

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 661.8'045.5+535.377

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ LiMgPO_4

© 2023 г. О. И. Гырдасова^а, М. О. Калинин^а, Д. А. Акулов^а,
Р. М. Абашев^{а, б}, А. И. Сюрдо^{а, б}, Д. Г. Келлерман^{а, *}

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

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Литий-магний фосфат LiMgPO_4 — один из наиболее перспективных материалов для люминесцентной дозиметрии. В настоящей работе рассмотрены методы синтеза или дополнительной обработки этого материала, такие как микроволновый, гидротермальный, флюсовый, а также плавление с последующей закалкой, позволяющие усилить его термолюминесценцию за счет повышения кристалличности образцов и улучшения межзеренных контактов. Наилучшие свойства получены для композита $\text{LiMgPO}_4\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Ключевые слова: фосфат, дозиметрия, дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X22601754, **EDN:** LRLBUO

ВВЕДЕНИЕ

В связи со все более широким применением ионизирующих излучений в науке [1, 2], технологиях [3, 4], медицинской диагностике и лучевой терапии [5, 6], геолого-археологических методах датирования [7], радиационной обработке пищевых продуктов [8] и др. поиск новых высокочувствительных дозиметрических материалов становится исключительно актуальной задачей. Для контроля эффектов воздействия ионизирующего облучения чаще всего используются методы стимулированной люминесценции. Стимуляцию проводят дополнительным световым облучением (оптически стимулированная люминесценция (ОСЛ)) или нагреванием (термостимулированная люминесценция (ТСЛ)) облученных дозиметрических материалов [9, 10]. Дозиметрический материал должен накапливать энергию ионизирующего излучения и удерживать ее без потерь в течение длительного времени (иметь малый фединг), а интенсивность стимулированного излучения должна быть пропорциональна накопленной дозе облучения. Этим требованиям отвечает литий-магний фосфат LiMgPO_4 со структурой оливина [11–16]. Он обладает высокой чувствительностью и стабильностью. Его эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}}$ близок к таковому у мягких тканей человека и коммерческого материала

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: С [17]. Выделяют несколько стадий стимулированной люминесценции: 1) под действием ионизирующего излучения в матрице генерируется большое количество носителей, 2) эти носители захватываются и сохраняются в локализованных центрах захвата, 3) для высвобождения из ловушек захваченные носители термически или оптически стимулируются, 4) носители рекомбинируют в центре люминесценции с испусканием света. Ловушками для электронов и дырок чаще всего служат дефекты кристаллической структуры. Из этого следует, что дозиметрические характеристики фосфата должны существенно зависеть не только от легирования, но и от дефектной структуры и, следовательно, от условий синтеза. Однако исследований на эту тему для LiMgPO_4 в литературе практически нет. Исключением являются работы [18], авторы которой сравнили дозиметрические свойства LiMgPO_4 , полученного твердофазной реакцией и методом вытягивания кристаллов из расплава, и обнаружили уменьшение фединга для последнего, и [19], где было показано, что интенсивность ТСЛ LiMgPO_4 коррелирует с содержанием кислорода ($p\text{O}_2$) в среде отжига.

В настоящей работе впервые рассмотрены методы синтеза или дополнительной обработки LiMgPO_4 , позволяющие усилить термолюминесценцию фосфата. К ним относятся микроволно-

вый, гидротермальный и флюсовый методы, а также плавление с последующей закалкой. Все результаты сопоставлены с результатами, полученными для LiMgPO_4 , синтезированного традиционным твердофазным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Литий-магниевый 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 термообработкам последовательно при 300 (5 ч), 600 (5 ч) и 900°C (10 ч) [20].

Для получения полупрозрачного LiMgPO_4 порошкообразный фосфат, синтезированный, описанным выше методом, плавил при 1250°C и проводили закалку между двумя массивными медными пластинами.

Для микроволнового синтеза LiMgPO_4 смесь реактивов, приготовленную как для твердофазного синтеза, нагревали в микроволновой муфельной печи Лаборант-Урал-Гефест (Россия) при 1000°C в течение 2 ч.

