

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.07.273.54-165

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>**Синтез и характеристика гексаборатов свинца и кадмия, легированных Cr³⁺**

Т. Н. Хамаганова ✉

*ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия Российская Федерация***Аннотация**

Бораты, легированные переходными металлами (Mn, Cu, Cr), проявляют ярко выраженное и длительное свечение при комнатной температуре, высокую мощность и другие выдающиеся характеристики. В этой связи целью работы явилось установление возможности образования боратных материалов, содержащих хром, определение их структуры и термических свойств.

Гетеровалентным замещением ионов Cd²⁺ на ионы Cr³⁺ методом твердофазных реакций при 640 °С синтезированы новые фазы переменного состава в системе PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺. Фазы выделены в концентрационном интервале 0 ≤ x ≤ 7.0 мол. % и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопией. По данным РФА и ИК-спектрам полученные бораты кристаллизуются в моноклинной ячейке и отнесены к одному структурному типу (пр. гр. P2₁/n, Z = 4).

Определены кристаллографические характеристики новых фаз. Параметры кристаллических решеток и их объемы монотонно убывают, указывая на образование непрерывного ряда твердых растворов замещения в изученном интервале концентраций. По результатам ДСК образец PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03 Cr³⁺ плавится инконгруэнтно при 729 °С.

Ключевые слова: поликристаллы боратов свинца и кадмия, ионы Cr³⁺, твердофазный синтез, твердые растворы, рентгенофазовый анализ, ДСК, ИК-спектроскопия

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках Государственного задания БИП СО РАН № 0273-2021-0008.

Благодарности: Исследования проводились с использованием научного оборудования лаборатории оксидных систем БИП СО РАН и ЦКП БИЦ СО РАН. Автор благодарит О. Ж. Аюрову за регистрацию ИК-спектров синтезированных боратов.

Для цитирования: Хамаганова Т. Н. Синтез и характеристика гексаборатов свинца и кадмия, легированных Cr³⁺. Конденсированные среды и межфазные границы. 2024;26(2): 321–326. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>

For citation: Khamaganova T. N. Synthesis and characterization of lead and cadmium hexaborates doped with Cr³⁺. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 321–326. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>

✉ Хамаганова Татьяна Николаевна, e-mail: khama@binm.ru

© Хамаганова Т. Н., 2024



1. Введение

Одним из эффективных способов улучшения функциональных свойств многих классов неорганических соединений является замещение катионов в их кристаллических структурах. Замещая катионы в пределах структурного типа, можно осуществлять не только направленный синтез нужной кристаллической фазы, но и задавать и регулировать необходимые физико-химические свойства [1–5].

В спектре возбуждения при 300 нм вблизи края поглощения гексабората $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ обнаружены две широкие полосы излучения при 510 и 617 нм [6]. По мнению авторов [6] полосы излучения являются неотъемлемым свойством не легированного соединения и согласуются с полосами излучения в CdB_4O_7 и $\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$.

Построенные нами температурные зависимости интенсивности термолюминесценции полученных новых серий боратов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : x\text{M}$ от состава активных ионов ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$) показали их перспективность [7–9]. На рис. 1 приведены кривые термического высвечивания образцов твердых растворов системы $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : \text{Cu}^{2+}$ ($x = 0.01; 0.03; 0.05; 0.06; 0.08$) при возбуждении ультрафиолетом в течение 5 мин. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировались по сигналу от эталона, которым служил фторид лития $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$ (TLD-100). Интенсивности термолюминесценции изученной серии боратов не уступают ин-

тенсивности первого максимума промышленного люминофора (TLD-100) [9].

Полученные данные позволяют рассматривать материалы на основе гексабората свинца и кадмия как перспективные люминофоры. Ионы хрома Cr^{3+} относятся к числу известных активаторов, успешно применяемых для создания люминесцентных материалов для современной светотехники [10–14]. Представляет интерес изучение свойств вышеуказанных гексаборатов с активными ионами хрома Cr^{3+} для оценки эффективности термолюминесцентных свойств, которые предполагается исследовать в дальнейшем.

Цель настоящей работы – получение поликристаллических образцов фаз на основе двойного бората свинца и кадмия $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$, легированных ионами хрома Cr^{3+} , исследование их методами рентгенографии, ИК- спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

2. Экспериментальная часть

Синтез порошковых препаратов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : x\text{Cr}^{3+}$ проводили методом твердофазных реакций, варьируя содержанием активатора от 1 до 7 мол. %.

