

Т.Н. ХАМАГАНОВА

## Фазы переменного состава

### $Cd_{1-x}M_xB_4O_7$ ( $0 \leq x \leq 0,07$ ), $M = Tb, Eu$

*Методом твердофазных реакций синтезированы фазы переменного состава  $Cd_{1-x}M_xB_4O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,05$ ),  $M = Eu$  и  $Cd_{1-x}M_xB_4O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,07$ ),  $M = Tb$ . Определены кристаллографические характеристики полученных фаз (пр. гр.  $Pbca$ ). Проведены термолюминесцентные исследования синтезированных фаз, возбуждаемых ультрафиолетом. Показано, что максимальное свечение имеют образцы с содержанием 3 мол.% активных ионов  $Tb$  и  $Eu$ .*

*Ключевые слова:* твердофазный синтез, фазы переменного состава, рентгенография, люминесценция.

**Phases of variable composition  $Cd_{1-x}M_xB_4O_7$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ ),  $M = Tb, Eu$ .** T.N. KHAMAGANOVA (Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, Ulan-Ude).

*Phases of variable composition  $Cd_{1-x}M_xB_4O_7$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ),  $M = Eu$  and  $Cd_{1-x}M_xB_4O_7$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ ),  $M = Tb$  were synthesized by solid-state reactions. The crystallographic characteristics of the obtained phases (space group  $Pbca$ ) were determined. Thermoluminescence studies of the synthesized phases excited by ultraviolet radiation have been carried out. It is shown that samples with a content of 3 mol.% of active  $Tb$  and  $Eu$  ions have the maximum luminescence.*

*Key words:* solid-state synthesis, variable composition phases, x-ray diffraction, luminescence.

## Введение

Поиск эффективных оптических материалов в качестве твердотельной среды для создания светодiodной техники, акустоэлектроники, нелинейной оптики и т.д. является насущной проблемой исследователей. Среди сложных неорганических материалов выделяются соединения бора, край фундаментального поглощения которых лежит дальше в УФ-области, чем у других кислородсодержащих соединений. Некоторые бораты рекомендуются в качестве матриц для плазменных панелей, сцинтилляционных детекторов, дозиметрических приборов [3, 8, 13]. В связи с этим в последние десятилетия ведется интенсивное изучение условий и методов синтеза и люминесцентных свойств боратных соединений [1–6, 9, 15, 17]. В ряду этих изысканий выделяются бораты, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), проявляющие ярко выраженное свечение при комнатной температуре, имеющие длительную фосфоресценцию и другие выдающиеся характеристики [5, 10, 12, 14].

В [2] нами начаты исследования твердых растворов тетраборатов  $CdB_4O_7$ , активированных ионами  $Tb^{3+}$ , эмиссия которых возбуждается излучением стронций-иттриевого  $\beta$ -источника.

---

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 годы по направлению V.45, проект № V.45.1 с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Настоящая работа выполнена с целью изучения возможности вхождения редкоземельных элементов (Eu) в кристаллическую структуру  $CdV_4O_7$ , сравнения границ растворимости твердых растворов  $Cd_{1-x}M_xV_4O_7$ ,  $M = Tb, Eu$ , определения их кристаллографических характеристик и люминесцентных свойств.

## Материалы и методы

Исходными компонентами для исследования твердофазного взаимодействия являлись предварительно прокаленные оксиды CdO марки «ч.д.а»,  $Tb_4O_7$ ,  $Eu_2O_3$  с содержанием основного вещества  $\geq 99,99\%$  и  $H_3BO_3$  марки «х.ч.». В процессе синтеза использовали незначительный избыток  $H_3BO_3$  для компенсации потерь  $V_2O_3$  при возгонке.

Смеси оксидов помещали в платиновые тигли и подвергали ступенчатому отжигу на воздухе при  $400\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 250 ч. Синтезируемые образцы перетирали через каждые 25–30 ч для гомогенизации смесей. В результате синтеза получены однофазные поликристаллические порошки.

Продукты реакции идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью базы данных PDF-2. Съемку образцов выполняли на порошковом дифрактометре D-8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\lambda CuK\alpha$ , VANTEC-1), интервал сканирования  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . Параметры элементарных ячеек вычислены по программе TOPAS-4.

