

На правах рукописи

СУБАНАКОВ АЛЕКСЕЙ КАРПОВИЧ

**ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И СВОЙСТВА ФАЗ  
В СИСТЕМАХ:  $\text{LiB}_3\text{O}_5 - \text{MeB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MeB}_3\text{O}_5$ ,  
 $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  (Me = Rb, Ag, Tl)**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Улан-Удэ – 2008

Работа выполнена в Байкальском Институте природопользования Сибирского Отделения Российской Академии наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент  
**Базаров Баир Гармаевич**

Официальные оппоненты: кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Верещагина Татьяна Александровна**

доктор химических наук,  
профессор  
**Танганов Борис Бадмаевич**

Ведущая организация: Отдел физических проблем БНЦ  
СО РАН

Защита диссертации состоится «24» июня 2008 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 003.041.01 при Институте химии и химической технологии СО РАН по адресу: 660049, г. Красноярск, ул. К.Маркса, 42, ИХХТ СО РАН (Факс: (8-3912) 238658, e-mail: [chem@icct.ru](mailto:chem@icct.ru)).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск, Академгородок).

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Павленко Н.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Преобразование частоты лазерного излучения в кристаллах с квадратичной нелинейной восприимчивостью превратилось в мощный метод, широко применяемый в современной квантовой электронике и лазерной физике. Однако, несмотря на активный поиск высокоэффективных нелинейно-оптических кристаллов, их количество растет очень медленно. Исследования, проведенные отечественными и зарубежными материаловедами, показали, что одними из самых перспективных материалов для нелинейной оптики являются бораты щелочных и щелочноземельных металлов. Особый интерес к боратам возник в 80-е годы, когда были получены первые нелинейно-оптические кристаллы бета-бората бария -  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . Позже были получены монокристаллы трибората лития -  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  и двойного бората лития-цезия –  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ . Кристаллы этих соединений, обладая достаточно высокими нелинейно-оптическими характеристиками, широкой областью прозрачности и высокой лучевой стойкостью, быстро нашли широкое применение в лазерном приборостроении. Однако и эти соединения обладают рядом недостатков – трудно вырастить качественные монокристаллы  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  из-за конкурирующей высокотемпературной фазы  $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , для  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  нужен низкотемпературный, низковязкий, инертный растворитель, т.к.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  плавится с разложением, поэтому постоянно ведутся работы по расширению числа нелинейно-оптических материалов. В связи с этим интерес исследователей представляет изучение двойных систем  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) –  $\text{MeB}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Ag, Rb, Cs, Tl}$ ). Было показано, что двойной борат лития-цезия ( $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ) в системе  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  –  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  обладает хорошими нелинейно-оптическими характеристиками, к тому же, трибораты тяжелых одновалентных металлов имеют нецентросимметричную орторомбическую сингонию и пр. гр.  $P2_12_12_1$ .

Использование ионизирующего излучения является неотъемлемой частью современной науки и техники. Для контроля дозы облучения используются датчики на основе термолуминофоров. Разработаны датчики для всех видов «жесткого» облучения (гамма, рентгеновские лучи и т.д.). Однако нет дозиметров для слабого ионизирующего излучения (бета, быстрые нейтроны и т.д.), которые бы удовлетворяли следующим требованиям: 1) толщина датчика (пленка) должна быть до 50 мкр (толщина базального слоя кожи человека, который поглощает излучение), 2) в связи с этим «наполнитель» (термолуминофор) должен иметь высокую термолуминесцентную (ТЛ) чувствительность для достоверной регистрации бета излучения в тонкой пленке, 3) эффективный атомный номер близкий к биологической ткани ( $Z_{\text{eff}}=7,4$ ). Такими свойствами обладают тетрабораты лития и магния, допированные редкоземельными элементами ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Dy}[\text{Ho, Tb}]$  ( $Z_{\text{eff}}=7,3$ );  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}[\text{Ho, Tb}]$  ( $Z_{\text{eff}}=8,4$ )). Поэтому изучение тройной оксидной системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  представляет интерес для поиска и синтеза термолуминесцентных материалов.

**Целью работы** является:

- исследование фазовых отношений и установление закономерности взаимодействия в борсодержащих оксидных системах
  - ✓  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Ag, Rb, Tl}$ );
  - ✓  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MeB}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Ag, Rb, Cs, Tl}$ );
  - ✓  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$
- изучение термических и термолуминесцентных свойств соединений в исследованных системах

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- построить фазовые диаграммы изученных систем
- установить характер фазовых отношений в системах:
  - $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Tl);
  - $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MeB}_3\text{O}_5$ , (Me = Ag, Rb, Cs, Tl),
  - $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ .
- изучить влияние условий синтеза тетрабората магния на его термолюминесцентные свойства.

#### **Научная новизна работы**

- впервые построены фазовые диаграммы и определены фазовые отношения в системах:
  - $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Tl);
  - $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MeB}_3\text{O}_5$ , (Me = Ag, Rb, Cs, Tl)
- установлено субсолидусное строение тройной оксидной системы  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$
- выявлено 10 новых соединений ( $\text{Li}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{B}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{B}_3\text{O}_5$  Me=Ag, Rb, Tl;  $\text{BaAgB}_{14}\text{O}_{24}$ ,  $\text{BaTlB}_5\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_3\text{Tl}_7\text{B}_{27}\text{O}_{47}$ ,  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$ ), определены их термические свойства
- изучены термолюминесцентные свойства  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$

#### **Научно-практическое значение работы**

- новые экспериментальные данные по фазовым равновесиям, а также полученные в ходе выполнения работы выводы представляют интерес для теории фазовых равновесий, физики и химии расплавов и растворов.
- фактический числовой материал (данные о температурах фазовых равновесий, дифрактограммы новых боратов) может быть использован при разработке и оптимизации технологии выращивания кристаллов, для пополнения современных баз данных, а также в термодинамических расчетах.
- результаты проведенных исследований могут быть основой для создания опытно-промышленных методик получения термолуминофора на основе боратов.

**Апробация работы** Материалы диссертации доложены и обсуждены на научной сессии БИП СО РАН, посвященной дню науки (Улан-Удэ, 2005); научной конференции преподавателей, научных работников и аспирантов, посвященной 80-летию со дня рождения Д. Ш. Фролова, ВСГУ (Улан-Удэ, 2005); научной сессии БИП СО РАН, посвященной 15-летию БИП СО РАН (Улан-Удэ, 2006); научно-практической конференции преподавателей и сотрудников БГУ (Улан-Удэ, 2006); на международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов», посвященному памяти материалововеда Г.В. Самсонова (Хабаровск, 2006), на международной конференции «Keys issues in Chemistry and Environmental problems» (Улан-Батор, 2006); на всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2007); на IV школе семинар молодых ученых России «Проблемы устойчиво развития региона» (Улан-Удэ, 2007).

**Публикации** Содержание работы изложено в 18 публикациях, среди которых 3 статьи по списку журналов ВАК и 15 - материалах Международных и Всероссийских конференций.

**Личный вклад автора:** автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов.

#### **Выносимые на защиту научные положения:**

- Характер фазовых равновесий в борсодержащих системах  $\text{LiB}_3\text{O}_5 - \text{MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Tl),  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Cs, Tl), их фазовые диаграммы, выявление 9 двойных боратов, их термические характеристики.

- Закономерность изменения фазовых равновесий в двойных боратных системах при смене одновалентного лития на двухвалентный барий.
- Особенности фазовых отношений в тройной оксидной системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ , позволяющие **выявить** новое соединение состава  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  (2:1:1).
- Методика получения тканэквиалентного термолуминофора на основе бората магния, допированного диспрозием ( $\text{MgB}_4\text{O}_7$ ) для регистрации  $\beta$  – излучения.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с координационным планом РАН, является частью систематических исследований, проводимых в БИП СО РАН по темам «Разработка научных основ получения сложнооксидных, высокомолекулярных соединений и материалов на их основе» 2001-2003 гг. (ГР 01.200.11.3788), «Получение, структура и свойства сложнооксидных соединений молибдена (VI), вольфрама (VI) с ионопроводящими и сегнетоактивными свойствами и материалы на их основе» (2004-2006 гг., № ГР 01200406608) и «Разработка физико-химических основ создания новых оксидных фаз полифункционального назначения на основе Mo (VI), W (VI) и B» 2007-2009 гг. (ГР 01.2.007 04261).