Для получения композита $\text{LiMgPO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ предварительно расплавленный при 750°C тетраборат натрия смешивали с порошкообразным LiMgPO_4 . Смесь отжигали при 800°C в течение 5 ч.

Для гидротермального синтеза LiMgPO_4 формиаты магния и лития, взятые в стехиометрическом соотношении и растворенные в дистиллированной воде, помещали в автоклав и нагревали в течение суток при 200°C и давлении $p = 5.2 \pm 0.05$ МПа.

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

Для анализа морфологии образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM, JEOL JSM-6390 LA).

Для облучения образцов непрерывным рентгеновским излучением была использована рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments, Rh-анод, $U = 30$ кВ, $I = 1\text{--}40$ мА). Кривые ТСЛ получены на экспериментальной установке, разработанной на кафедре экспериментальной физики УрФУ. Скорость нагрева со-

ставляла 4 град/с, диапазон температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$. Для измерения образец массой 10 мг помещали в серебряный тигель. Сигнал ТСЛ регистрировали фотоумножителем ФЭУ-130 с пониженной чувствительностью к тепловому излучению нагревателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов, полученных различными способами. На рентгенограмме LiMgPO_4 , синтезированного твердофазным методом (кривая 1), все дифракционные пики хорошо индексируются в орторомбической структуре (ICDD 0-084-0342), что указывает на однофазность образца. Плавление с последующей закалкой полученного таким образом фосфата позволило получить полупрозрачную пластину (вставка на рис. 2а) с такой же кристаллической структурой, что и у исходного материала (рис. 1, кривая 2). Однако сравнение кривых ТСЛ облученных материалов (рис. 2а) показывает, что интенсивность термолюминесценции расплавленного фосфата значительно выше, чем порошкового. Предлагаем следующее объяснение данного эффекта. Известно, что в процессе термостимулированной люминесценции эмиссия фотонов при нагреве облучаемого материала происходит за счет высвобождения запасенной на ловушках энергии. В LiMgPO_4 наиболее вероятными ловушками являются кислородные вакансии, присутствующие в объеме оптической матрицы [21, 22]. Однако помимо объемных дефектов, без которых термолюминесценция фосфатной матрицы невозможна, на границах зерен порошкообразного материала могут находиться поверхностные дефекты, которые работают как рассеивающие центры и снижают светоотдачу [19]. Образование поверхностных дефектов происходит при взаимодействии частиц с атмосферой, поэтому синтез LiMgPO_4 в виде расплава ослабляет этот негативный эффект, и для такого материала характерна повышенная термолюминесценция (рис. 2а).

Микроволновой синтез — относительно новый подход, используемый для сокращения времени синтеза и формирования гомогенного материала [23]. Нам потребовалось два часа, чтобы получить однофазный LiMgPO_4 (рис. 1, кривая 4). Использование микроволнового синтеза привело к хорошей кристалличности образца (рис. 3а). Важно, что уменьшение времени контакта частиц с атмосферой при высоких температурах способствует уменьшению концентрации поверхностных дефектов. Поэтому по интенсивности термолюминесценции этот образец значительно превосходит образец, полученный твердофазным методом (рис. 2б). Кроме того, основной максимум на кривой свечения находится при более вы-

