

Т.Н. ХАМАГАНОВА

## Получение и свойства поликристаллов $CdB_4O_7$ , легированных ионами $Cr^{3+}$

Впервые поликристаллические фазы  $Cd_{1-x}B_4O_7 : xCr^{3+}$  ( $x = 0,03; 0,05$  и  $0,07$ ) и исходная матрица  $CdB_4O_7$  синтезированы высокотемпературными твердофазными реакциями при  $850^\circ C$ . Методом РФА показано, что твердые растворы кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbca*). Методом ДСК определена температура плавления ( $T_{пл.} = 974^\circ C$ ) бората  $Cd_{1-x}B_4O_7 : 0,03 Cr^{3+}$ . Построением кривых высвечивания в области  $20\text{--}400^\circ C$  проведены термолуминесцентные исследования. Выявлен оптимальный состав люминофора  $Cd_{1-x}B_4O_7 : 0,03 Cr^{3+}$  с максимальной интенсивностью свечения.

Ключевые слова: поликристаллы, рентгенофазовый анализ, твердые растворы, термолуминесценция.

**Obtaining and properties of  $CdB_4O_7$  polycrystals, doped with  $Cr^{3+}$  ions.** T.N. KHAMAGANOVA (Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, Ulan-Ude).

For the first time the polycrystalline phases  $Cd_{1-x}B_4O_7 : xCr^{3+}$  ( $x = 0,03; 0,05$  and  $0,07$ ) and the initial  $CdB_4O_7$  matrix were synthesized by high-temperature solid-state reactions at  $850^\circ C$ . The XRD method showed that solid solutions crystallize in rhombic system (sp. gr. *Pbca*). Using the DSC method, the melting point ( $T_{m.p.} = 974^\circ C$ ) of  $Cd_{1-x}B_4O_7 : 0,03 Cr^{3+}$  borate was determined. Thermoluminescent studies were performed by plotting the emission curves in the range of  $20\text{--}400^\circ C$ . The optimal composition of the phosphor  $Cd_{1-x}B_4O_7 : 0,03 Cr^{3+}$  with a maximum luminescence intensity was revealed.

Key words: polycrystals, X-ray phase analysis, solid solutions, thermoluminescence.

### Введение

С возрастанием роли радиационных излучений практически во всех сферах человеческой деятельности возникает проблема их обнаружения и измерения. Помимо традиционных задач дозиметрии (контроль радиационной безопасности человека и окружающей среды, клиническая и технологическая дозиметрия) в настоящее время появляются проблемы, связанные с утилизацией радиоактивных отходов, анализом и ликвидацией последствий радиационных аварий и экологических катастроф. Методы, основанные на физико-химических эффектах, возникающих при взаимодействии излучения с веществом, используются для регистрации ионизирующих излучений. В последнее время распространение получили методы твердотельной дозиметрии, в которой в качестве чувствительного вещества детектора излучений используются конденсированные твердые тела диэлектрической и полупроводниковой природы [3, 9]. Для контроля дозы облучения используются датчики, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции (ТЛ). Несмотря на большое количество ТЛ-систем, до настоящего времени не решены

ХАМАГАНОВА Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник (Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ). E-mail: khama@binm.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2017–2020 гг. по направлению V.45, проект № V.45.1.

проблемы измерения дозы облучения кожного покрова слабопроникающим излучением, а также дозиметрии смешанных полей излучения [1].

Неорганические соединения, содержащие ионы кадмия, пригодны для изготовления порошковых матриц, так как проявляют люминесцентные свойства при введении в их структуру некоторых активаторов [1, 7]. Примесные ионы активатора становятся основной частью центров свечения люминофора [2, 8, 17, 20]. Известны бораты одно- и двухвалентных металлов, используемые в качестве твердотельных матриц, применяемых в сцинтилляционных детекторах, плазменных панелях, устройствах поверхностных акустических волн и т.д. [4, 12, 13, 21, 22]. Наиболее известными активаторами являются ионы редких земель, тяжелых и переходных металлов [5, 6, 9, 16, 19, 23]. Исследование при различных температурах отражательных и излучательных спектров порошка  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , легированного марганцем, позволило обнаружить его термолюминесценцию при возбуждении ультрафиолетом в спектральном диапазоне  $\lambda = 248\text{--}312$  нм [11]. При возбуждении излучением стронций-иттриевого  $\beta$ -источника установлена эмиссия тетрабората  $\text{CdB}_4\text{O}_7$ , легированного ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  [15]. Поэтому для создания новых эффективных люминофоров представляет практический интерес дальнейшее изучение люминесцентных свойств боратных соединений.