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (грант №06-08-00726).

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на \_\_\_ страницах, включает \_\_\_ рисунков и \_\_\_ таблиц, список цитируемой литературы из \_\_\_ наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 посвящена обзору и обсуждению литературных данных. В ней представлена информация о современном состоянии исследований по основным проблемам и вопросам, касающихся боратных систем: фазовым диаграммам  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{Ag}$ ),  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MeO}$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Mg}$ ); характеристика боратов щелочных и щелочноземельных элементов. Обсуждаются свойства данных боратов и особенности выращивания их монокристаллов, и обобщены литературные данные по синтезу и физико-химическим, нелинейно-оптическим и термолуминесцентным свойствам боратов. Приведенный в обзоре материал характеризует актуальность задач, направленных на поиск материалов с полифункциональными свойствами: нелинейнооптическими, термолуминесцентными и др. Это позволило сформулировать цель представленной работы и определить конкретные задачи.

Во второй главе рассмотрены методы синтеза и исследования.

В качестве исходных соединений использовали  $\text{B}_2\text{O}_3$  (“ос.ч.”),  $\text{MgO}$  (“х.ч.”),  $\text{BaCO}_3$  (“ч.д.а.”),  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) (“ос.ч.”),  $\text{AgNO}_3$  (“ч.д.а.”),  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (“ч.д.а.”). Синтез исходных боратов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MeB}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ) проводили ступенчатым отжигом в интервале температур 300–650°C, с многократной промежуточной гомогенизацией. Для исследования взаимодействия в двойных системах готовили смеси исходных боратов через 5-10 мол. % (включая составы возможных соединений), а в областях соединений, эвтектик, перитектик и предполагаемых твердых растворов – через 1-2 мол. %. Отжиг реакционных смесей, проводили в платиновых и алундовых тиглях на воздухе в силитовых печах КО-14 и муфельной высокотемпературной печи L3/11/P320 фирмы Nabertherm, обеспечивающих точность поддержания температуры

$\pm 30^{\circ}\text{C}$  и  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Температуру отжига подбирали экспериментально в интервале  $350\text{-}650^{\circ}\text{C}$ . Степень протекания процесса синтеза контролировали рентгенографически. Реакционные смеси тщательно перетирали в яшмовых и агатовых ступках не реже одного раза за сутки отжига. Равновесные смеси систем, которые представляли собой поликристаллические порошки, исследовались методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов по данным, которых построены фазовые диаграммы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на порошковых дифрактометрах ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, никелевый фильтр), D8 Advance фирмы Bruker AXS ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). РФА использовали для идентификации присутствующих в образце фаз, чувствительность метода составляет 5 и 0,5 мас. % примеси, соответственно.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проведен на дериватографе фирмы MOM (ГИ СО РАН) и термоаналитической установке, позволяющей снимать кривые нагревания (охлаждения) и фиксировать тепловые эффекты до  $900^{\circ}\text{C}$ . Температуру образца и ее разницу с температурой эталона ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «х.ч.») измеряли простой и дифференциальной Pt-Pt/10%Rh – термопарами, горячие спаи которых помещали соответственно в исследуемое вещество и эталон, а холодные концы термостатировали при  $0^{\circ}\text{C}$ . Нагрев образца (навеска 0,5-0,7 г) и эталона, держателями, которых служили кварцевые и платиновые микротигли объемом  $0,2\text{-}1,0\text{ см}^3$ , осуществляли в печи сопротивления приблизительно в линейном режиме. Образцы нагревали со скоростью 10 град/мин до  $900^{\circ}\text{C}$ . Термические эффекты фиксировали по середине пика на кривой нагревания, а соответствующие температуры определяли с помощью градуировочного графика, построенного по точкам полиморфных превращений и плавления  $\text{KNO}_3$  (18 и  $334^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (249 и  $884^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (583 и  $1069^{\circ}\text{C}$ ). Погрешность определения температур термических эффектов –  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ .

Термолюминесцентный анализ проводился совместно с к.г.-м.н. А.В. Переваловым в ГИ СО РАН. Установка состоит из печи, терморегулятора, самописца и ФЭУ, и регистрирует интенсивность излученного света в зависимости от температуры. Для облучения был использован контрольный стронций-иттриевый бета источник, установленный над образцами, которые располагались на подложке в четырех фиксированных позициях, относительная активность, которых была определена при предварительной калибровке. Облучение проводилось по 30 мин. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировались на сигнал от эталона (ТЛД-580).

В главе 3 изложены результаты изучения фазовых отношений в системах:  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Tl);  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MeB}_3\text{O}_5$ , (Me = Ag, Rb, Cs, Tl), в тройной оксидной системе  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ . Получен термолуминофор с высокой интенсивностью термолюминесценции ( $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ ) и исследованы его термолюминесцентные свойства.

Изучение данных боратных систем помимо научного интереса привлекает исследователей ценными практическими свойствами основных компонентов систем в нелинейной оптике, дозиметрии и др. Например  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{TlB}_3\text{O}_5$  обладают превосходными нелинейно-оптическими свойствами, а  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ , допированные редкоземельными элементами, применяются в качестве дозиметрических термолуминофоров. Изучение систем на основе этих соединений предполагает получение новых двойных боратов с интересными характеристиками.

## Системы триборатов лития и одновалентных металлов

### Система $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-AgB}_3\text{O}_5$

По данным РФА в системе  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-AgB}_3\text{O}_5$  установлено образование двух новых двойных боратов 9:1 и 1:1.\*

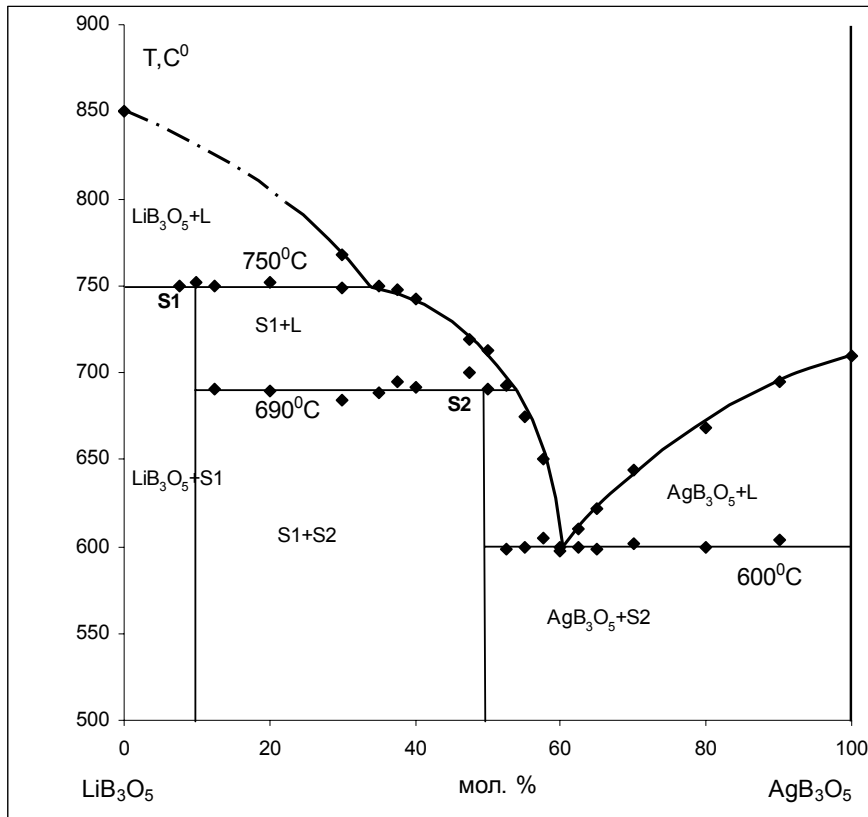


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-AgB}_3\text{O}_5$ ;  
 $\text{S1-Li}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{B}_3\text{O}_5$ ,  $\text{S2-Li}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{B}_3\text{O}_5$

Методами ДТА и РФА построена фазовая диаграмма исследуемой системы (рис. 1). Эвтектика между  $\text{AgB}_3\text{O}_5$  и S2 плавится при  $600^\circ\text{C}$  и содержит 60 мол. % трибората серебра, перитектические реакции протекают при  $690^\circ\text{C}$  и  $750^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что триборат лития плавится инконгруэнтно и система в области, богатой триборатом лития выше  $800^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  становится многокомпонентной и линия ликвидуса в этой области обозначена пунктиром.

