# СИНТЕЗ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БОРАТОВ Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub>

© Т. Н. Хамаганова<sup>1</sup>, Т. Г. Хумаева<sup>2</sup>, А. В. Перевалов<sup>2</sup>

 Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6
 <sup>2</sup> Геологический институт СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6а E-mail: khama@binm.ru

> Поступила в Редакцию 11 июля 2019 г. После доработки 9 июня 2020 г. Принята к публикации 13 июля 2020 г.

Исследованы термолюминесцентные свойства кристаллофосфоров  $PbCd_2B_6O_{12}$ , легированных ионами  $Eu^{3+}$ , подвергнутых облучению  $\beta$ -лучами. Поликристаллические образцы исходной матрицы и твердые растворы на ее основе синтезированы методом твердофазных реакций и охарактеризованы рентгенофазовым анализом, ИК-спектроскопией и дифференциальной сканирующей калориметрией. Получены зависимости интенсивности термолюминесценции от концентрации ионов активатора в интервале температур 25–400°С. Определен оптимальный состав люминофора  $Pb_{1-x}Cd_2B_6O_{12}$ :  $xEu^{3+}$ (x = 0.05), обеспечивающий максимальную яркость свечения.

Ключевые слова: поликристаллы боратов свинца и кадмия; твердые растворы; термолюминесценция; ионы Eu<sup>3+</sup>

DOI: 10.31857/S004446182009011X

В дозиметрии ионизирующего излучения, датирования люминесценции и в качестве инструмента для исследования дефектов в изоляционных кристаллических материалах широко используется метод термолюминесценции [1, 2]. Термолюминесценцией (термостимулированной люминесценцией) принято называть процесс свечения, возникающий при нагревании твердого тела, предварительно облученного ионизирующим излучением. Воздействие ионизирующего излучения создает свободные электроны и дырки, которые могут попасть в ловушку на уровнях энергии, вносимых дефектами в пределах запрещенной зоны материала. Эти захваченные заряды могут выделяться при нагревании, что приводит к термолюминесценции в результате электронно-дырочной рекомбинации [3, 4]. Поскольку для каждого иона активатора характерен свой спектр, создание эффективного кристаллофосфора связано с подбором как подходящей люминесцентной матрицы, так и активатора.

Бораты привлекают внимание исследователей как возможные материалы для нейтронных сцинтилля-

торов, устройств поверхностной акустической волны, фильтров в персональной телефонной системе и других системах мобильной связи, дозиметрии ионизирующих излучений [5, 6]. Экспериментальный материал по термолюминесценции соединений бора постоянно пополняется [7–10]. Поэтому выявление новых соединений бора, проявляющих люминесцентные свойства, является актуальным.

Цель исследования — синтез поликристаллических фаз на основе двойного бората свинца и кадмия PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub>, легированных ионами трехвалентного европия Eu<sup>3+</sup>, и выяснение влияния концентрации активатора на термолюминесцентные свойства полученных боратов при возбуждении β-лучами.

#### Экспериментальная часть

Серия из трех поликристаллических боратов состава  $Pb_{1-x}Eu_xCd_2B_6O_{12}$  (x = 0.03, 0.05 и 0.07) была получена твердофазными реакциями. В качестве исходных реагентов для синтеза использовали: PbO (х.ч.), CdO (ч.д.а.) (OAO УЗХР), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием основного компонента не менее 99.99% и  $H_3BO_3$ (х.ч.) (АО «Реахим»). РbO и CdO предварительно прокаливали в течение 5 ч при 500°С,  $Eu_2O_3$  — при 800°С. Шихту, содержащую PbO — 25.48, CdO — 30.23,  $H_3BO_3$  — 43.66 и  $Eu_2O_3$  — 0.63 мас%, гомогенизировали тщательным растиранием в агатовой ступке в среде этилового спирта. Полученную смесь подвергали трехступенчатому отжигу в платиновом тигле на воздухе при 200, затем 400 и 600°С в течение 10, 20 и 80 ч соответственно.

Контроль за протеканием реакций осуществляли методом рентгенофазового анализа. Съемку дифрактограмм синтезированных образцов выполняли на порошковом автодифрактометре Bruker D-8 ADVANCE AXS с использованием  $Cu_{K_{\alpha}}$ -излучения и детектора VANTEC в интервале  $2\theta = 10-60^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$ . Индицирование рентгенограмм проводили с помощью программ LATTIC и TOPAS. Монофазность порошков боратов PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> и Pb<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> подтверждена методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термические характеристики полученных фаз определяли методом ДСК с использованием синхронного термического анализатора JUPITER STA 449c (Netzsch). Навески массой до 20.0 мг помещали в Pt тигель с крышкой и нагревали в среде аргона в интервале температур 25–800°С. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 10 град мин<sup>-1</sup>.