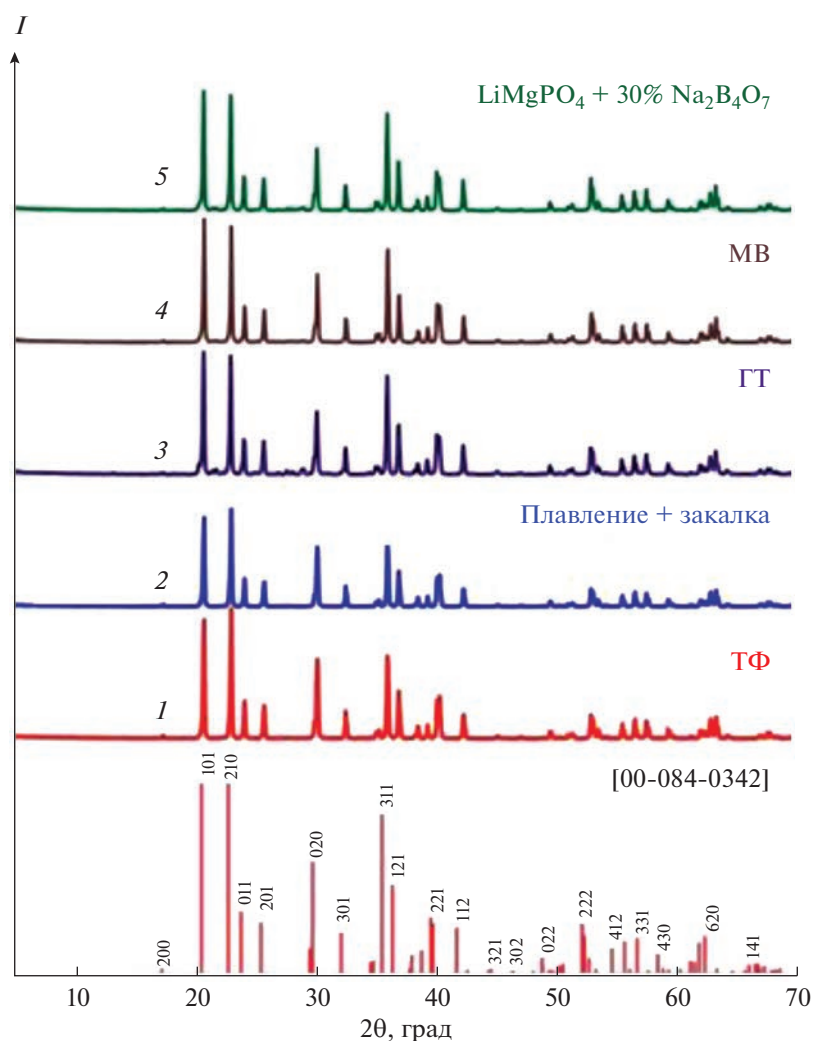


Рис. 1. Дифрактограммы LiMgPO_4 , синтезированного различными способами.

сокой температуре, чем для твердофазного образца. Это обеспечивает большую устойчивость материала к потере дозиметрической информации (низкий фединг).

Для получения микрокристаллов LiMgPO_4 нами впервые применен гидротермальный метод. Получен практически однофазный продукт (рис. 1, кривая 3). Частицы гидротермального продукта имеют квазирегулярную морфологию (рис. 3б). Однако оказалось, что интенсивность термолюминесценции синтезированного таким образом фосфата ниже, чем твердофазного образца, принятого в данной работе за точку отсчета (рис. 2б). На наш взгляд, это объясняется тем, что игольчатые кристаллы, полученные при низкой температуре синтеза (200°C), имеют большую поверхность, которая содержит много дефектов. Был проведен дополнительный отжиг при стандартной температуре твердофазного синтеза, который привел к образованию хорошо кристаллизованного

продукта (рис. 3в) с заметно повышенной термолюминесценцией (рис. 2в). Это свидетельствует о том, что использование субмикронного прекурсора является одним из способов улучшения функциональных свойств дозиметрического материала.

Использование добавок с низкой температурой плавления является одним из эффективных способов получения плотной, а во многих случаях и прозрачной керамики [24, 25]. В настоящей работе для этой цели был выбран тетраборат натрия с температурой плавления 710°C . Полученные образцы содержали единственную кристаллическую фазу — LiMgPO_4 (рис. 1, кривая 5). Как видно из рис. 2г, достигнуто более чем пятикратное усиление термолюминесценции. Это могло быть связано с изменением химического состава фосфата. Как установлено в [26], натрий может частично замещать литий в LiMgPO_4 , при этом происходит заметное увеличение параметров решетки. Однако в данном случае параметры ре-