### Система $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-RbB}_3\text{O}_5$

Результаты РФА, подтвержденные данными ДТА, показали, что в системе  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-RbB}_3\text{O}_5$  образуются 2 новых двойных бората 9:1 и 1:1.

Построена фазовая диаграмма исследуемой системы (рис. 2). Эвтектика между  $\text{RbB}_3\text{O}_5$  и S2 плавится при  $720^\circ\text{C}$  и содержит 60 мол. % трибората рубидия, вторая эвтектика между S1 и S2 плавится при  $650^\circ\text{C}$  и содержит 17 мол. % соединения  $\text{RbB}_3\text{O}_5$ , перитектическая реакция протекает при  $690^\circ\text{C}$ . S2 плавится конгруэнтно при  $830^\circ\text{C}$ .

### Система $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-TlB}_3\text{O}_5$

Система  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-TlB}_3\text{O}_5$  исследована методами РФА и ДТА, по данным которых установлено образование 2 новых двойных бората 9:1 и 1:1. Построена фазовая диаграмма исследуемой системы. Полученные нами данные о температурах ликвидуса, перитектических и эвтектических горизонталях представлены на рис. 3. Эвтектика между

\* Здесь и далее мольные соотношения исходных компонентов

$TlB_3O_5$  и S2 плавится при  $550^\circ C$  и содержит 90 мол. % трибората таллия, перитектические реакции протекают при  $690^\circ C$  и  $820^\circ C$ .

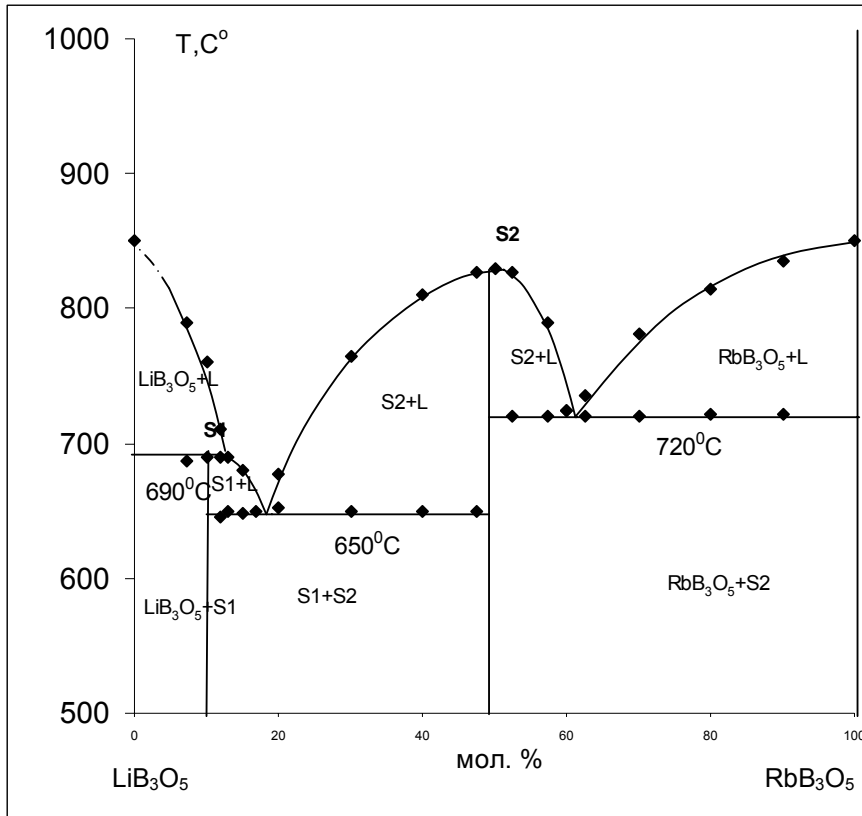


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $LiB_3O_5$ - $RbB_3O_5$ ; S1- $Li_{0,9}Rb_{0,1}B_3O_5$ , S2- $Li_{0,5}Rb_{0,5}B_3O_5$

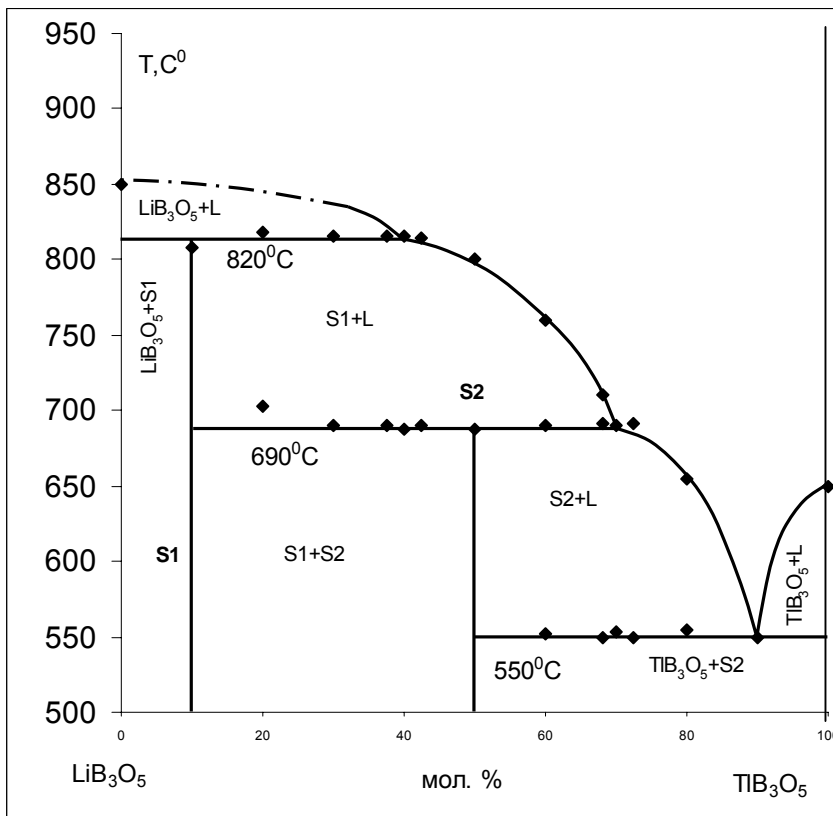


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы  $LiB_3O_5$  -  $TlB_3O_5$  S1- $Li_{0,9}Tl_{0,1}B_3O_5$ , S2- $Li_{0,5}Tl_{0,5}B_3O_5$



### Системы $BaV_2O_4$ - $MeV_3O_5$ ( $Me = Ag, Cs, Rb, Tl$ )

#### Система $BaV_2O_4$ - $AgV_3O_5$

По данным РФА установлено образование одного двойного бората бария, серебра при соотношении 1:4. Фрагменты дифрактограмм равновесных образцов представлены на рис. 4.