ИК-спектры поглощения записывали на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker) в таблетках с КВг в спектральном диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Отнесение полос поглощения выполнено на основании [11–13].

Термолюминесцентные исследования проводили построением кривых высвечивания в интервале температур 20–400°С. Схема экспериментальной установки описана нами ранее [14]. В работе использован фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) с областью спектральной чувствительности 300–600 нм. В качестве источника возбуждения использовали контрольный стронций-иттриевый β-источник с дозой облучения 7.5 · 10<sup>-3</sup> Грэй. Время экспозиции источника облучения составляло 0.5–2 ч. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировались по сигналу от эталона LiF:Mg,Ti (TLD-100).

#### Обсуждение результатов

Кристаллическая структура полученного двойного бората  $PbCd_2B_6O_{12}$  изучена на монокристалле [15]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. P21/n.

Каркасная структура образована борокислородными слоями  $[(B_6O_{12})^{6-}]_n$ , направленными параллельно плоскости *ab*. Между ними проходят одномерные туннели 8-членных колец, заполненные цепочками Cd(2)O<sub>6</sub>-октаэдров. Цепочки Cd(2)O<sub>6</sub>-октаэдров, связываясь общими ребрами, формируют новые двухмерные слои  $[Cd_2B_6O_{12}]^{4-}$ , также параллельные плоскости *ab*. Двухмерные слои  $[Cd_2B_6O_{12}]^{4-}$ , соединяясь мостиковыми димерами из связанных ребрами Cd(1)O<sub>7</sub>-полиэдров, формируют трехмерную  $[Cd_2B_6O_{12}]^{2-}$  анионную сеть. Ионы Pb<sup>2+</sup> с коорди-



Рис. 1. Рентгенограммы PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (*1*) и легированных образцов Pb<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.07</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (*2*), Pb<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (*3*), Pb<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (*4*).

гезультаты индицирования рентенограммы порошка Р00.93Eu0.07Cu2B6O12							
$I/I_0$	$d_{ m эксп}$ , Å	$d_{ m выч},$ Å	h k l	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	$d_{ m эксп}$ , Å	$d_{ m выч},$ Å	h k l
19	6.589	6.584	011	7	2.376	2.374	221
25	4.792	4.786	110	18	2.324	2.320	222
7	4.722	4.725	013	12	2.298	2.298	20-6
100	4.603	4.601	10-3	11	2.266	2.266	032
28	4.289	4.289	112	3	2.244	2.244	22-3
22	3.831	3.829	113	4	2.223	2.221	126
13	3.442	3.440	021	18	2.177	2.175	3 0 -1
16	3.397	3.397	11-4	4	2.145	2.142	1 3 -2
19	3.371	3.370	015	12	2.076	2.075	311
40	3.318	3.312	105	23	2.053	2.050	127
9	3.204	3.205	006	7	2.017	2.013	217
39	3.103	3.102	2 0 2	3	1.985	1.981	028
35	3.048	3.046	121	10	1.954	1.953	11-9
8	3.002	3.002	11-5	11	1.912	1.912	314
15	2.970	2.971	210	12	1.899	1.898	12-8
34	2.937	2.937	211	8	1.866	1.864	232
35	2.917	2.914	016	6	1.835	1.832	315
76	2.831	2.828	024	5	1.782	1.782	1 1 10
6	2.780	2.778	123	9	1.766	1.766	234
13	2.698	2.699	21-3	6	1.753	1.753	31-6
6	2.531	2.531	21-4	6	1.634	1.634	1 2 - 10
10	2.405	2.404	0 0 8	12	1.593	1.593	144

 $\label{eq:Tadinuga1} Tаdinuga1 \\ Pезультаты индицирования рентгенограммы порошка Pb_{0.93}Eu_{0.07}Cd_2B_6O_{12}$ 

национным числом, равным семи, располагаются в пустотах трехмерного каркаса и занимают одну эквивалентную позицию. Атомы бора в структуре координируются тремя и четырьмя атомами кислорода.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) в легированных образцах не обнаружено примесных фаз. Рентгенограммы синтезированных боратов в предположении их изоструктурности были проиндицированы с использованием кристаллографических данных монокристалла PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub>, взятых из [15] (табл. 1).

Монотонное изменение и линейный характер зависимостей параметров элементарных ячеек от состава фаз свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов замещения в изученном интервале составов (табл. 2). Изменение параметров и объемов элементарных ячеек твердых растворов находится в согласии с величинами радиусов ионов активатора и замещаемых ионов матрицы.

На кривой нагревания Pb<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (рис. 2) присутствует один эндотермический эффект при 732°С, соответствующий процессу плавления образца. По данным РФА в расплаве обнаружены соединения PbO, CdB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и Pb<sub>6</sub>B<sub>10</sub>O<sub>21</sub>, что свидетельствует об инконгруэнтном характере плавления фазы.