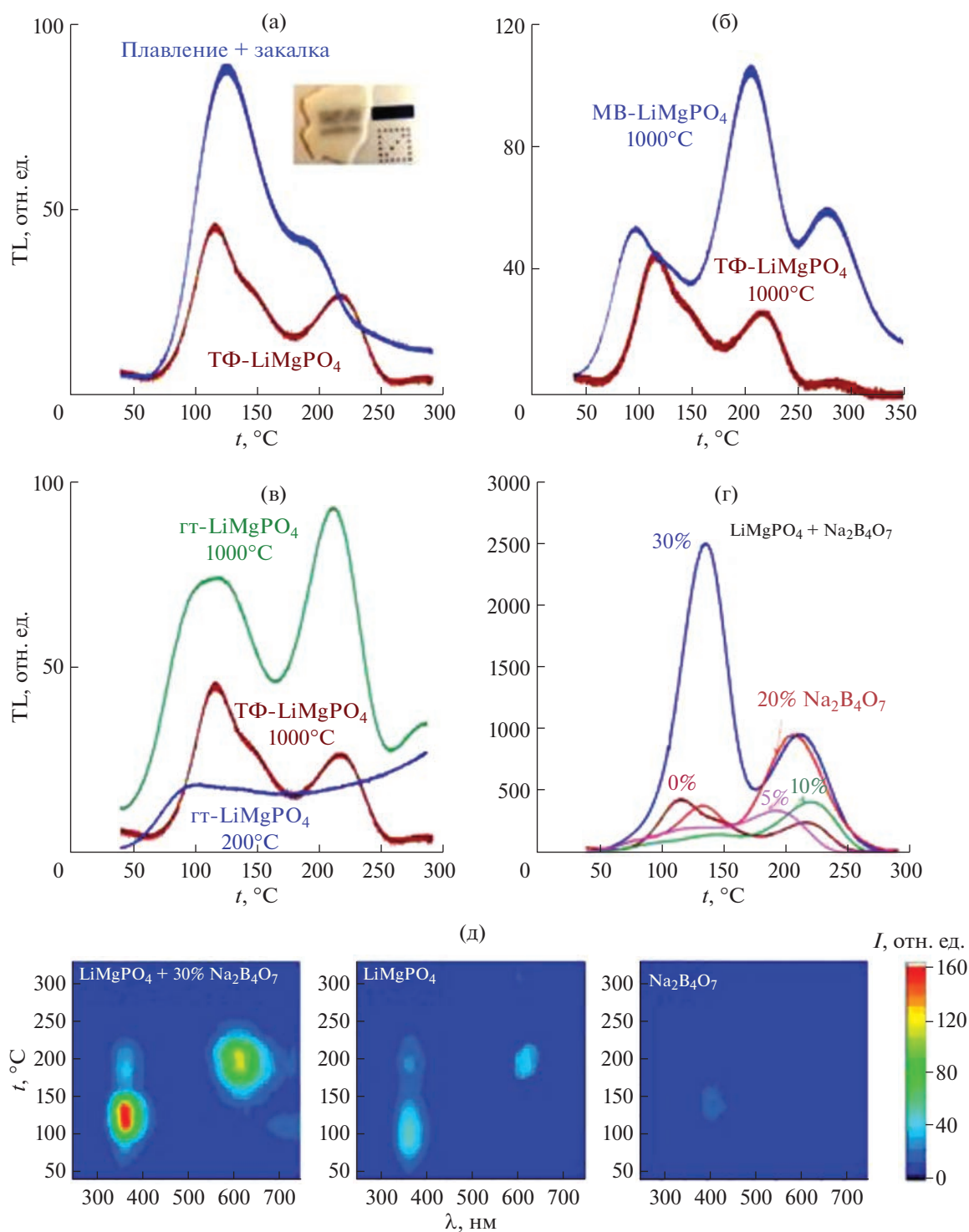


Рис. 2. Термолюминесценция LiMgPO_4 , синтезированного различными способами, по сравнению с термолюминесценцией образца, полученного твердофазным методом: а – плавление с последующей закалкой; б – микроволновой синтез (МВ); в – гидротермальный (ГТ); г – флюсовый метод; д – спектры термолюминесценции LiMgPO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и композита $\text{LiMgPO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