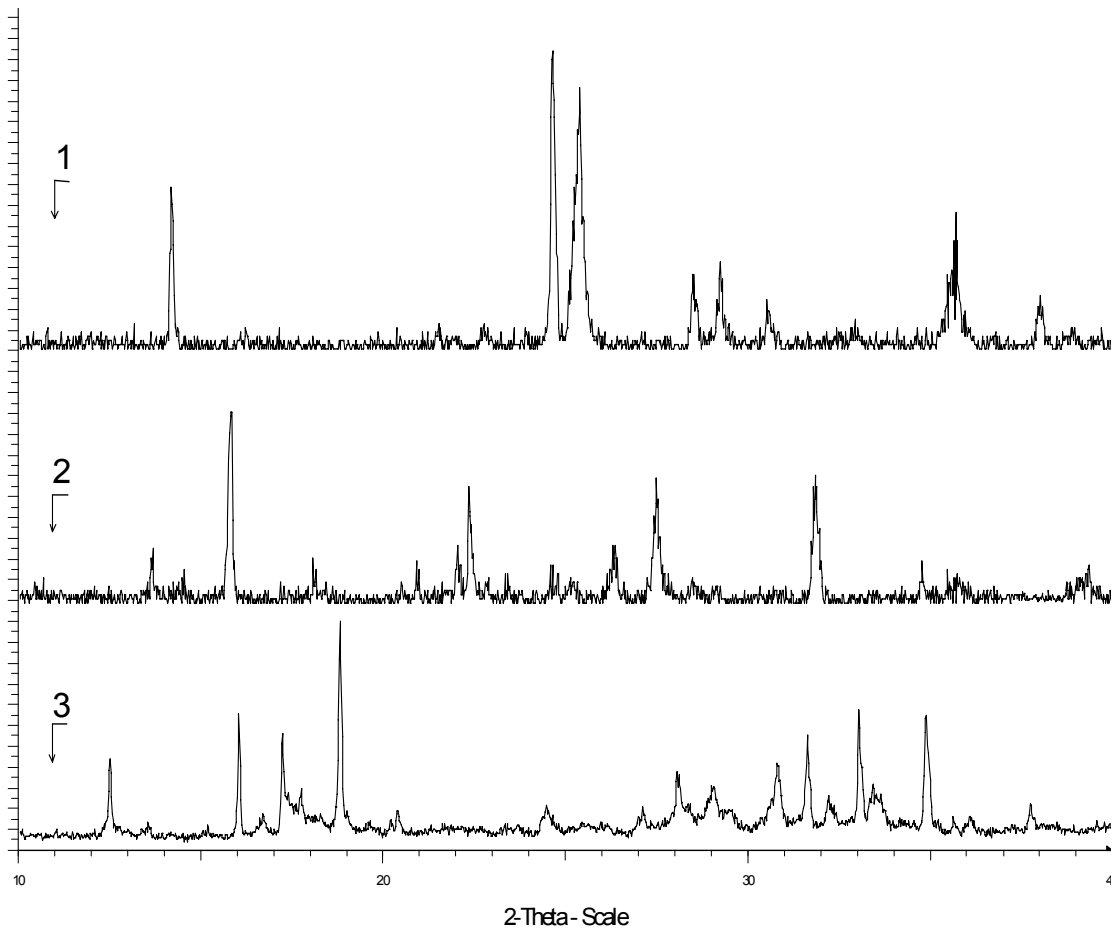


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм боратов: 1 –  $\beta$ - $BaV_2O_4$ , 2 – нового двойного бората  $BaV_2O_4:AgV_3O_5$  (1:4), 3 –  $AgV_3O_5$ .

#### Система $BaV_2O_4$ - $RbV_3O_5$

По данным рентгенофазового анализа образование двойных боратов бария рубидия и твердых растворов не установлено.

#### Система $BaV_2O_4$ - $CsV_3O_5$

Дифрактограммы равновесных образцов представлены на рис. 5. В системе  $BaV_2O_4$ - $CsV_3O_5$  образуются граничные твердые растворы в области богатой боратом бария и триборатом цезия до 15 мол. %. Новых двойных боратов в системе не обнаружено.

#### Система $BaV_2O_4$ - $TlV_3O_5$

Данные рентгенофазового анализа равновесных образцов системы  $BaV_2O_4$ - $TlV_3O_5$  показали образование новых двойных боратов 1:1 и 3:7. Равновесные образцы были изучены методом ДТА по данным, которого построена фазовая диаграмма изученной системы (рис. 6). Эвтектика между S1 и S2 плавится при  $450^\circ C$  и содержит 62,5 мол. % бората бария, перитектические реакции протекают при  $510^\circ C$  и  $715^\circ C$ .

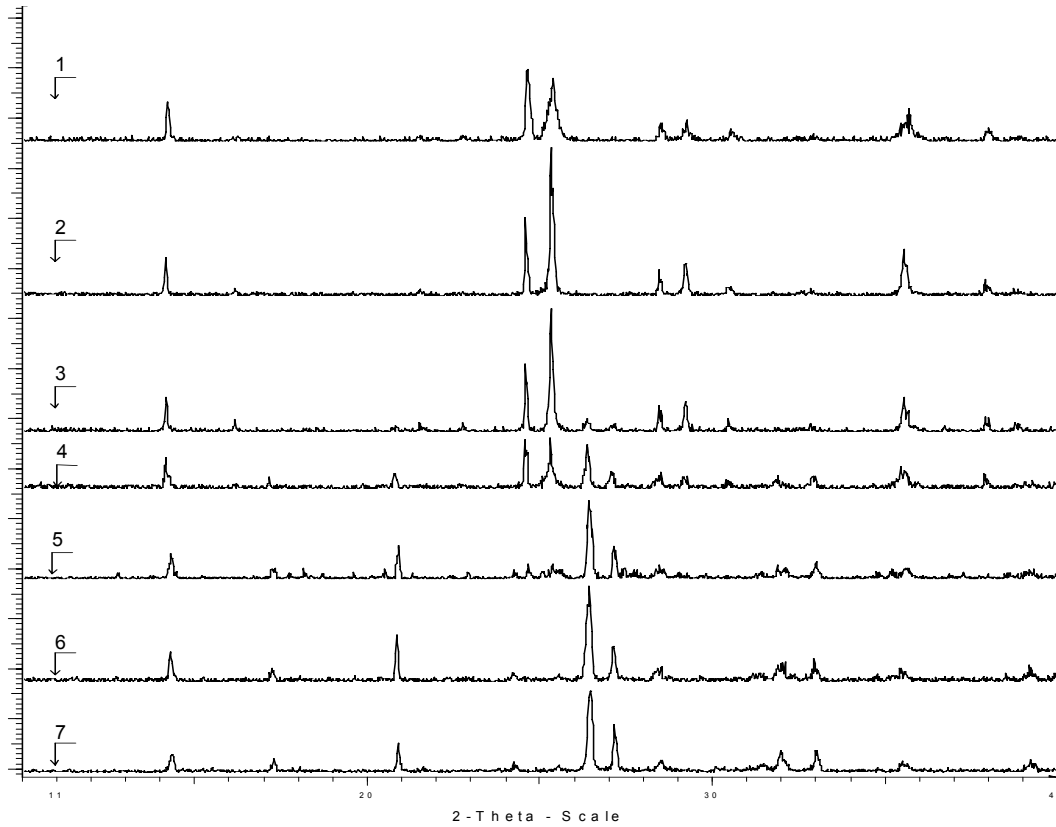


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм равновесных образцов системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{CsB}_3\text{O}_5$ : 1)  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ; 2)  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (15-85 мол. %); 3)  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (18-82 мол. %); 4)  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (50-50 мол. %); 5)  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (82-18 мол. %); 6)  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - $\text{CsB}_3\text{O}_5$  (85-15 мол. %); 7)  $\text{CsB}_3\text{O}_5$