Исходными реагентами служили химически чистые борная кислота H_3BO_3 и оксиды металлов PbO , CdO , Cr_2O_3 (ООО «Красный химик», Россия). Оксиды металлов предварительно прокаливали при 500 °С в течение 5–6 ч. Стехиометрические количества исходных реагентов отжигали в интервале от 400 до 640 °С в течение 150 ч с многократной промежуточной гомогенизацией. Температуру синтеза последовательно повышали на 50–100 °С. Перед каждым повышением температуры образцы гомогенизировали и устанавливали их фазовый состав рентгенофазовым анализом (РФА). Идентификацию легированных фаз проводили сопоставлением с рентгенограммой индивидуального бората $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$, структура которого определена на монокристалле [6].

Рентгенографические данные поликристаллов синтезированных боратов получали на порошковом автодифрактометре D8 ADVANCE Bruker AXS с детектором Vantec-1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемку образцов проводили при комнатной температуре в интервале углов дифракции 10–60° с шагом сканирования – 0,02°. Обработка экспериментальных интенсивностей и уточнение параметров элементарных ячеек полученных фаз выполнена с использованием па-

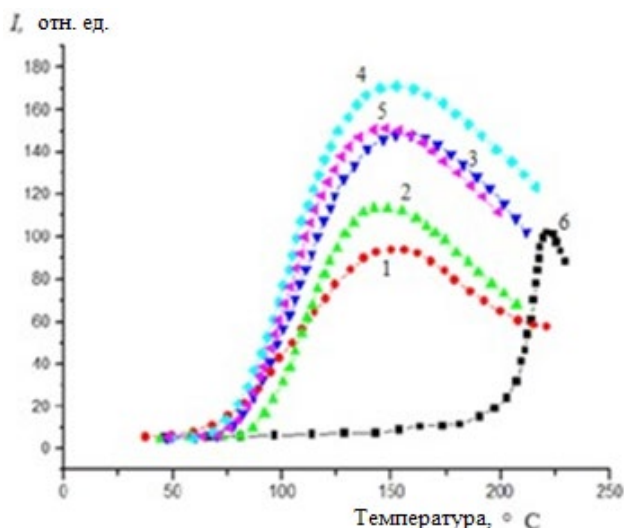


Рис. 1. Кривые термического высвечивания образцов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : x\text{Cu}^{2+}$ с $x = 0.03$ (1), 0.05 (2), 0.07 (3), 0.06 (4), 0.08 (5); LiF – (6) при возбуждении УФ в течение 5 мин

кета программ TOPAS 4.2 [15]. Дифрактограммы легированных образцов и чистого гексабората свинца и кадмия приведены на рис. 2. Монофазность поликристаллов чистого $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ и активированного $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}: 0.03 \text{Cr}^{3+}$ подтверждены методом термического анализа.

Термоаналитические исследования выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449c F1 JUPITER. Навеску массой 19.7 мг помещали в Pt тигель с крышкой и нагревали в атмосфере аргона в интервале 25–800 °С. Скорость нагрева образца составляла 10 °С/мин.

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных препаратов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ALPHA (BRUKER) в таблетках с KBr в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Расшифровка спектров и отнесение полос поглощения выполнены на основании данных [16–20].

3. Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ представляет собой трехмерный каркас, образованный борокислородными слоями $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$, простирающимися параллельно плоскости ab [6]. Между ними проходят одномерные туннели 8-членных колец, заполненные цепочками

$\text{Cd}(2)\text{O}_6$ -октаэдров. Цепочки $\text{Cd}(2)\text{O}_6$ -октаэдров, связываясь общими ребрами, формируют новые двумерные $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{4-}$ - слои, также параллельные плоскости ab . Двухмерные слои $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{4-}$, соединяясь мостиковыми димерами из связанных ребрами $\text{Cd}(1)\text{O}_7$ -полиэдров, формируют трехмерную $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{2-}$ анионную сеть. Ионы Pb^{2+} с КЧ = 7 располагаются в пустотах трехмерного каркаса. Атомы бора в структуре координируются тремя и четырьмя атомами кислорода.

РФА образцов, активированных ионами хрома, показал отсутствие примесных фаз. Индексирование рентгенограмм боратов изученной системы выполнены методом структурной аналогии по монокристалльным данным $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ [6]. Кристаллографические характеристики по результатам индексирования рентгенограмм приведены в табл. 1. Все легированные бораты кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$.