сетки LiMgPO_4 в композите практически не изменяются по сравнению с исходными значениями ($V = 280.78(3)$ и $280.80(3) \text{ \AA}^3$ соответственно). Отсутствие изменений позволяет предположить,

что при контакте с расплавленным $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ литий-магний фосфат LiMgPO_4 сохраняет свой состав, поэтому возможные изменения свойств должны быть связаны с особой морфологией

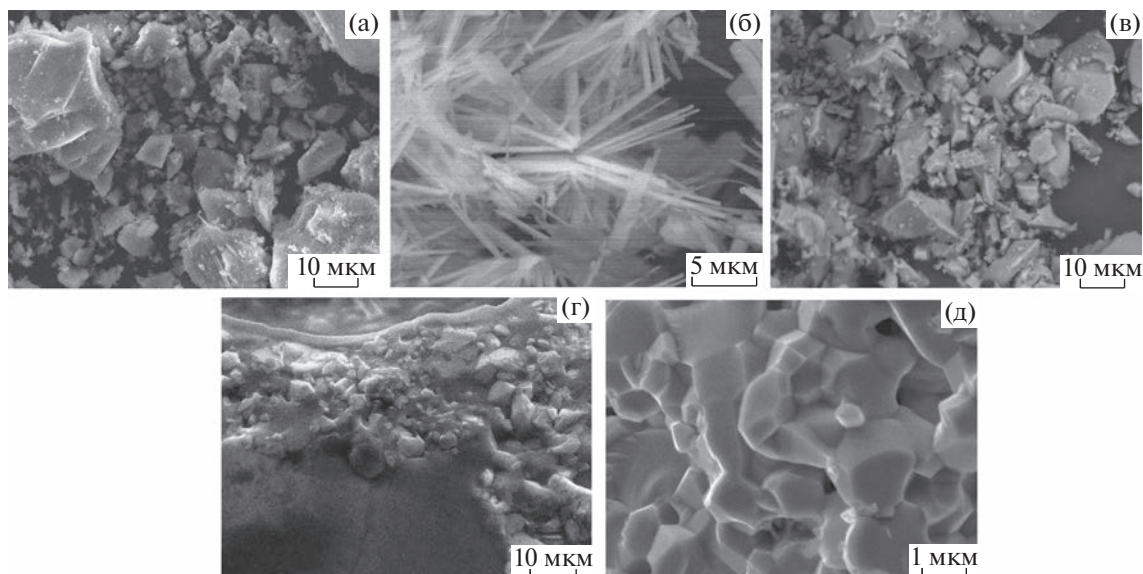


Рис. 3. СЭМ-фотографии LiMgPO_4 , синтезированного различными способами: а — микроволновой; б — гидротермальный, 200°C ; в — дополнительный отжиг образца, полученного ГТ-методом, при 1000°C ; г, д — композит $\text{LiMgPO}_4\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