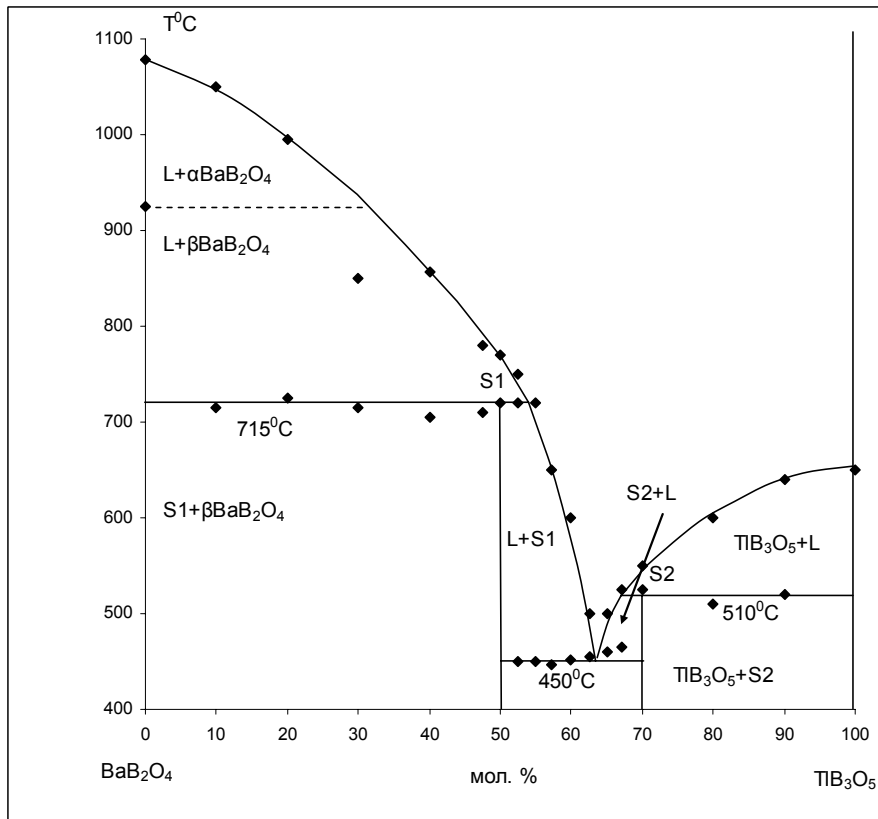


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  -  $\text{TiB}_3\text{O}_5$   
 $\text{S1}$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiB}_3\text{O}_5$  (3:7),  $\text{S2}$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiB}_3\text{O}_5$  (1:1)

### Тройная оксидная система $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$

Методом пересекающихся разрезов изучена тройная оксидная система  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ . Изотермические разрезы фазовых диаграмм систем при  $500-550^\circ\text{C}$  и  $650-700^\circ\text{C}$  представлены на рис. 7, 8.

Изотермическое сечение системы при  $500-550^\circ\text{C}$  характеризуется 16 квазибинарными разрезами, делящими систему на 15 треугольников, и образованием двух тройных фаз:  $S_1 - \text{LiMgBO}_3$  (1:2:1) и  $S_2 - \text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$  (1:1:1). При повышении температуры до  $650^\circ\text{C}$  в системе устойчиво соединение  $\text{LiMgBO}_3$ , и наряду с ним образуется соединение состава  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  ( $S_3$ ), соединение  $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$  (1:1:1) при этих условиях не устойчиво. Новое тройное соединение  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  выявлено в точке, отвечающей составу (2:1:1). Диффрактограммы тройных соединений представлены на рис. 9. Двойные фазы  $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  при  $650^\circ\text{C}$  не принимают участия в равновесии.

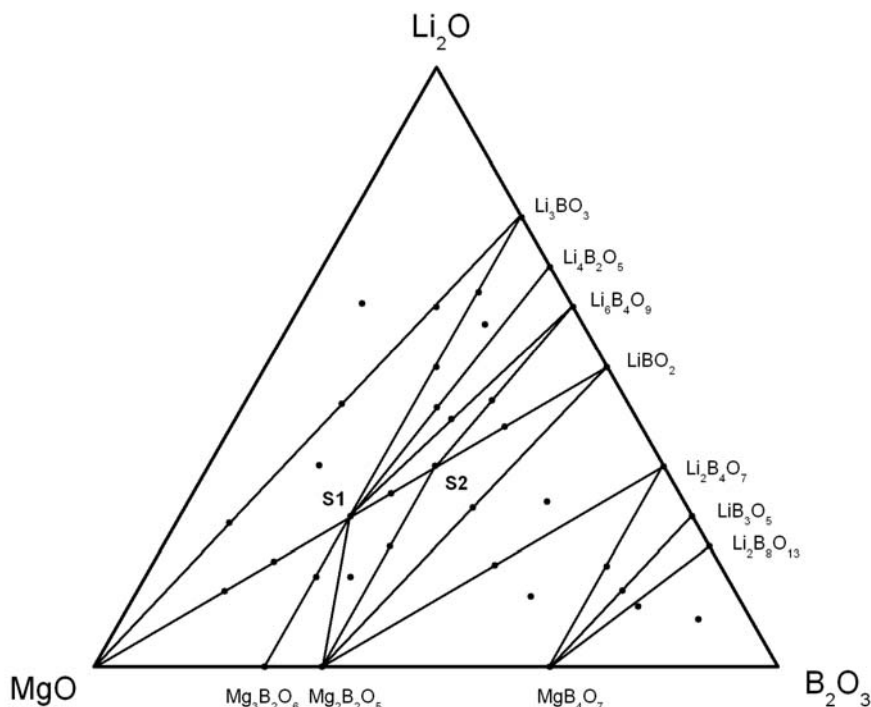


Рис. 7. Изотермическое сечение системы  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$  при  $550^\circ\text{C}$ .  $S_1$  – соединение состава  $\text{LiMgBO}_3$  (1:2:1),  $S_2$  - соединение состава  $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$  (1:1:1).\*

Изотермическое сечение системы  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$  при  $650^\circ\text{C}$  разбивается 14 квазибинарными разрезами на 13 треугольников сосуществующих фаз. По данным ДТА соединение  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  существует при температуре  $650^\circ\text{C}$  и выше, плавится конгруэнтно.

Изучены фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$  в субсолидусной области, построены изотермические сечения при  $500^\circ-550^\circ\text{C}$  и  $650^\circ-700^\circ\text{C}$ .

\* Здесь и далее точками обозначены составы исследованных образцов

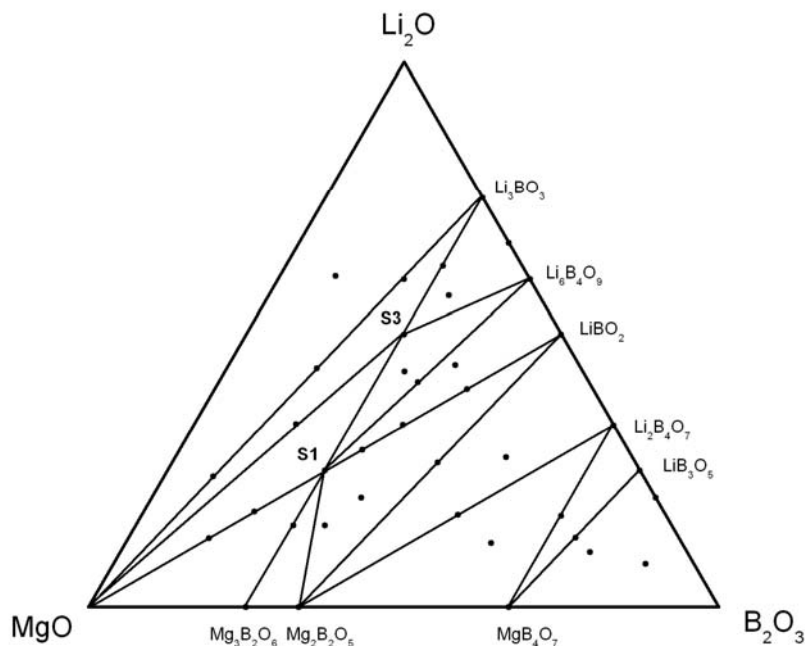


Рис. 8. Изотермическое сечение системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при  $650^\circ\text{C}$ .  $S_1$  – соединение состава  $\text{LiMgBO}_3$  (1:2:1),  $S_3$  - соединение состава  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  (2:1:1).