Цель настоящей работы – синтез фаз на основе тетрабората кадмия  $\text{CdB}_4\text{O}_7$ , легированного ионами хрома  $\text{Cr}^{3+}$ , определение термических, кристаллографических характеристик и изучение влияния концентрации добавок хрома на термолюминесцентные свойства материалов.

## Материалы и методы

Методом твердофазных реакций получена серия из трех поликристаллических боратов состава  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07$ ). Образцы синтезировали из исходных компонентов, которыми служили борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  марки «х.ч.», оксиды кадмия  $\text{CdO}$  и хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  квалификации «ч.д.а.» (чистый для анализа). Перед взвешиванием исходные оксиды прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 ч до постоянной массы. Незначительный избыток  $\text{H}_3\text{BO}_3$  использовали для компенсации потерь  $\text{B}_2\text{O}_3$  в процессе термообработки. Отжиг образцов проводили ступенчато в интервале  $400\text{--}850^\circ\text{C}$  с промежуточной гомогенизацией продуктов.

Достижение равновесия в исследуемых образцах контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгеновские данные для синтезированных образцов получены на порошковом автодифрактометре BRUKERD-8 ADVANCE AXS с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения и детектора VANTEC в интервале  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . Параметры элементарных ячеек определены по программе TOPAS-4.

В качестве модели использованы данные монокристалла тетрабората кадмия  $\text{CdB}_4\text{O}_7$  [14].

Термический анализ бората  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : 0,03 \text{Cr}^{3+}$  выполнен на термоанализаторе Jupiter STA 449C фирмы NETZSCH методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Нагрев образца выполняли со скоростью  $10$  град/мин.

Термолюминесцентные свойства полученных материалов изучали путем построения кривых высвечивания в интервале  $20\text{--}400^\circ\text{C}$  по методике, приведенной в работе [10]. Схема экспериментальной установки описана нами ранее [15]. В настоящей работе в качестве радиационного источника использовали облучатель УФ-кварцевый марки ОУФК-09-1 с эффективным спектральным диапазоном излучений ( $205\text{--}315$  нм). Время экспозиции облучателя составляло  $5\text{--}15$  мин. Измерения термолюминесцентной чувствительности нормировали по сигналу от эталона, которым служил  $\text{LiF} : \text{Mg}, \text{Ti}(\text{TLD-100})$ .

## Результаты исследований и их обсуждение

В ранее проводимых работах не удавалось получить  $\text{CdB}_4\text{O}_7$  в чистом виде, в образцах всегда наблюдались следовые количества бора  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Нами разработан способ получения монофазного порошка тетрабората кадмия [3]. Эта методика использована в настоящей работе для синтеза образцов тетраборатакадмия, легированного ионами хрома  $\text{Cr}^{3+}$ . Полученные фазы идентифицированы методами РФА и ДСК.

Кристаллическая структура  $\text{CdB}_4\text{O}_7$  содержит двойные взаимопроникающие идентичные друг другу борокислородные сетки. Сетки построены из однотипных боратных единиц, состоящих из четырех искаженных боратных полиэдров. Половина атомов бора имеет четверную координацию. Такая двойная кольцевая структура впервые обнаружена в структуре буры и охарактеризована как изолированный полианион [18]. Атомы кадмия координированы четырьмя атомами кислорода, формирующими искаженные тетраэдры.