композита. Возникает вопрос, не связано ли усиление сигнала с дополнительной термолюминесценцией самого тетрабората. Такие бораты, как $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [27] и MgB_4O_7 [28], рассматриваются как материалы для индивидуальной дозиметрии, поскольку они имеют характеристики, близкие к таковым для биологических объектов, и высокую чувствительность к ионизирующему излучению, поэтому их термолюминесценция широко исследуется. В отличие от этих боратов, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ проявляет очень слабую оптическую активность [29]. Тем не менее необходимо было убедиться в отсутствии вклада $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в термолюминесценцию композита. С этой целью был проанализирован спектральный состав термолюминесценции. Спектр ТСЛ LiMgPO_4 состоит из двух широких полос с центрами при 360 и 630 нм (рис. 2д). Указанные особенности спектра были установлены ранее в работах [30, 31]. Спектр тетрабората натрия состоит из одной очень слабой линии 400 нм (рис. 2е). Как видно из рис. 2е, она не вносит заметного вклада в спектр композита, следовательно, термолюминесценция композита определяется именно фосфатом. Хорошо видно, что значительное усиление сигнала ТСЛ происходит только при большом содержании флюса (рис. 2г). Усиление термолюминесценции в образцах с высоким содержанием флюса можно объяснить тем, что расплавленный тетраборат натрия обволакивает фосфатные частицы (рис. 3г, 3д), улучшая тем самым контакт между зернами и уменьшая светопотери.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен поиск новых способов синтеза, позволяющих усилить собственную термолюминесценцию литий-магниевого фосфата. Успешно синтезирован литий-магний фосфат LiMgPO_4 с использованием микроволнового, гидротермального, флюсового методов синтеза, а также путем закалки из расплава. Детально изучены микроструктура и термолюминесцентные характеристики полученных материалов. Показано, что интенсивность термолюминесцентного сигнала LiMgPO_4 можно заметно повысить за счет ускорения кинетики образования целевого материала, улучшения контакта между зернами, а также ограничения контакта частиц материала с атмосферой отжига.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>*

2. *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>
3. *Abdel Rahman R.O., Hung Y.T.* // *Water.* 2020. V. 12. P. 19. <https://doi.org/10.3390/w12010019>
4. *Pyshkina M.D., Nikitenko V.O., Zhukovsky M.V., Ekin A.A.* // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2174. P. 020158. <https://doi.org/10.1063/1.5134309>
5. *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>
6. *Rivera T.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2012. V. 71. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.05.001>
7. *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>
8. *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>
9. *Yukihara E.G., McKeever S.W.S.* *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications.* Wiley, 2011.
10. *McKeever S.W.S.* *Thermoluminescence of Solids.* Cambridge University Press, 1985.
11. *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>
12. *Menon S.N., Dhabekar B.S., Kadam S., Koul D.K.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. B.* 2018. V. 436. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.08.052>
13. *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)
14. *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>
15. *Menon S.N., Dhabekar B.S., Raja A., Chougankar M.P.* // *Radiat. Measur.* 2012. V. 47. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.12.013>
16. *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>
17. *Chougankar M.P., Kumar M., Bhatt B.C.* // *Int. J. Lum. Appl.* 2012. V. 2. P. 194.
18. *Kulig D., Gieszczyk W., Marczevska B. et al.* // *Radiat. Measur.* 2017. V. 106. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.04.004>
19. *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/aafd3e>
20. *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>
21. *Modak P., Modak B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 16244. <https://doi.org/10.1039/D0CP02425B>
22. *Medvedeva N.I., Kellerman D.G., Kalinkin M.O.* // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. P. 106304. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3882>
23. *Wang D., Li L., Jiang J. et al.* // *J. Mater. Res.* 2021. V. 36. P. 333. <https://rdcu.be/cTWVM>
24. *Su Y.K., Peng Y.M., Yang R.Y., Chen J.L.* // *Opt. Mater.* 2012. V. 34. P. 1598. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.019>
25. *Agathopoulos S.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2012. V. 120. P. 233. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.120.233>
26. *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>
27. *Mehrabi M., Zahedifar M., Hasanloo S. et al.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2022. V. 194. P. 110057. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110057>
28. *Ozdemir A., Guckan V., Altunal V. et al.* // *J. Lumines.* 2021. V. 230. P. 117761. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117761>
29. *Kutub A.A., Elmanhawaawy M.S., Babateen M.O.* // *Solid State Sci. Technol.* 2007. V. 15. P. 191.
30. *Gieszczyk W., Bilski P., Mrozek A. et al.* // *Materials.* 2020. V. 13. P. 2032. <https://doi.org/10.3390/ma13092032>
31. *Kellerman D.G., Kalinkin M.O., Tyutyunnik A.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 846. P. 156242. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156242>