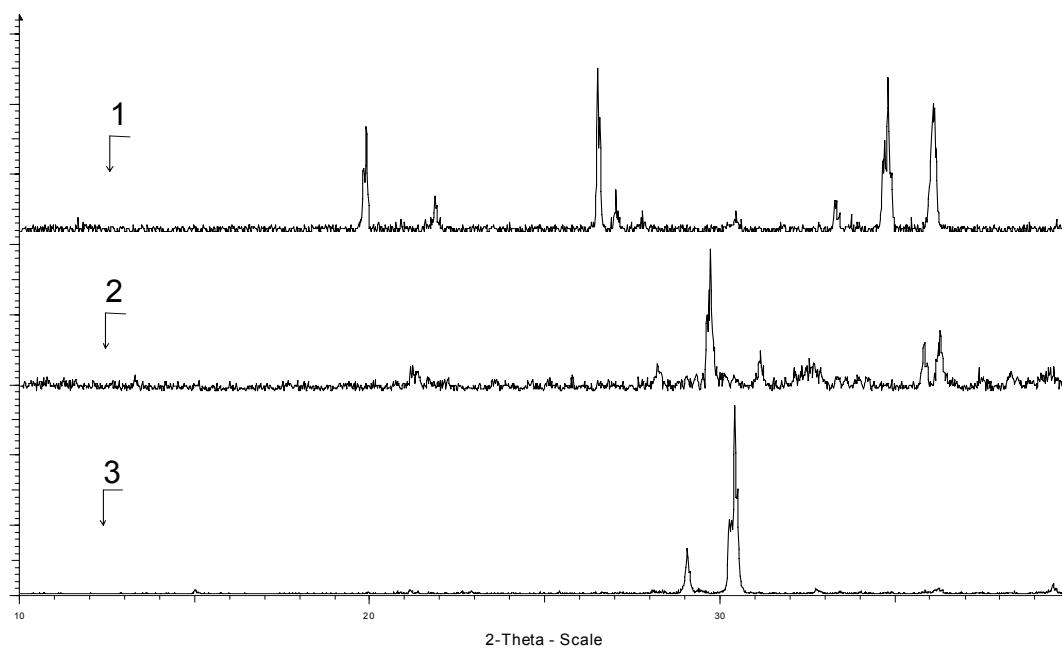


Рис. 9. Фрагменты дифрактограмм двойных боратов: 1)  $\text{LiMgBO}_3$  (1:2:1), 2)  $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$  (1:1:1), 3)  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  (2:1:1).

### Термолюминофор на основе бората магния ( $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ ).

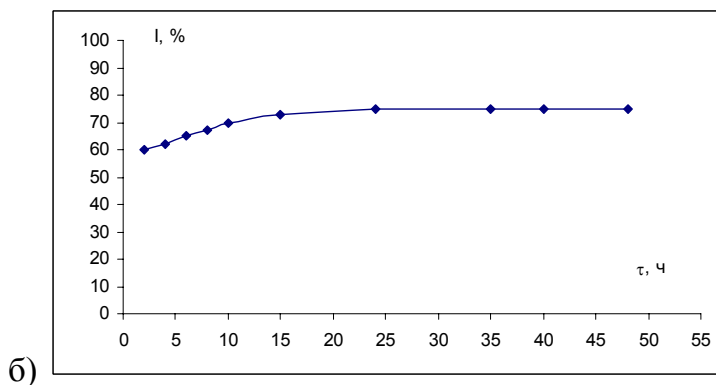
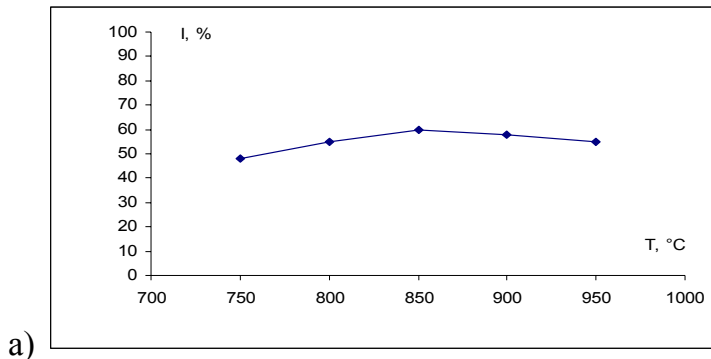
Изучение интенсивности термолюминесценции в зависимости от температуры синтеза проводили на образцах с содержанием активатора (Dy) 0,5 мас. %. Температуру синтеза изменяли от  $750^\circ\text{C}$  до  $900^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ , выбор температурного интервала обоснован тем, при температурах ниже  $750^\circ\text{C}$   $\text{MgB}_4\text{O}_7$  не образуется, а выше  $900^\circ\text{C}$  велика вероятность разложения  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  в твердой фазе, результаты опытов

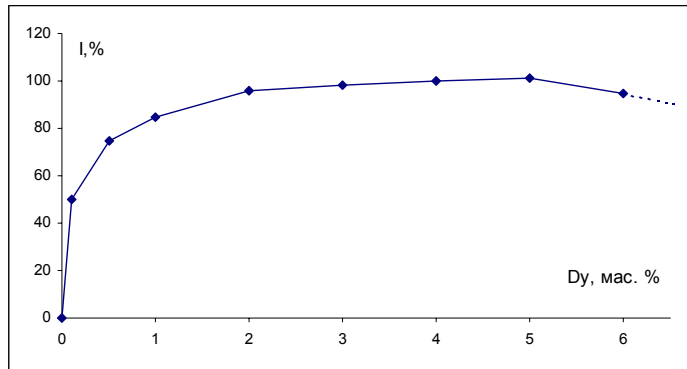
представлены на рис. 10а. Максимальная интенсивность термолюминесценции наблюдается при 850°C.

Изучение интенсивности термолюминесценции от времени синтеза проводилось на образцах с содержанием активатора (Dy) 0,5 мас. % и температурой синтеза 850°C, временной диапазон варьировали от 2 ч. до 2 суток. Результаты опытов представлены на рис. 10б. Максимальная интенсивность термолюминесценции наблюдается при 24 - 48 ч.

Изучение интенсивности термолюминесценции от количества активатора (Dy) проводилось на образцах со временем и температурой синтеза 24 ч и 850°C. Результаты опытов представлены на рис. 10в. Борат магния, не активированный диспрозием, термолюминесценцией не обладает. Относительная ошибка интенсивности термолюминесценции во всех проведенных экспериментах составила не более 3%.

Исследована зависимость интенсивности термолюминесценции от концентрации второго допирующего элемента (лития, натрия, бора). На рис. 11а представлены результаты данного эксперимента, максимальной интенсивностью термолюминесценции обладал образец с концентрацией лития 0,5 мас. %. Добавление ионов натрия также несколько увеличивает термолюминесценцию тетрабората магния, но не дает стабильной термолюминесценции (рис. 11б). Проводились опыты с избытком оксида бора, которые показали, что увеличение термолюминесценции наблюдается при 0,2-1,2 мас. % (рис. 11в). Ионы лития и натрия как ко-допирующие элементы увеличивают термолюминесценцию бората магния по сравнению с нелегированным боратом.





в)

Рис. 10. Зависимость интенсивности термолюминесценции  $MgB_4O_7$ :

а) от температуры синтеза (содержание Dy - 0,5 мас. %; время синтеза – 2 ч).

б) от времени синтеза (содержание Dy - 0,5 мас. %; температура синтеза – 850°C).

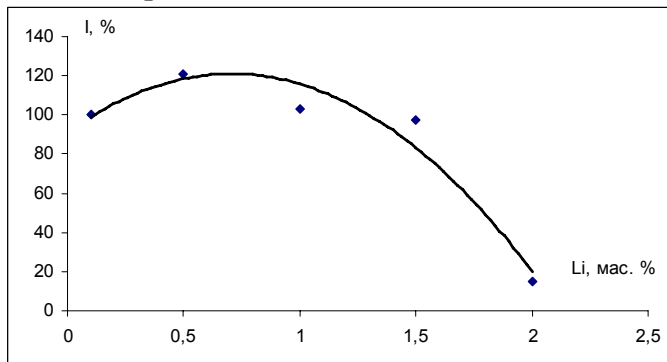
в) от количества активатора диспрозия (температура синтеза – 850°C; время синтеза – 24 ч)

Проведен ряд экспериментов по влиянию режима нагрева и охлаждения на интенсивность термолюминесценции.

