

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МОЛИБДАТА ТЕРБИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ДОЗИМЕТРИИ**

**Л. Г. НЕРСИСЯН, Г. Г. БАБАЯН, Г. П. ПИРУМЯН,
В. К. ВЛАСОВ и О. В. КИРЮХИН**

Ереванский государственный университет

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Поступило 20 VII 2004

Проведены электронно-микроскопическое, ИК спектроскопическое и феменологическое исследования термолюминесцентных свойств молибдата тербия. Установлены условия обнаружения термолюминесцентных откликов $Tb_2(MoO_4)_3$.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 15.

Исследование гетерогенных систем типа $LnX_3 + Na_2MoO_4 \cdot (H_2O)$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Eu, Dy, Er$; $X = Cl^-, NO_3^-$), проведенное методом физико-химического анализа, позволило установить характер взаимодействия молибдата натрия с хлоридами и нитратами церия, празеодима, неодима, европия, тербия, диспрозия и эрбия и выделить ряд новых, ранее не известных соединений, установить условия образования и области существования образующихся в системах молибдатов РЗЭ, а также изучить их некоторые свойства [1-7].

При взаимодействии молибдата натрия с молями редкоземельных элементов, начиная с мольного отношения $n \geq 0,66$, образуются малодиссоциируемые молибдаты РЗЭ постоянного состава: $Ln_2O_3 \cdot (3MoO_3 \cdot xH_2O)$ или $Ln_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ [1-4,7], где n обозначает мольное отношение LnX_3 / Na_2MoO_4 . Области образования указанных соединений были установлены как химическим анализом равновесных растворов, так и измерением физико-химических свойств растворов (рН, плотность, электропроводность) и кажущихся объемов выпавших осадков [1-5].

Проведенными нами исследованиями удалось не только определить условия синтеза молибдатов редкоземельных элементов и рассчитать состав полученных

соединений, но и предложить новый способ получения молибдатов РЗЭ из водных растворов, который обеспечивает получение экологически чистого вещества. Предложенный способ получения молибдатов РЗЭ относится к числу наиболее перспективных и обладающих широкими возможностями, поскольку не требует специальных конструктивных материалов, прост в осуществлении и экономичен.

Вышеуказанным методом нами получен $Tb_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ (при мольном отношении $Tb(NO_3)_3/Na_2MoO_4(0,66)$), который представляет собой вещество белое, прозрачного цвета, практически не растворимое в воде.

Экспериментальная часть

После сушки в сушильном шкафу при $50^\circ C$ с использованием комплекса физических методов проведено электронно-микроскопическое исследование полученного молибдата тербия состава $Tb_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$, согласно которому зерна выглядят более дисперсными, скопленные в агрегаты, практически определенные формы не наблюдаются. Наименьшие размеры зерен едва доходят до $0,1 \text{ мкм}$. Иногда наблюдаются игольчато-призматические зерна, что характерно для кристаллических соединений.

ИК спектр образца состава $Tb_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$ содержит ряд полос поглощения, $см^{-1}$: 3520-3000 – широкая полоса поглощения – внутреннее валентное колебание ассоциированных $ОН$ групп [8]; 1620 – максимум полосы поглощения молекул воды H_2O ; 2900, 2840, 2420, 1430, 1360 – вазелиновое масло; 945-620 – полосы поглощения тетраэдрического аниона $[MoO_4]^{2-}$; 945 – максимальные частоты валентного колебания искаженного тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$; 915 – максимум валентного колебания неискаженного тетраэдра $[MoO_4]^{2-}$; 800-620 – полоса поглощения валентного колебания биядерной системы с двумя мостиковыми атомами кислорода в соединениях типа $Ln_2(MoO_4)_3$, в случае которых для анализа динамики кристаллических решеток используют модель биядерной системы с двумя мостиковыми атомами кислорода. Здесь $Ln_2(MoO_4)_3$, где $Ln=Tb$ [9].

Таблица

Частоты максимумов поглощения ($см^{-1}$) в ИК спектрах молибдатов тербия

Наши данные	Литературные данные [9]
945, 915, 850, 750, 720, 680, 620	945, 915, 880, 770, 620

Ранее нами были опубликованы рентгенофазовые исследования молибдата тербия и структурные изменения после потери гидратной воды [6].