Дифрактограммы полученных фаз при сравнении с литературными данными показали их идентичность и были проиндексированы на основе ромбической сингонии, пространственная группа  $Pbca$ , структурный тип  $\text{CdB}_4\text{O}_7$ . Полученные параметры ромбических ячеек и их объемы имеют близкие значения. Изменения параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $V$  элементарных ячеек  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : x\text{Cr}^{3+}$  от содержания активатора  $x$  показаны на рис. 1.

Видно, что параметры решеток и их объемы линейно убывают с увеличением степени замещения ионов кадмия на ионы хрома. Характер представленных зависимостей

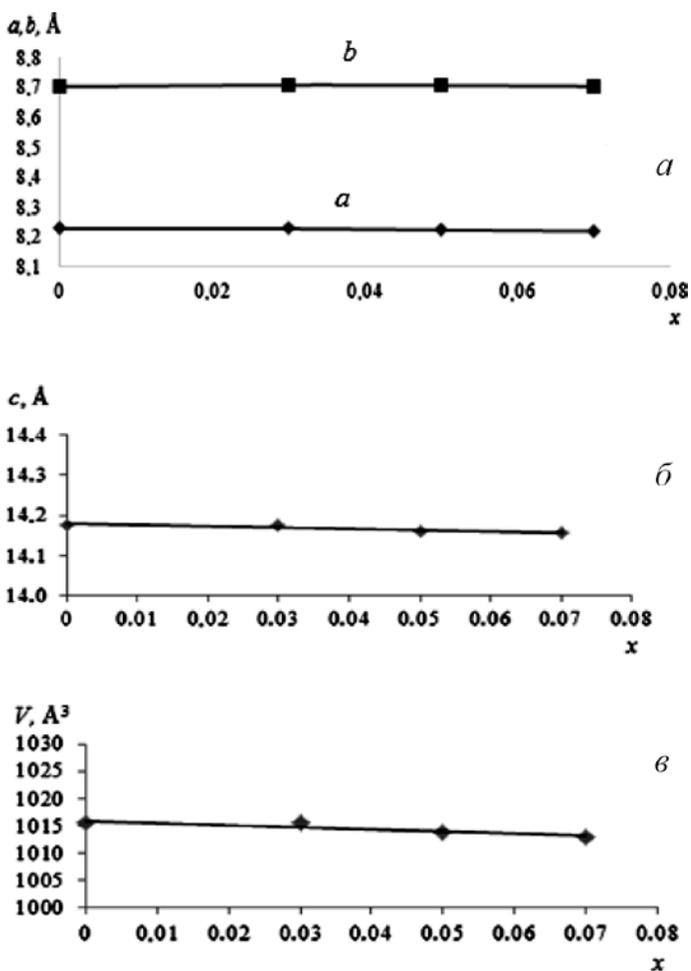


Рис. 1. Зависимости параметров  $a$ ,  $b$  (а) и  $c$  (б) и объемов  $V$  (в) элементарных ячеек от содержания  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : x\text{Cr}^{3+}$

изменения параметров ромбических ячеек полученных фаз указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов замещения  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : x\text{Cr}^{3+}$  в области изученных концентраций ( $0 \leq x \leq 0,07$ ). Монотонное уменьшение размеров элементарных ячеек можно объяснить меньшим ионным радиусом  $\text{Cr}^{3+}$  по сравнению с ионами кадмия  $\text{Cd}^{2+}$ .

Результаты термического исследования легированного образца тетрабората кадмия  $\text{Cd}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{B}_4\text{O}_7$  приведены на рис. 2.

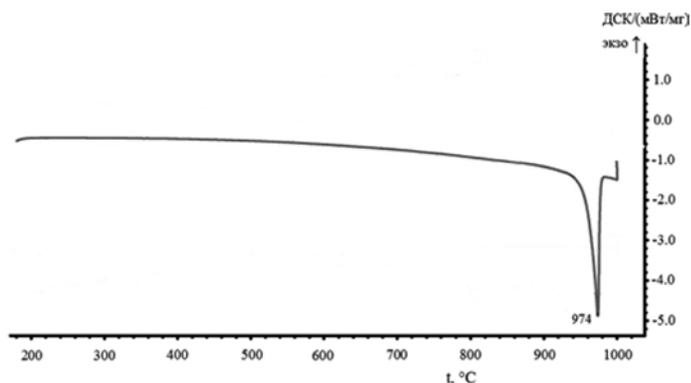


Рис. 2. ДСК-кривая нагревания  $\text{Cd}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{B}_4\text{O}_7$

характер плавления фазы. По-видимому, изменение температуры плавления легированной фазы связано с повышением дефектности исходной структуры при введении примеси.