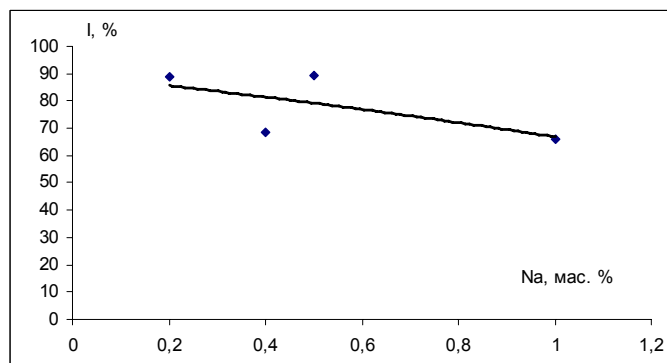
Режимы отжига образца  $MgB_4O_7:Dy$ :

- быстрый нагрев – быстрое охлаждение
- медленный нагрев – быстрое охлаждение
- быстрый нагрев – медленное охлаждение
- медленный нагрев – медленное охлаждение

Результаты представлены на рис. 12. Установлено, что режим отжига влияет на интенсивность термолюминесценции.



а)



б)

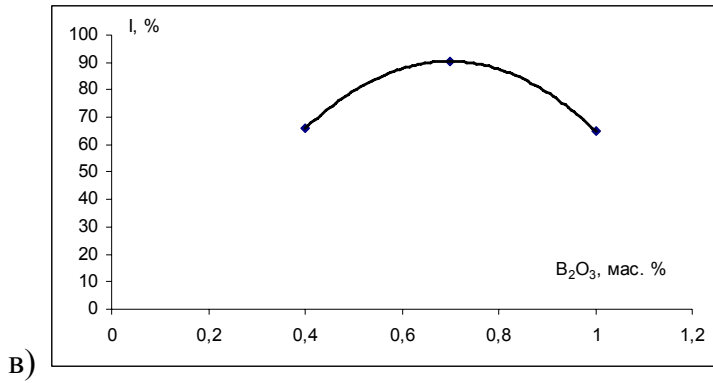


Рис. 11. Интенсивность термолюминесценции в зависимости от концентрации второго допирующего агента: а)-Li; б)-Na; в)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

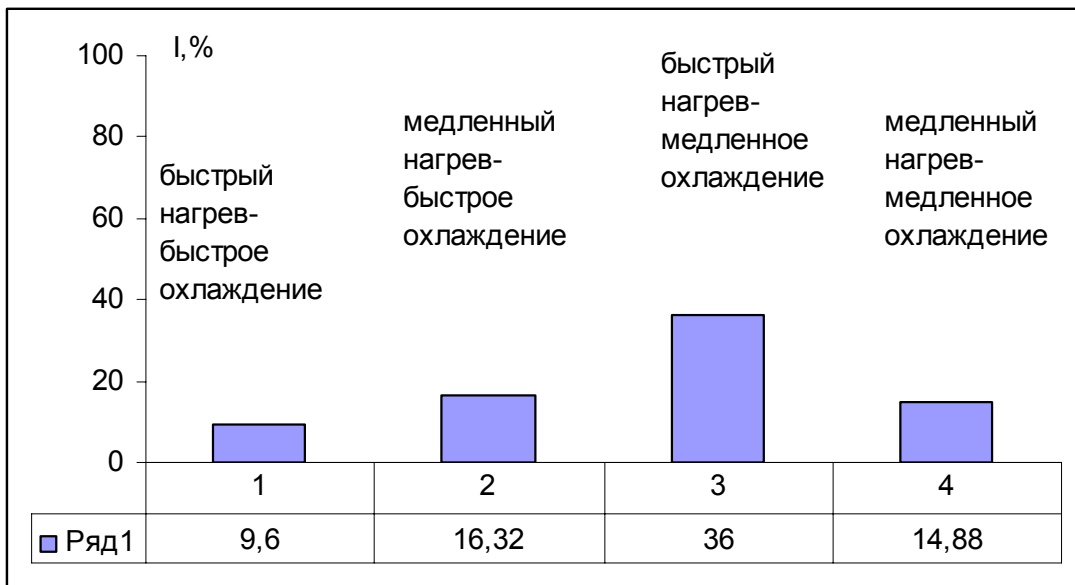


Рис. 12. Зависимость интенсивности термолюминесценции от скорости нагрева и охлаждения

Определены кинетические параметры термолюминесценции MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy методом различных скоростей нагрева. Положение температуры T<sub>m</sub> максимума зависит от скорости нагрева, т.е. с увеличением скорости нагрева, максимум смещается в сторону высоких температур, при этом интенсивность ТЛ пика растет. Для скоростей нагрева 44,6°С/сек, 5,8°С/сек, 2,87°С/сек, 0,7°С/сек максимумы ТЛ пиков имеют температуры 406°С, 316°С, 266°С, 103°С, соответственно (рис. 13).

По формуле (1) [1] определены энергия активации ловушек и частотный фактор E=0,8÷0,9 эВ; s=7,1\*10<sup>6</sup> с<sup>-1</sup>.

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{a_0}{q} e^{-\frac{E}{kT_m}} \quad (1)$$

где E – энергия активации, a<sub>0</sub> – частотный фактор, k – константа Больцмана, T<sub>m</sub> – температура ТЛ пика, q – скорость нагрева. Изучены дозиметрические характеристики MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy: 1) форма кривой термического высвечивания, 2) термолюминесцентная чувствительность, 3) воспроизводимость, 4) фединг.

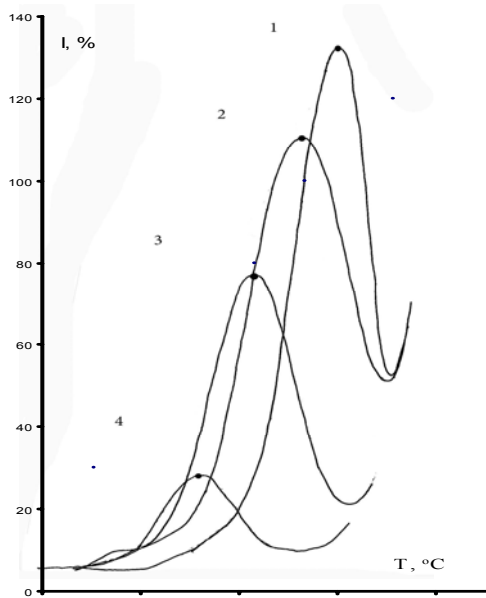


Рис. 13. Кривые термолуминесценции при различных скоростях нагрева: 1)  $q=44,6^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ ,  $T_m=406^{\circ}\text{C}$ ; 2)  $q=5,8^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ ,  $T_m=316^{\circ}\text{C}$ ; 3)  $q=2,87^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ ,  $T_m=266^{\circ}\text{C}$ , 4)  $q=0,7^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ ,  $T_m=103^{\circ}\text{C}$

Одна из главных преимуществ  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  – простая кривая термического высвечивания, состоящая из одного, хорошо разрешенного термолуминесцентного пика при  $316^{\circ}\text{C}$  (рис. 14а). В данном исследовании термолуминесцентная чувствительность выражена как площадь кривой высвечивания на единицу массы дозиметра и на единицу дозы  $\beta$ -лучей ( $\text{ТЛ}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{Грэй}^{-1}$ ). Термолуминесцентные данные сравнивались со значениями термолуминесцентной чувствительности ТЛД-580 и ДТГ-4 (рис. 14б). Чтобы оценить воспроизводимость измерений дозы ионизирующего излучения  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ , ряд повторных облучений и высвечиваний выполнен при дозе радиации  $7,5$  мГрэй. Результаты показали, что дозиметры могут измерить  $\beta$ -дозы с относительной ошибкой не более 3%, для 10 последовательных измерений. Для определения фединга (спад термолуминесцентных показаний во времени)  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  ТЛ материалы были отожжены и облучены дозой  $7,5$  мГрэй. Образцы  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  хранились в темноте при комнатной температуре, с промежутками времени от 1 дня до 1 месяца. Установлен фединг  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  приблизительно 5% при хранении образцов в течение месяца, в темном месте, при температуре окружающей среды  $25\pm 27^{\circ}\text{C}$ .