В структуре моноклинного $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ атомы кадмия проявляют двоякую координацию с КЧ = 6 и 7. Радиус иона Cr^{3+} для КЧ = 6 согласно [21] составляет 0.615 Å, что немного меньше радиуса иона Cd^{2+} , который для этой координации имеет значение 0.65 Å, а для КЧ = 7 составляет 0.745 Å. Незначительное содержание легирующей добавки и малые размеры их по срав-

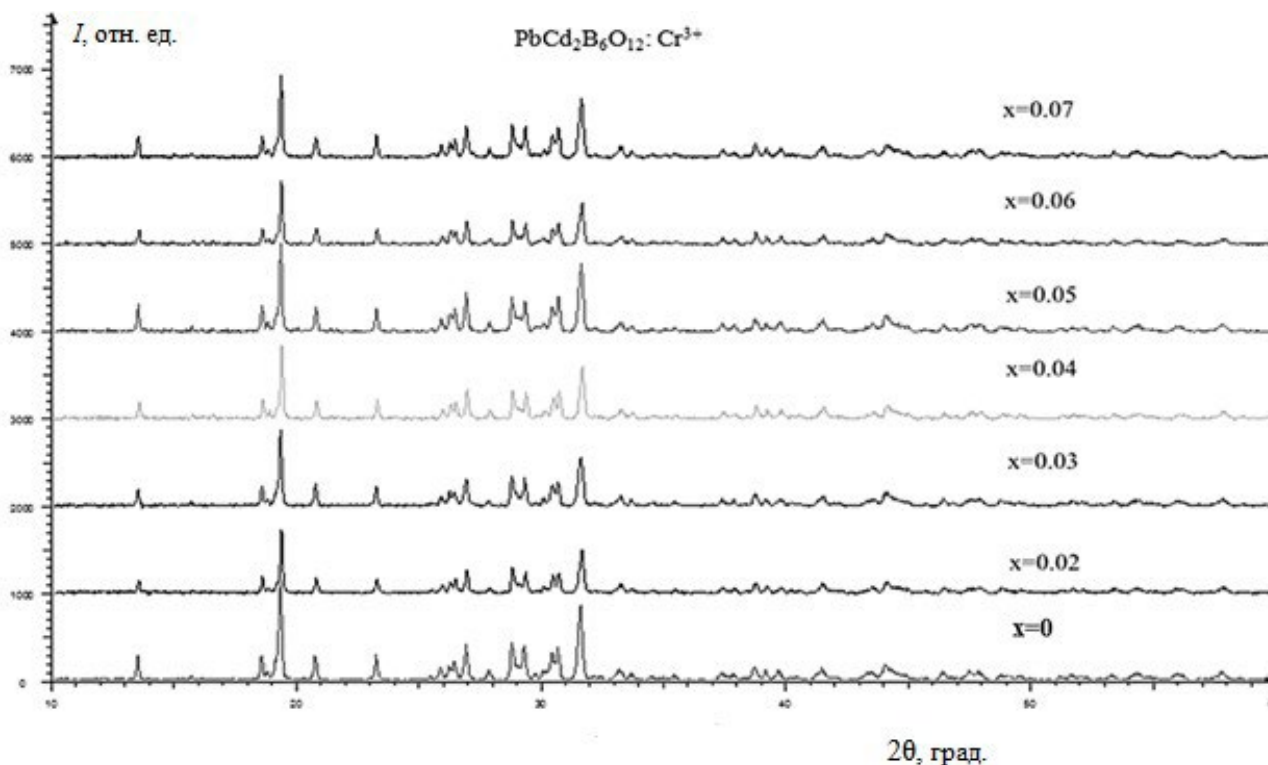


Рис. 2. Рентгенограммы системы $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}: x\text{Cr}^{3+}$

Таблица 1. Кристаллографические и термические характеристики фаз PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ (пр. гр. P2₁/n, Z = 4)

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	β, град.	V, Å ³	T _{пл} , °C
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂ [6]	6.5570(3)	6.9924(4)	19.2094(10)	90.285(4)	880.72(8)	731
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂	6.5618(3)	6.9868(4)	19.2081(8)	90.250(3)	880.61(7)	734
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.02 Cr ³⁺	6.5605(5)	6.9885(9)	19.213(2)	90.253(6)	880.9(2)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.03 Cr ³⁺	6.5598(6)	6.9861(7)	19.219(1)	90.246(5)	880.8(1)	729
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.04 Cr ³⁺	6.5573(6)	6.9855(7)	19.204(2)	90.248(6)	879.7(1)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.05 Cr ³⁺	6.5567(7)	6.9852(6)	19.217(1)	90.244(6)	880.0(1)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.06 Cr ³⁺	6.5546(6)	6.9793(7)	19.215(6)	90.228(6)	878.9(1)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.07 Cr ³⁺	6.5508(5)	6.9801(8)	19.207(2)	90.224(5)	878.3(1)	