Термолюминесцентные свойства исследовали в интервале  $20\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  по известной методике [7]. Источником УФ служил кварцевый облучатель марки ОУФК-09-1 с эффективным спектральным диапазоном излучений  $205\text{--}315\text{ нм}$ . Термолюминесценцию (ТЛ) регистрировали на оригинальной спектрометрической установке, описанной в [2]. Свечение фиксировали с помощью фотоэлектронного умножителя с диапазоном регистрации  $300\text{--}600\text{ нм}$ . Время экспозиции облучателя составляло 5 мин. Измерения термолюминесцентной чувствительности нормировали по сигналу от эталона, которым служил LiF:Mg,Ti (TLD-100).

## Результаты исследований и их обсуждение

Анализ рентгенограмм полученных фаз переменного состава с тербием показал, что образование их происходит во всем исследованном интервале концентраций  $Cd_{1-x}Tb_xV_4O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,07$ ) (рис. 1). Видно, что на рентгенограммах полученных фаз дифракционные максимумы равномерно смещаются при изменении концентрации активатора.

На рентгенограмме образца с содержанием ионов  $Eu^{3+}$   $x = 0,07$  наряду с искомой фазой присутствовали дополнительные рефлексы малой интенсивности, указывающие на неравновесность образцов. Дальнейший отжиг не привел к положительному результату. Следовательно, в системе с европием образование фаз переменного состава  $Cd_{1-x}Eu_xV_4O_7$  ограничено и находится в области ( $0 \leq x \leq 0,05$ ). Ограниченная растворимость ионов европия в кристаллической структуре  $CdV_4O_7$ , по-видимому, объясняется величиной их радиуса. В структуре  $CdV_4O_7$  ионы кадмия имеют координационное число 4 по атомам кислорода. Как правило, ионы европия не проявляют такой координации в своих кислородных соединениях ввиду относительно большого ионного радиуса [16].

Индексирование рентгенограмм методом структурной аналогии с применением параметров монокристалла тетрабората кадмия по [11] позволило уточнить параметры ромбической ячейки синтезированных фаз (см. таблицу).

ТЛ может проявляться в веществах с упорядоченной структурой. В них под действием энергии ионизирующего излучения выбиваются электроны, которые локализуются, т.е. происходит накопление поглощенной энергии, в центрах захвата, обычно в дефектах кристаллической решетки. Такими дефектами являются примеси или вводимые в структуру

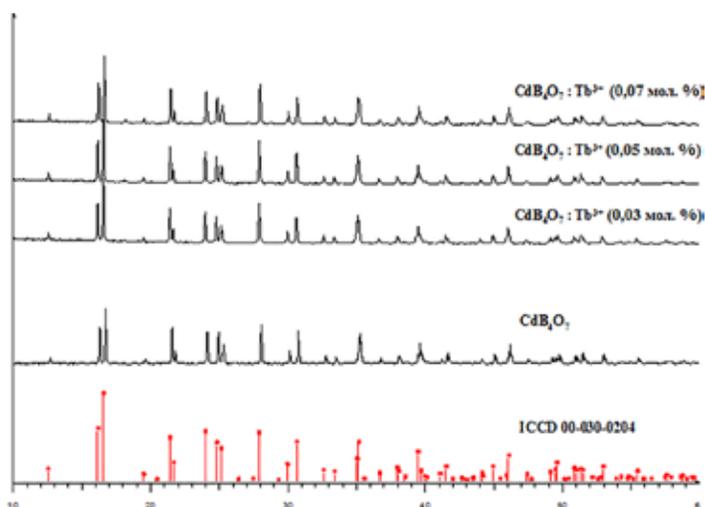


Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов с активными ионами тербия

**Кристаллографические характеристики ( $\text{\AA}$ ) порошков  $\text{Cd}_x\text{B}_4\text{O}_7$  с активными ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (пр. гр.  $\text{Pbca}$ ,  $Z = 8$ )**

Соединение	a	b	c	V, $\text{\AA}^3$
$\text{CdB}_4\text{O}_7$ [2]	8,229(1)	8,704(2)	14,1800(7)	1015,7
$\text{CdB}_4\text{O}_7$ [11]	8,229(1)	8,704(1)	14,1760(2)	1015,4
$\text{Cd}_{0,97}\text{Tb}_{0,03}\text{B}_4\text{O}_7$	8,2246(4)	8,7035(6)	14,1639(7)	1013,9
$\text{Cd}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{B}_4\text{O}_7$	8,2196(4)	8,7007(6)	14,1582(5)	1012,5
$\text{Cd}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{B}_4\text{O}_7$	8,2005(5)	8,7004(7)	14,1257(7)	1007,8
$\text{Cd}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{B}_4\text{O}_7$	8,1969(5)	8,7116(8)	14,1228(8)	1008,5
$\text{Cd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{B}_4\text{O}_7$	8,2024(4)	8,719(1)	14,1373(6)	1011,1

Примечание. V – объем элементарной ячейки.