Результаты РФА позволяют предполагать о существовании дефектов в кристаллической решетке $Tb_2(MoO_4)_3$ типа дефектов по Френкелю (образование

вакансий при смещении атома решетки в междоузлие) и дефекты по Шоттке (образование вакансий в подрешетке с выходом атома на границу раздела).

Наличие дефектов по Френкелю или по Шоттке приводят к образованию локальной нестехиометрии и образованию кулоновских ловушек для подвижных носителей заряда. Например, вакантный узел с захваченным электроном образует F-центр – центр окраски. Для оксида тербия, а также для MoO_3 известно большое число переменного “нестехиометрического” состава типа $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, $\text{Mo}_{25}\text{O}_{72}$ и др. [10]. Возможно, явление нестехиометрии будет наблюдаться в $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, которое можно формально представить как соединение типа $\text{Tb}_2\text{O}_3(3\text{MoO}_3$. Собственные и, возможно, примесные дефекты могут служить центрами захвата делокализованных ионизирующим излучением носителей заряда и проявиться затем в спектрах центров захвата носителей заряда.

Делокализованные заряды могут освобождаться различными путями. Один из них – термическое освобождение с последующей рекомбинацией. Энергия рекомбинации электронов и дырок, освободившихся в результате нагрева возбужденного кристалла, излучается через соответственные центры свечения (люминесценции) и регистрируется в виде кривых термолюминесценции – изменение интенсивности свечения при повышенных температурах.

Максимумы (пики) на этих кривых соответствуют определенным ловушкам, т.е. кривая термовысвечивания (КТВ) представляет собой энергетический спектр ловушек данного кристаллообразца, который позволяет нам установить термолюминесценцию – радиотермолюминесценцию – кристаллических решеток, которые имеют дозную чувствительность [10-15].

Образец $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ был подвергнут отжигу в муфельной печи при температуре $500(10^\circ\text{C}$ в течение 45 мин. Затем аликвоты образца были облучены на установке γ -400. Энергия γ -квантов составляет 661 кэВ (Cs-137). Доза облучения варьировалась в диапазоне от $1,32\text{E}$ до $8,52\text{E} + 6 \text{ Рад}$ ($1,32\text{E} + 4 \div 8,52\text{E} + 4 \text{ Гр}$). По окончании облучения термолюминесцентный отклик измерялся на ТЛ-анализаторе “HARSHAW-4000”.

Наша цель – выявить наличие термолюминесцентных свойств молибдата тербия, синтезированного нами, и определить требования, предъявляемые к термолюминесцентной дозе.

Для образца молибдата тербия при указанной температуре не был обнаружен существенный термолюминесцентный отклик в области спектральной чувствительности измерительной аппаратуры (рис.).