Как известно, термолюминесценция может проявляться в веществах с упорядоченной структурой. В таких веществах под действием ионизирующего излучения высокой энергии выбиваются электроны, которые локализуются в дефектах кристаллической решетки (центры захвата). При нагревании вещества поглощенная энергия высвобождается и излучается свет.

Исследования термолюминесцентных свойств полученных твердых растворов позволили определить оптимальный состав термолюминофора, проявляющий наибольшую

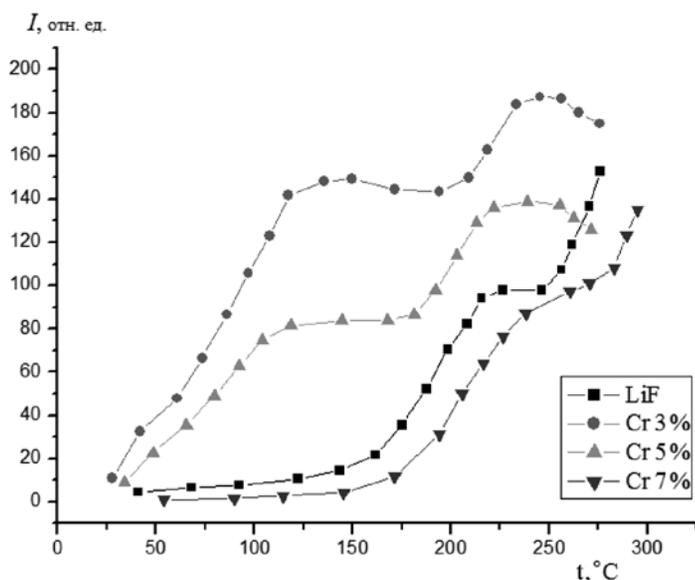


Рис. 3. Кривые термического высвечивания образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07$ ) и эталона при облучении УФ в течение 5 мин

На кривой нагревания имеется один четко выраженный эндотермический эффект при 974 °С. Эффект отнесен к процессу плавления фазы. Видно, что температура плавления легированной хромом фазы на 2 °С ( $T_{\text{пл.}} = 976$  °С) меньше таковой чистого тетрабората кадмия  $\text{CdB}_4\text{O}_7$ , установленной нами в работе [15]. Там же на основании РФА расплава  $\text{CdB}_4\text{O}_7$  установлен инконгруэнтный ха-

актер плавления фазы. На рис. 3 представлены кривые термического высвечивания порошков  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : x\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0,03; 0,05$  и  $0,07$ ) и эталона при облучении УФ в течение 5 мин.

Анализ полученных кривых высвечивания показал, что эффективность люминесценции уменьшается с ростом концентрации ионов-активатора и максимум свечения соответствует фазе с минимальным содержанием ионов хрома независимо от времени облучения УФ.