нению с радиусом ионов заместителя не приводят к перестройке структуры, о чем свидетельствуют параметры решеток твердых растворов. Видно, что полученные фазы кристаллизуются в одном структурном типе с исходной матрицей, образуя непрерывный ряд твердых растворов замещения PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ в рассматриваемом концентрационном интервале 0 ≤ x ≤ 7.0 мол. %.

На рис. 3 показана кривая нагревания образца PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺, содержащая один эндотермический эффект при 729 °C, соответствующий процессу плавления образца. В процессе подъема температуры масса бората оставалась постоянной вплоть до его плавления. Аналогичный термоэффект был обнаружен для чистого гексабората PbCd₂B₆O₁₂ [7].

Рентгенограмма расплава порошка PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺ содержала основные рефлексы фаз, идентифицированных как CdB₄O₇, PbO,

указывая на инконгруэнтный характер плавления бората. Результаты РФА находятся в согласии с ранее полученными нами данными [7–9]. В табл. 2 приведены температуры плавления некоторых активированных боратов свинца и кадмия.

ИК-спектры образцов PbCd₂B₆O₁₂ (1) и PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03 Cr³⁺ (2), представленные на рис. 4, содержат большое количество полос в области 600–1400 см⁻¹ и проявляют значительное сходство. Сложное строение борокислородного каркаса исследуемых боратов не позволяет провести строгую интерпретацию спектров. Сходство по форме и расположению полос поглощения указывает на одинаковый тип координации атомов бора в обеих фазах и подтверждает результаты РФА о близости их кристаллических структур. Полосы в спектрах поглощения обусловлены присутствием в структуре PbCd₂B₆O₁₂ BO₃-треугольников и BO₄-тетраэдров, колебания ко-

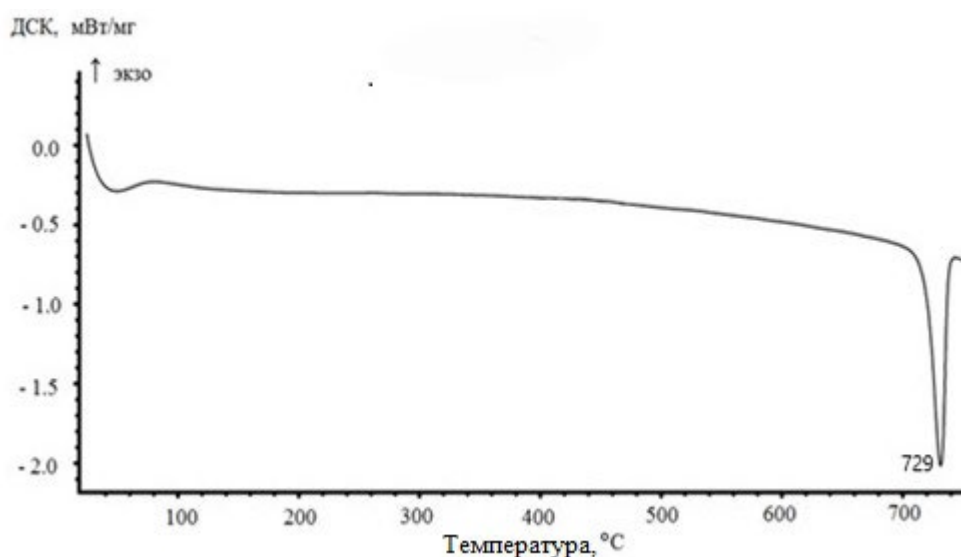
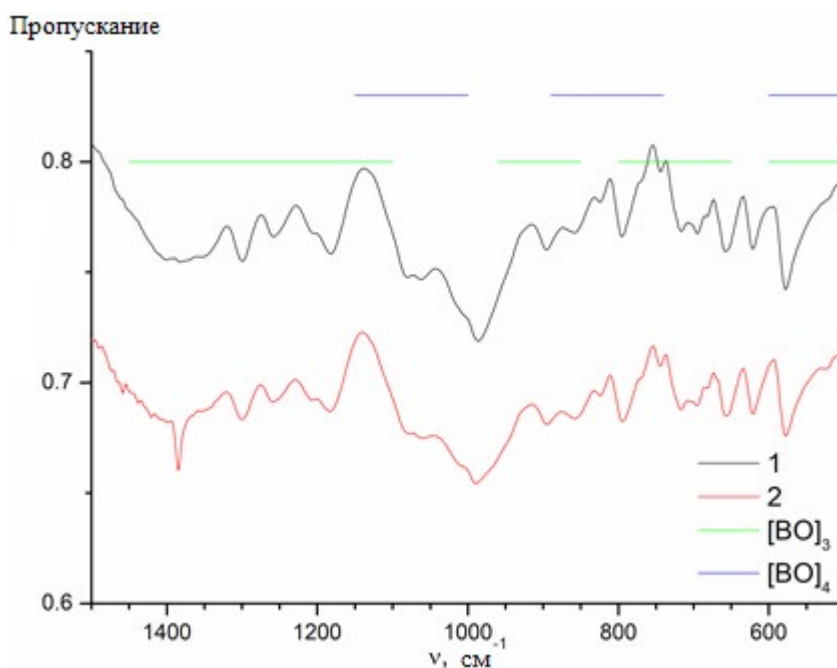