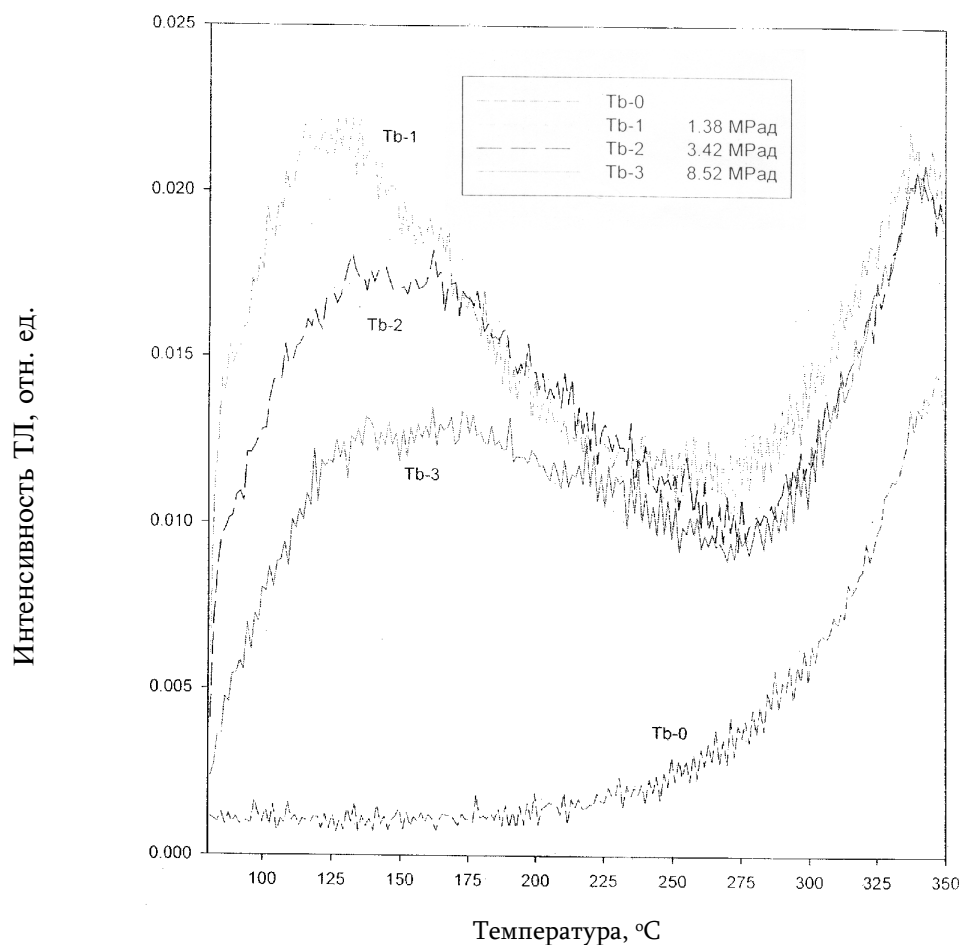


Рис. КТВ образца молибдата тербия. Отжиг: 500°C (Тб-0, Тб-1, Тб-2, Тб-3)

Данные исследования требуют дальнейшего изучения на предмет более тщательного подбора условий модификации, а также зависимости “доза-эффект” в более широком диапазоне доз ионизирующих излучений.

Работа выполнена в лаборатории дозиметрии и РОС кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

ՏԵՐԲԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ,
Վ. Կ. ՎԼԱՍՈՎ և Օ. Վ. ԿԻՐՈՒՇԻՆ

Կատարվել են տերբիումի մոլիբդատի թերմոլյումինեսցենտ հատկությունների էլեկտրամիկրոսկոպիկ, ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ և ֆեմտոլոգիական հետազոտություններ: Որոշվել են $Tb_2(MoO_4)_3$ թերմոլյումինեսցենտ արձագանքների բացահայտման պայմանները:

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH OF MOLIBDATUM OF TERBIUM

L. G. NERSISYAN, H. G. BABAYAN, G. P. PIRUMYAN,
V. K. VLASOV and O. V. KIRUKCHIN

Electronic-microscopic, IK spectroscopic and femtological researches of thermo-luminescental properties of molibdatum of terbium had been carried out. The conditions of disclosure of thermo-luminescental responses of $Tb_2(MoO_4)_3$ had been settled.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Энциклопедия – Армения, 2001, №2, с. 109.
- [2] *Нерсисян Л.Г.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Энциклопедия – Армения, 2002, №2, с. 107.
- [3] *Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 67.
- [4] *Нерсисян Л.Г., Власов В.К.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 133.
- [5] *Нерсисян Л.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 36.
- [6] *Нерсисян Л.Г., Бурдина К.П., Жижин М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 120.
- [7] *Нерсисян Л.Г.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №3, с. 18.
- [8] *Накамото К.* Инфракрасные спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991, с. 526.
- [9] *Царюк В.И., Золин Б.Д., Джурицкий В.Ф.* // Журнал неорганической химии, 1996, т. 41, №1, с. 156.
- [10] *Колинг Р.* Нестехиометрия. М., Мир, 1974, с. 155.
- [11] *Марфуни А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975, 327 с.
- [12] *Фок М.В.* Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., Наука, 1964, 283 с.
- [13] *Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г.* Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск, Наука, 1989, 333 с.
- [14] Люминесценция и неорганические люминофоры (области применения). Люминофоры для термолюминесцентной дозиметрии. Обзорная информация. НИИТЭХИМ, 1978, с. 1-31.
- [15] *Шварц К.К., Грант З.А., Меже Г.К., Грубе М.М.* Термолюминесцентная дозиметрия. Рига, Зинанте, 1968.