ИК-спектры поглощения образцов  $PbCd_2B_6O_{12}$  и  $Pb_{0.95}Eu_{0.05}Cd_2B_6O_{12}$  рассмотрены в диапазоне частот 400–2000 см<sup>-1</sup>, в котором обычно проявляются колебания связей бор-кислород в  $BO_3$ - и  $BO_4$ -группах. Полученные ИК-спектры очень сходны между собой, что свидетельствует об одном типе координационного

Кристаллографические и термические характеристики фаз $Pb_{1-x}Eu_xCd_2B_6O_{12}$ (пр. гр. $P21/n$ , $Z = 4$ )								
Фаза	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>Т</i> <sub>пл</sub> , °С		
PbCd <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>12</sub> [20]	6.5618 (3)	6.9868 (4)	19.2081 (8)	90.250 (3)	880.61 (7)	734		
Pb <sub>0.97</sub> Eu <sub>0.03</sub> Cd <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	6.5570 (6)	6.9840 (6)	19.244 (1)	90.217 (5)	881.3 (1)	732		
Pb <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> Cd <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	6.5619 (5)	6.9878 (6)	19.231 (1)	90.229 (6)	881.8 (1)			
Pb <sub>0.93</sub> Eu <sub>0.07</sub> Cd <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	6.5631 (5)	6.9934 (6)	19.226 (2)	90.240 (6)	882.4 (1)			

Таблица 2



Рис. 2. Кривые нагревания и охлаждения Pb<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub>.

состояния атомов бора в кристаллических решетках обоих соединений. Слои кристаллической структуры бората PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> построены из борокислородных треугольников и тетраэдров, поэтому наблюдаемые полосы в спектрах поглощения обусловлены колебаниями BO<sub>3</sub><sup>3–</sup>- и BO<sub>4</sub><sup>5–</sup>-анионов.

При сравнении экспериментальных величин интенсивностей полос в спектрах наблюдается незначительное снижение интенсивностей полос поглощения легированного образца по сравнению с полосами поглощения чистого вещества. Отмеченные изменения говорят о деформации исходной кристаллической структуры, вызванной введением ионов активатора. Так, в спектре Pb<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> от-

**Таблица 3** Полосы поглощения в ИК-спектрах PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> и Pb<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub>

Волновое чи	Отнаранна			
$PbCd_2B_6O_{12}\\$	Pb <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> Cd <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	Отнесение		
1383	1399	v <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> )		
1299	1299			
1258	1258			
1181	1181	$v_1(BO_3) +$		
1063		v <sub>3</sub> (BO <sub>4</sub> )		
987	987	$v_1(BO_3)$		
895	895			
795	793	v <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )		
	744			
696	695	v <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> )		
659	655			
622	620			
577	575	$v_1(BO_4) + v_4(BO_4)$		
414	414	$v_2(BO_4)$		



Рис. 3. Кривые термического высвечивания трех параллельных опытов (*1–3*) образца Pb<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> и эталона (*4*).

сутствует полоса поглощения с частотой 1063 см<sup>-1</sup> и появляется дополнительная — при 744 см<sup>-1</sup> (табл. 3). Люминесцентные свойства новой серии Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> были изучены построением температурных зависимостей интенсивности термолюминесценции от состава допирующего элемента. Термолюминесцентные исследования показали наличие свечения объектов в рассмотренном интервале температур. Максимальные значения интенсивности свечения боратов серии Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Cd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> наблюдаются при 140–170°С, что соответствует температурным интервалам максимальной интенсивности свечения тетраборатов MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy, Li и Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Cu, Ag [5, 6], CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Cu [7], LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [8].

Значения интенсивностей термолюминесценции представленного образца сопоставимы с интенсивностью одного из максимумов промышленного люминофора (TLD-100) (рис. 3). По данным [1], во фтористом литии максимумы проявляются в ультрафиолетовой области приблизительно при 220 и 320°С. Рост концентрации активатора приводит к увеличению интенсивности свечения, которая достигает максимальных значений у образца  $Pb_{0.95}Eu_{0.05}Cd_2B_6O_{12}$ . Борат этого состава был запатентован нами в качестве «термолюминесцентного вещества» [16]. Дальнейшее повышение содержания ионов активатора снижает интенсивность.

#### Выводы

Исследование показало возможность замещения ионов свинца в борате PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> на ионы европия Eu<sup>3+</sup> с образованием фаз переменного состава при сохранении кристаллической структуры. В изученном

интервале концентраций  $Pb_{1-x}Eu_xCd_2B_6O_{12}:xEu^{3+}$ ( $0.3 \le x \le 0.7$ ) установлено образование непрерывного ряда твердых растворов. Показано, что при возбуждении  $\beta$ -лучами модифицированные фазы проявляют термолюминесценцию. Борат состава  $Pb_{0.95}Eu_{0.05}Cd_2B_6O_{12}$ , показавший максимальное свечение, предложен в качестве термолюминесцентного материала.

# Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2017-2020 годы по направлению V.45, проект № V.45.1. (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021310256-9).

# Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

# Информация об авторах

Хамаганова Татьяна Николаевна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8970-1481 Хумаева Туяна Гатыповна,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7177-9590 Перевалов Александр Владимирович, к.г.-м.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0325-5044

# Список литературы

- Daniels F., Boyd C. A., Saunders D. F. Thermoluminescence as a research tool // Science. 1953. V. 117. P. 343–349. https://doi:10.1126/science.117.3040.343
- [2] Вагнер Г. А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории / Пер. с англ. под ред. М. Л. Городецкого. М.: Техносфера, 2006. С. 260–289.
- [3] Bos A. J. J. Theory of thermoluminescence // Radiat. Meas. 2007. V. 41. P. 45–56. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003
- [4] Doull B. A., Oliveira L. C., Wang D. Y., Milliken E. D., Yukihara E. G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing // J. Lumin. 2014. V. 146. P. 408–417.

https://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.022

- [5] Furetta C., Kitis G., Weng P. S., Chu T. C. Thermoluminescence characteristics of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Dy,Na // Nucl. Instr. Meth. A. 1999. V. 420. N 3. P. 441–445. https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00124-4
- [6] Senguttuvan N., Ishii M., Shimoyama M., Kobayashi M., Tsutsui N., Nike M., Dusek M., Shimizu H. M., Oku T., Adachi T., Sakai K., Suzuki J. Crystal growth and

luminescence properties of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> single crystals doped with Ce, In, Ni, Cu and Ti ions // Nucl. Instr. Meth. A. 2002. V. 486. N 1–2. P. 264–267. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00714-3

- [7] Manam J., Sharma S. K. Thermally stimulated luminescence studies of undoped and doped CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> compounds // Semicond. Physics, Quant. Electr. & Optoelectr. 2003. V. 6. P. 465–470.
- [8] Adamiv V. T., Antonyak O. T., Burak Ya. V., Teslyuk I. M. X-ray and thermoluminescence of LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> single crystals // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 549– 552. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.10.006
- [9] Simura R., Kawai S., Sugiyama K., Yanagida T., Sugawara T., Shishido T., Yoshikawa A. Valence state of dopant and scintillation properties of Ce-doped Sr<sub>3</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crystal // J. Cryst. Growth. 2013. V. 362. P. 296–299.

https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.089

- [10] Cai G. M., Yang N., Liu H. X., Zhang Y. Q., Si J. Y. Single-phased and color tunable LiSrBO<sub>3</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphors for white-light-emittlication // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 211–220. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.017
- [11] Пир П. В., Шабанов Е. В., Доценко В. П. Синтез и ИК-спектроскопическое изучение боратов стронция // Вестн. Одесск. нац. ун-та. 2005. Т. 10. Вып. 1. С. 21–27.
- [12] Hanuza J., Maczka M., Lorenc, Kaminskii A. A., Becker P., Bohaty L. Polarized Raman and IR spectra of non-centrosymmetric PbB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> single crystal // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. P. 409–414. https://doi.org/10.1002/jrs.1840
- [13] Шмурак С. З., Кедров В. В., Киселев А. П., Фурсова Т. Н., Шмытько И. М. Спектральные и структурные особенности соединений Lu<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1558– 1569 [Shmurak S. Z., Kedrov V. V., Kiselev A. P., Fursova T. N., Shmyt'ko I. M. Spectral and structural features of Lu<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> compounds // Phys. Solid State. 2015 V. 57. N 8. P. 1588–1600. https://doi.org/10.1134/S1063783415080326].
- [14] Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г., Субанаков А. К., Перевалов А.vB. Синтез и термолюминесцентные свойства CdB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 59–63 [Khamaganova T. N., Khumaeva T. G., Subanakov A. K., Perevalov A. V. Synthesis and thermoluminescence properties of CdB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup> and CdB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn<sup>2+</sup> // Inorg. Mater. 2017. V. 53. N 1. P. 81–85.

https://doi.org/10.1134/S0020168517010101].

- [15] Hao Y.-C., Xu X., Kong F., Song J.-L., Mao J.-G. PbCd<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>12</sub> and EuZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: Syntheses, crystal structures and characterizations of two new mixed metal borates // CrystEngComm. 2014. V. 16. P. 7689– 7695. https://doi.org/10.1039/c4ce00777h
- [16] Пат. РФ 2651255 (опубл. 2018). Термолюминесцентное вещество.