Рис. 3. Кривая нагревания для образца PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺

Таблица 2. Термические характеристики фаз PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ (пр. гр. P2₁/n, Z = 4)

Поликристаллы	T _{пл} , °C	Характер плавления	Ссылка
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂	731	инконгруэнтный	[6]
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂	734	инконгруэнтный	[7]
Pb _{1-x} Cd ₂ B ₆ O ₁₂ : 0.03Eu ³⁺	732	инконгруэнтный	[8]
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.05Cu ²⁺	728	инконгруэнтный	[9]
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.03Cr ³⁺	729	инконгруэнтный	наст. иссл.


Рис. 4. ИК-спектры образцов PbCd₂B₆O₁₂ (1) и PbCd_{2-x}B₆O₁₂:0.03Cr³⁺ (2)

торых обычно наблюдаются в диапазоне спектра 400–2000 см⁻¹. Спектр (2) включает интенсивные полосы при 1384, 1299, 1183, 989, 795 см⁻¹. Полосы с меньшей интенсивностью наблюдаются при 1260, 1063, 895, 656, 620, 577, 414 см⁻¹. Межатомные расстояния В–О в треугольниках варьируют в пределах 1.334(9)–1.396(9) Å и существенно короче, чем в тетраэдрах (1.430(9)–1.538(8) Å [6]). Следовательно, высокочастотные полосы спектра при 1384 и 1299 см⁻¹ вызваны антисимметричными валентными колебаниями (ν₃) VO₃-групп. Пики в более низкочастотной области (<1200 см⁻¹) связаны с симметричными валентными колебаниями (ν₁) VO₃- и (ν₃) VO₄-групп. Различными деформационными колебаниями (ν₂) и (ν₄) гофрированного слоя [(B₆O₁₂)⁶⁻] обусловлены полосы поглощения в области 577–795 см⁻¹. Наблюдаемые пики поглощения при 414 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационному (ν₂) колебанию связей в борокислородных тетраэдрах.