## Заклучение

Показана принципиальная возможность замещения ионов кадмия в структуре  $\text{CdB}_4\text{O}_7$  на меньшие по размеру ионы хрома при сохранении кристаллической структуры. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов замещения в исследованном интервале концентраций  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7 : x\text{Cr}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0,07$ ). Показано, что энергия возбуждения УФ достаточна для проявления термолюминесценции полученными фазами. Установлено, что наиболее интенсивная термолюминесценция наблюдается для бората с минимальной концентрацией ионов хрома.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гимадова Т.И., Шахс А.И. Индивидуальные дозиметры для измерения эквивалентных доз в коже пальцев рук, лица и хрусталике глаза при хроническом и аварийном облучении // АНРИ. 2001. № 3. Р. 21–27.
2. Левшин В.Л., Левшин Л.В. Люминесценция и ее применение. М.: Наука, 1972. 181 с.
3. Пат. 2579390 Российская Федерация, МПК С01С 11/00 С01В 35/12 С30В 29/22. Способ получения тетрабората кадмия  $\text{CdB}_4\text{O}_7$  / Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБУН БИП СО РАН. № 2014152605105; заявл. 24.12.2014; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10. 3 с.
4. Пустоваров В. А. Термостимулированная люминесценция твердых тел: учеб. пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 41 с.
5. Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г. Борат бария  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  – материал для нелинейной оптики // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 8. С. 741–763.
6. Хамаганова Т.Н. Тройные бораты иттербия с барием и стронцием // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, вып. 3. С. 10–12.
7. Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующего излучения. Рига: Зинатне, 1982. 142 с.
8. Blasse G. The Luminescence of the Gd (II) Ion and of Cadmium Compounds // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 210. P. 71–73.
9. Carel W.E. van Eijk. Inorganic scintillators for thermal neutron detection // Radiat. Meas. 2004. Vol. 38. P. 337–342.
10. Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F. Thermoluminescence as a Research Tool // Science. 1953. Vol. 117. P. 343–349.
11. Dittmann R., Hahn D., Müller U. On the luminescence and thermoluminescence of manganese activated cadmium borate // J. Luminescence. 1970. Vol. 3, N 3. P. 230–239.
12. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic characteristic of  $\text{Ce}^{3+}$  at two different sites in  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$  under ultraviolet excitation // Opt. Spectrosc. 2014. Vol. 117, N 1. P. 66–71.
13. Huy B.T., Quang V.X., Chau H.T.B. Effect of doping on the luminescence properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // J. Luminescence. 2008. Vol. 128. P. 1601–1605.
14. Ihara M., Krogh-Moe J. Crystal Structure of Cadmium Diborate  $\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  // Acta Crystallogr. 1966. Vol. 10. P. 132–134.
15. Khamaganova T.N., Khumaeva T.G., Subanakov A.K., Perevalov A.V. Synthesis and thermoluminescence properties of  $\text{CdB}_4\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{CdB}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  // Inorg. Mater. 2017. Vol. 53, N 1. P. 81–85.
16. Lee S., Trinh M.-T., Nam J.-R., Lim K.-S., Lee M., Kim E. Laser-induced defect centers and valence state change of Mn ions in sodium borate glasses // J. Luminescence. 2007. Vol. 122–123. P. 142–145.
17. Lei B., Liu Y., Liu J., Ye Z., Shi C. Pink light emitting long-lasting Phosphorence in  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{CdSiO}_3$  // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 1333–1337.
18. Morimoto N. The crystal structure of Borax // Mineral. J. (Japan). 1956. Vol. 2, N 1. P. 1–18.
19. Omanwar S.K., Koparkar K. A., Virk H.S. Recent Advances and Opportunities in TLD Materials: A Review // Trans. Tech. Publ. 2014. Vol. 347. P. 75–110. (Defect and Diffusion Forum).
20. Schepler K.L., Kiick S., Shiozawa L.  $\text{Cr}^{2+}$  emission spectroscopy in  $\text{CdSe}$  // J. Luminescence. 1997. Vol. 72–74. P. 116–117.
21. Simura R., Kawai S., Sugiyama K., Yanagida T., Sugawara T., Shishido T., Yoshikawa A. Valence state of dopant and scintillation properties of Ce-doped  $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  crystal // J. Cryst. Growth. 2013. Vol. 262. P. 296–299.
22. Un A. Investigation of dopant effect on some TL dosimeters containing boron // Radiat. Phys. Chem. 2013. Vol. 85. P. 23–35.
23. Wang D.-Y., Chen T.-M., and Cheng B.-M. Host Sensitization of  $\text{Tb}^{3+}$  Ions in Tribarium Lanthanide Borates  $\text{Ba}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  (Ln = Lu and Gd) // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, N 5. P. 2961–2965.