ионы активаторов. При внешнем воздействии, к примеру при нагревании вещества, поглощенная энергия высвобождается и излучается свет [7].

В настоящем исследовании использовалось УФ возбуждающее излучение с минимальной продолжительностью воздействия. Кривые термического высвечивания синтезированных фаз переменного состава  $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{M} = \text{Tb}, \text{Eu}$  приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Сопоставительный анализ показывает, что максимальные величины интенсивностей ТЛ для обоих рядов твердых растворов имеют близкие

ионы активаторов. При внешнем воздействии, к примеру при нагревании вещества, поглощенная энергия высвобождается и излучается свет [7].

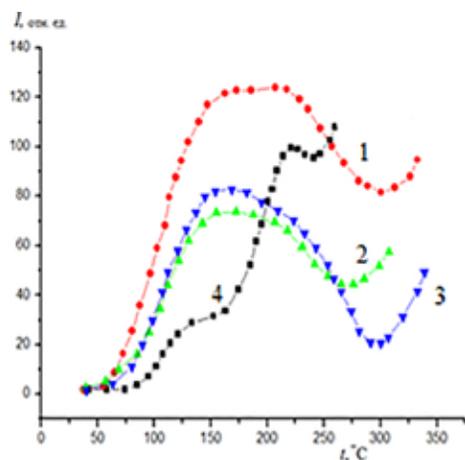


Рис. 2. Кривые термического высвечивания образцов твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7: x \text{Tb}^{3+}$  (1 – 3 мол. % Tb, 2 – 5 мол. % Tb, 3 – 7 мол. % Tb) и эталона LiF (4)

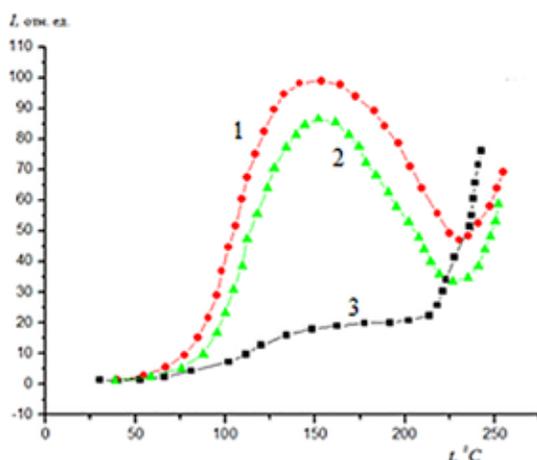


Рис. 3. Кривые термического высвечивания образцов твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_7: x \text{Eu}^{3+}$  (1 – 3 мол. % Eu, 2 – 5 мол. % Eu) и эталона LiF (3)

значения. Отмечено, что интенсивности ТЛ неодинаковы для образцов в каждом из рядов полученных фаз и определяются содержанием ионов активатора. Максимально свечение наблюдается для образцов с наименьшим содержанием активных ионов Tb и Eu.

