и $\text{LiMgPO}_{3.9375}\text{F}_{0.0625}$, Å

Атом	LiMgPO_4			$\text{LiMgPO}_{3.9375}\text{F}_{0.0625}$		
	Li–O	Mg–O	P–O	Li–F	Mg–F	P–F
O(1)	Две связи 2.16	2.11	1.53	Две связи 1.95	2.04	2.22
O(2)	Две связи 2.10	2.05	1.55	Две связи 1.92	2.01	2.41
O(3)	2.15	2.05, 2.17	1.57	1.93	1.99, 2.16	2.39

11 мол. % LiF) и предложили механизм анионного гетеровалентного изоморфизма, состоящий в замещении аниона (PO₄)³⁻ координационным тетраэдром (LiF₄)³⁻. Предложенный механизм образования твердого раствора хорошо согласуется с результатами наших квантово-химических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез литий-магниевого фосфата LiMgPO₄, допированного фтором. Показано, что растворимость фтора в фосфате составляет 2.5 мол. %. Первопринципные расчеты полной энергии позволили сделать вывод о том, что атом фтора в литиевых фосфатах располагается вблизи лития и не входит в кластер PO₄. Установлено, что интенсивность термолюминесценции LiMgPO₄ при введении фтора может быть повышена почти на порядок. Анализ кривых свечения доказал, что усиление ТСЛ в литий-магниево фосфате является результатом фторирования, а не присутствия в образце аморфного фторида лития. Уменьшение интенсивности ТСЛ при больших содержаниях фтора объясняется образованием примесной фазы Li₉Mg₃[PO₄]₄F₃.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект № 20-13-00121).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdel Rahman R.O., Hung Y.T.* // Water. 2020. V. 12. P. 19. <https://doi.org/10.3390/w12010019>
2. *Pyshkina M.D., Nikitenko V.O., Zhukovsky M.V., Ekidin A.A.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2174. P. 020158. <https://doi.org/10.1063/1.5134309>
3. *Noor N.M., Fadzil M.S.A., Ung N. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 126. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.001>
4. *Rivera T.* // Appl. Radiat. Isot. 2012. V. 71. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.001>
5. *Sears D.W., Sears H., Sehlke A., Hughes S.S.* // J. Volcanol. Geotherm. Res. 2018. V. 349. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.022>
6. *Miyahara M.M., Sugi E., Katoh T. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2012. V. 81. P. 705. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.022>
7. *Ivanov S.A., Stash A.I., Bush A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 588. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050096>
8. *Sidorov A.I., Kirpichenko D.A., Yurina U.V., Podsvirov O.A.* // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 118. <https://doi.org/10.1134/S1087659621020140>
9. *Antonov-Romanovsky V.V.* // J. Phys. Radium. 1956. V. 17. P. 694. <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234423>
10. *Menon S.N., Singh A.K., Kadam S. et al.* // J. Food Proc. Preserv. 2019. V. 43. P. 13891. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13891>
11. *Guo J., Tang Q., Zhang C. et al.* // J. Rare Earths. 2017. V. 35. P. 525. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60943-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60943-8)
12. *Gieszczyk W., Bilski P., Kłosowski M. et al.* // Radiat. Measur. 2018. V. 113. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.03.007>
13. *Palan C.B., Bajaj N.S., Soni A., Omanwar S.K.* // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. P. 1157. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1261-4>
14. *Dhabekar B., Menon S.N., Raja E.A. et al.* // Nucl. Instr. Methods Phys. B. 2011. V. 269. P. 1844. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.05.001>
15. *Bajaj N.S., Palan C.B., Koparkar K.A. et al.* // J. Lumines. 2016. V. 175. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.003>
16. *Chougaonkar M.P., Kumar M., Bhatt B.C.* // Int. J. Lum. Appl. 2012. V. 2. P. 194.
17. *Keskin I.Ç., Türemis M., Katı M.I. et al.* // J. Lumines. 2020. V. 225. P. 117276. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117276>
18. *Kellerman D.G., Kalinkin M.O., Abashev R.M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 27632. <https://doi.org/10.1039/d0cp05185c>
19. *Kalinkin M.O., Akulov D.A., Medvedeva N.I. et al.* // Mater. Today Com. 2022. V. 31. P. 103346. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103346>
20. *Modak P., Modak B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 16244. <https://doi.org/10.1039/D0CP02425B>
21. *Kellerman D.G., Medvedeva N.I., Kalinkin M.O. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 766. P. 626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.328>
22. *Kalinkin M.O., Abashev R.M., Zabolotskaya E.V. et al.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 046206. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf3de>
23. *Peng Y.M., Su Y.-K., Yang R.-Y.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 1946. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.039>
24. *Su Y.-K., Peng Y.M., Yang R.-Y., Chen J.-L.* // Opt. Mater. 2012. V. P. 1598. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.019>
25. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>

26. *Kresse G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
27. *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
28. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B: Solid State. 1976. V. 13. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
29. *Ben Yahia H., Shikano M., Takeuch T. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 5858.
<https://doi.org/10.1039/c3ta15264b>
30. *Berger T., Hajek M.* // Radiat. Measur. 2008. V. 43. P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.029>
31. *Kumar V., Nagarajan R.* // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 530. P. 98.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.02.021>
32. *Hanic F., Handlovic M., Burdova K., Majling J.* // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1982. V. 12. P. 99.
<https://doi.org/10.1007/BF01161009>
33. *Zimina G.V., Tsygankova M., Sadykova M. et al.* // MRS Advances. 2018. V. 3. P. 1309.
<https://doi.org/10.1557/adv.2017.622>