4. Выводы

Гетеровалентным замещением ионов кадмия на ионы хрома в двойном борате PbCd₂B₆O₁₂ методом твердофазных реакций получены фазы переменного состава. Твердые растворы замещения системы PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ обнаружены в концентрационном интервале 0 ≤ x ≤ 7.0 мол. %. По результатам РФА параметры и объемы моноклинных ячеек их монотонно уменьшаются с ростом содержания активатора. Изменения параметров ячеек новых фаз согласуются с ионными радиусами активатора и замещаемых ионов матрицы. Температура инконгруэнтного плавления PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺ составляет 729 °C.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодный Ю. А. *Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов*. Л.: Наука; 1986. 173 с.
2. Урусов В. С. Твердые растворы в мире минералов. *Соросовский образовательный журнал*. 1996;11: 54–60. Режим доступа: https://web.archive.org/web/20051028213236/http://journal.issep.rssi.ru/articles/pdf/9611_054.pdf
3. Кожевникова Н. М., Мохосоев М. В. *Тройные молибдаты*. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета; 2000. 298 с.
4. Иванов-Шиц А. К., Мурун И. В. *Ионика твердого тела*: Т. 1. СПб: Изд-во СПбГУ; 2001. 616 с.
5. Петьков В. И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV. *Успехи химии*. 2012;81(7): 606–637. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17788409>
6. Hao Y.-C., Xu X., Kong F., Song J.-L., Mao J.-G. PbCd₂B₆O₁₂ and EuZnB₅O₁₀: syntheses, crystal structures and characterizations of two new mixed metal borates. *CrystEngComm*. 2014;16: 7689–7695. <https://doi.org/10.1039/c4ce00777h>
7. Хамаганова Т. Н. Синтез и термолюминесцентные свойства твердых растворов PbCd_{2x}Mn_xB₆O₁₂. *Неорганические материалы*. 2019;55(3): 317–321. <https://doi.org/10.1134/S0002337x19030114>
8. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г., Перевалов А. В. Синтез и термолюминесценция боратов Pb_{1-x}Cd_xB₆O₁₂: xEu³⁺. *Журнал прикладной химии*. 2020;93(9): 1340–1344. <https://doi.org/10.31857/S004446182009011X>
9. Хамаганова Т. Н. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства медьсодержащих материалов на основе моноклинного PbCd₂B₆O₁₂. *Неорганические материалы*. 2023;59(4): 394–398. <https://doi.org/10.31857/S0002337x23040036>
10. Shao Q. Y., Ding H., Yao L.ьQ., Xu J. F., Liang C., Jiang J. Q. Photoluminescence properties of a ScBO₃:Cr³⁺ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs. *RSC Advances*. 2018;8: 12035–12042. <https://doi.org/10.1039/c8ra01084f>
11. Fang M. H., Huang P.-Y., Bao Z., ... Liu R.-S. Penetrating biological tissue using light-emitting diodes with a highly efficient near-infrared ScBO₃:Cr³⁺ phosphor. *Chemistry of Materials*. 2020;32: 2166–2171. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00101>
12. Malysa B., Meijerink A., Jüstel T. Temperature dependent photoluminescence of Cr³⁺ doped Sr₈MgLa(PO₄)₇. *Optical Materials*. 2018;85: 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.001>
13. Du J. R., Poelman D. Identifying near-infrared persistent luminescence in Cr³⁺-doped magnesium gallogermanates featuring afterglow emission at extremely low temperature. *Advanced Optical Materials*. 2020;8: 1901848. <https://doi.org/10.1002/adom.201901848>
14. Jia Z. W., Yuan C. X., Liu Y. F., ... Jiang J. Strategies to approach high performance in Cr³⁺-doped phosphors for high-power NIR-LED light sources. *Light: Science & Applications*. 2020;9(1): 86. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0326-8>
15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. *User's Manual*. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS; 2008. 68 p. Режим доступа: <http://algot.fis.uc.pt/jap/TOPAS%204-2%20Users%20Manual.pdf>
16. Weir C. E., Schroeder R. A. Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. 1964;68A (5): 465–487. <https://doi.org/10.6028/jres.068a.045>
17. Егорышева А. В., Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Плотниченко В. Г., Колташев В. В. Колебательные спектры кристаллов боратов висмута. *Кристаллография*. 2005;50(1): 135–144. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9152489>
18. Пир П. В., Шабанов Е. В., Доценко В. П. Синтез и ИК-спектроскопическое изучение боратов стронция. *Вестник Одесского национального университета*. 2005;10(1): 21–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24355545>
19. Добрецова Е. А., Болдырев К. Н., Чернышев В. А., Петров В. П., Мальцев В. В., Леонюк Н. И. ИК-спектроскопия европиевых боратов EuM₃(BO₃)₄, где M = Al, Cr, Fe, Ga, со структурным типом минерала хантита. *Известия РАН. Серия Физическая*. 2017;81(5): 589–593. <https://doi.org/10.7868/S0367676517050118>
20. Шмурак С. З., Кедров В. В., Киселев А. П., Фурсова Т. Н., Зверькова И. И. Спектральные и структурные характеристики ортоборатов La_{0,99-x}Y_xEu_{0,01}BO₃. *Физика твердого тела*. 2022;68(8): 955–966. <https://doi.org/10.21883/ft.2022.08.52690.359>
21. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;A32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

Информация об авторе

Хамаганова Татьяна Николаевна, к. х. н., доцент, с. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8970-1481>
khama@binm.ru

Поступила в редакцию 23.08.2023; одобрена после рецензирования 15.11.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.