## Заклучение

Методом твердофазных реакций из исходных оксидов кадмия, тербия, европия и борной кислоты при 850 °С получены два ряда твердых растворов общего состава  $Cd_{1-x}M_xB_4O_7$ , где  $M = Tb, Eu$ . Определены их кристаллографические характеристики. Область растворимости фаз переменного состава  $Cd_{1-x}Eu_xB_4O_7$  находится в пределах ( $0 \leq x \leq 0,05$ ). Образование фаз  $Cd_{1-x}Tb_xB_4O_7$  происходит во всем исследованном интервале концентраций ( $0 \leq x \leq 0,07$ ). Установлена зависимость термолюминесценции от концентрации активных ионов в структурах изученных фаз. Наиболее яркое свечение проявляют образцы с минимальным содержанием активных ионов редкоземельных элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крутько В.А., Комова М.Г., Поминова Д.В. Синтез и люминесцентные свойства наноразмерных боратовольфрамов  $Gd_{3-x}Yb_xEr_yBWO_9$  // Неорган. материалы. 2018. Т. 54, № 11. С. 1210–1216.
2. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г., Субанов А.К., Перевалов А.В. Синтез и термолюминесцентные свойства  $CdB_4O_7:Tb^{3+}, Mn^{2+}$  // Неорган. материалы. 2017. Т. 53, № 1. С. 59–63.
3. Beck A.R., Das S., Manam J. Temperature dependent photoluminescence of  $Dy^{3+}$  doped  $LiCaBO_3$  phosphor // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. Vol. 28 (22). P. 17168–17176.
4. Bedyal A.K., Kumar V., Prakash R., Ntwaeaborwa O.M., Swart H.C. A near-UV-converted  $LiMgBO_3:Dy^{3+}$  nanophosphor: Surface and spectral investigation // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 329. P. 40–46.
5. Cai G.M., Sun Yu, Li H.K., Fan X., Chen X.L., Zheng F., Jin Z.P. Crystal structure and photoluminescence of  $Tb^{3+}$ -activated  $Ba_3InB_3O_9$  // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 129. P. 761–768. – <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.071> (дата обращения: 13.05.2021).
6. Chikte (Awade) D., Omanwar S.K., Moharil S.V. Luminescence properties of red emitting phosphor  $NaSrBO_3:Eu^{3+}$  prepared with novel combustion synthesis method // J. Lumin. 2013. Vol. 142. P. 180–183. – <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.045> (дата обращения: 13.05.2021).
7. Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F. Thermoluminescence as a research tool // Science. 1953. Vol. 117. P. 343–349.
8. 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. Vol. 146. P. 408–417. – <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.022> (дата обращения: 13.05.2021).
9. Furetta C., Kitis G., Weng P.S., Chu T.C. Thermoluminescence characteristics of  $MgB_2O_7:Dy, Na$  // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1999. Vol. 420. P. 441–445. – [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)01198-X](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01198-X) (дата обращения: 13.05.2021).
10. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic characteristic of  $Ce^{3+}$  at two different sites in  $Ba_3Lu(BO_3)_3$  under ultraviolet excitation // Opt. Spectrosc. 2014. Vol. 117, N 1. P. 66–71. – <https://doi.org/10.1134/S0030400X14070030> (дата обращения: 13.05.2021).
11. Ihara M., Krogh-Moe J. Crystal structure of cadmium diborate,  $CdO \cdot 2B_2O_3$  // Acta Cryst. 1966. Vol. 20. P. 132–134. – <https://doi.org/10.1107/S0365110X66000239> (дата обращения: 13.05.2021).
12. Juberla V., Garcia A., Chaminade J.P., Guillen F., Sablayrolles J., Fouassier C.  $Yb^{3+}$  and  $Yb^{3+}-Eu^{3+}$  luminescent properties of the  $Li_2Lu_3O_4(BO_3)_3$  phase // J. Lumin. 2007. Vol. 124. P. 10–14. – <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.355> (дата обращения: 13.05.2021).
13. Li P., Yang Z., Wang Z., Guo Q. White-light-emitting diodes of UV-based  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Dy^{3+}$  and luminescent properties // Mater. Lett. 2008. Vol. 62, N 10–11. P. 1455–1457. – <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.08.085> (дата обращения: 13.05.2021).
14. Liu L., Zhang Y., Hao J., Li C., Wang S., Su Q. Thermoluminescence studies  $LiBa_2B_5O_{10}:Re^{3+}$  (Re = Dy, Tb and Tm) // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68. P. 1745–1748. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.04.020.
15. Pei Z., Su Q., Chui Y., Zhang J. Investigation on the luminescence properties of  $Dy^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  in  $M_3Ln_2(BO_3)_4$  (M = Ca, Sr, Ba; Ln = La, Gd, Y) // Mat. Res. Bull. 1991. Vol. 26, N 10. P. 1059–1065. – [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90089-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90089-5) (дата обращения: 13.05.2021).
16. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst., Sect. A. 1976. Vol. 32. P. 751–767. – <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551> (дата обращения: 13.05.2021).
17. Tamboli S., Rajeswari B., Dhoble S.J. Investigation of UV-emitting  $Gd^{3+}$ -doped  $LiCaBO_3$  phosphor // Luminescence. 2016. Vol. 31, N 2. P. 551–556. DOI: 10.1002 / bio.2994.