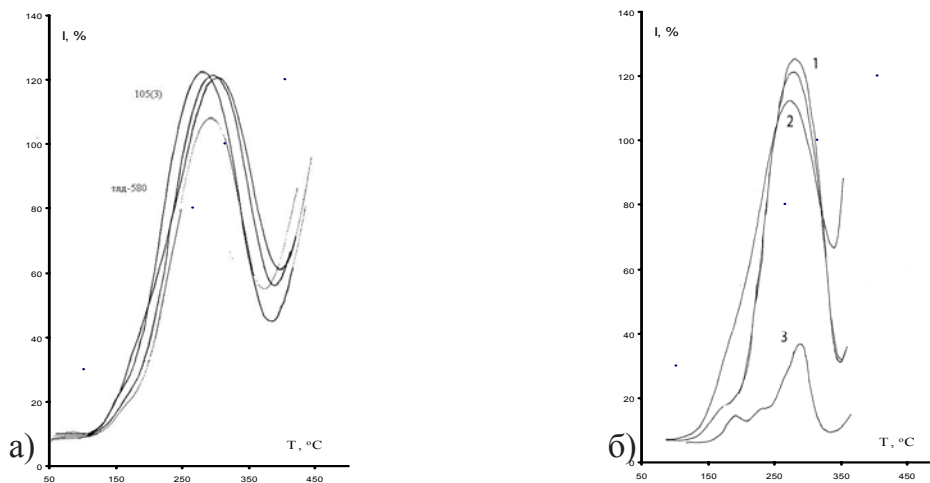


Рис. 14. а) форма кривой термического высвечивания  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ ; б) 1 – образцы, полученные нами, 2 – дозиметр ТЛД-580, 3 – дозиметр ДТГ-4.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Изучено взаимодействие, построены фазовые диаграммы систем:
  - $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Tl);
  - $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MeB}_3\text{O}_5$ , (Me = Ag, Rb, Cs, Tl);
- Установлены субсолидусное строение и характерные особенности тройной оксидной системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$
- Определены термические характеристики 10 новых двойных боратов ( $\text{Li}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{B}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{B}_3\text{O}_5$  Me = Ag, Rb, Tl;  $\text{BaAgB}_{14}\text{O}_{24}$ ,  $\text{BaTlB}_5\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_3\text{Tl}_7\text{B}_{27}\text{O}_{47}$ ,  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$ ) и разработаны оптимальные их условия твердофазного синтеза
- Разработана методика получения термоллюминофора  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  с интенсивностью люминесценции, превышающей эталон
- Показана зависимость интенсивности термоллюминесценции от температуры и времени отжига, концентрации основного (Dy) и вторых (Li, Na,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) допирующих агентов; установлены оптимальные условия для получения высокочувствительного термоллюминофора ( $T=850^\circ\text{C}$ ,  $\tau=24$  часа, C (Dy)=5 мас. %, C (Li)=0,5 мас. %)
- Определена энергия активации и частотный фактор ловушек термоллюминесценции  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  ( $E=0,8\div 0,9$  эВ;  $s=7,1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ )
- Изучены термоллюминесцентные характеристики  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  (форма кривой термического высвечивания, термоллюминесцентная чувствительность, воспроизводимость, фединг)

### Список цитируемой литературы

[1] Франк М., Штольц В. Твердотельная дозиметрия ионизирующего излучения. М., Атомиздат, 1973, 248 с.

#### Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Базарова Ж.Г., Непомнящих А.И., Козлов А.А., Богдан-Курило В.Д., Базаров Б.Г., Субанаков А.К., Курбатов Р.В. Фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$  // Журн. неорган. химии: - 2007. –Т. 52. №12. - С. 2088-2090.
2. Субанаков А.К., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CsB}_3\text{O}_5$  // Вестник БГУ. Сер. 1: Химия.- Вып.2. – Улан-Удэ: БГУ, 2005. С.42-48.
3. Субанаков А.К., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaB}_3\text{O}_5$  // Вестник БГУ. Сер. 1: Химия.- Вып.2. – Улан-Удэ: БГУ, 2005. С.48-52.
4. Асеев Д.Г., Дубенцов А.В., Базаров Б.Г., Субанаков А.К. Фазовые равновесия в системе  $\text{LiB}_3\text{O}_5 - \text{AgB}_3\text{O}_5$  // Сборник материалов конференций ВСГТУ. 2003. №3. С. 84-88.
5. Базаров Б.Г., Субанаков А.К., Асеев Д.Г. Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me=Rb, Tl, Ag), ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 - \text{MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Li, Na, Tl) // Вестник ВСГТУ. 2005. №2. С.37-45.
6. Субанаков А.К., Базаров Б.Г., Асеев Д.Г., Базарова Ж.Г.. Фазообразование в системах  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me=Rb, Tl, Ag) // Ученые записки Монгольского Гос. Университета. 2005. №6. С. 384-390.
7. Субанаков А.К., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Субсолидусное строение систем ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4 - \text{MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Li, Na, Tl) // Ученые записки Монгольского Гос.

Университета. 2005. №6. С. 390-395.

8. Базаров Б.Г., Субанак А.К., Хамаганова Т.Ф. Фазообразование в системах  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  -  $\text{MeV}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl}$ ) // Материалы конференции «Научный и инновационный потенциал Байкальского региона». 2005. №6. С. 190-193.

9. Субанак А.К., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазовые равновесия в системах  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{MeV}_3\text{O}_5$ , где  $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}$  // Материалы международной конференции Keys issues in Chemistry and Environmental problems.– Улан-Батор, 2006, С. 71-73.

10. Б.Г. Базаров, Д.Г. Асеев, Н.А. Пыльнева, Р.Ф. Клевцова, А.М. Юркин, А.В. Дубенцов, А.К. Субанак, Ж.Г. Базарова. Нелинейно-оптический двойной борат лития цезия и его аналоги, твердофазный синтез и раствор-расплавная кристаллизация // Материалы международной конференции Keys issues in Chemistry and Environmental problems.– Улан-Батор, 2006. С. 154-156.

11. Субанак А.К., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Фазообразование в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{NaV}_3\text{O}_5$  // Материалы Международного симпозиума «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (III Самсоновские чтения) – Хабаровск, 2006. С. 351-353.

12. Субанак А.К., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Взаимодействия в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{TlV}_3\text{O}_5$  // Материалы Международного симпозиума «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (III Самсоновские чтения) – Хабаровск, 2006. С. 353-355.

13. Субанак А.К., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Диаграммы плавкости систем  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{MeV}_3\text{O}_5$ , где  $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}$  // Тезисы докладов Шестого семинара СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» - Екатеринбург. 2006. С. 24.

14. Субанак А.К., Базаров Б.Г., Непомнящих А.И., Рогалев Б.И., Козлов А.А., Богдан-Курило В.Д., Базарова Ж.Г., Курбатов Р.В. Система  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ - $\text{V}_2\text{O}_3$  // Материалы всероссийских научных чтений с международным участием посвященных 75-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева - Улан-Удэ, 2007. С. 124-125.

15. Субанак А.К., Асеев Д.Г., Базаров Б.Г. Фазовые равновесия в системах  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ - $\text{MeV}_3\text{O}_5$  (где  $\text{Me}=\text{Ag}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) // Материалы докладов IV школы семинара молодых ученых России «Проблемы устойчиво развития региона» - Улан-Удэ, 2007. С. 184-185.

16. А. К. Субанак, Б. Г. Базаров, Н. А. Пыльнева Р.Ф. Клевцова, Л.А. Глинская, Л.Л., Л.Л. Пыльнева, Ж. Г. Базарова Фазовые равновесия в системах  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ - $\text{MeV}_3\text{O}_5$  (где  $\text{Me}=\text{Ag}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) синтез и кристаллоструктурное исследование рубидий литиевого бората  $\text{RbLiV}_6\text{O}_{10} \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Самара, 2007. С. 154-155.

17. Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Намсараева Т.В., Субанак А.К., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. Поликатионные молибдаты и бораты щелочных и щелочно-земельных металлов – новая группа сложных оксидных соединений с полифункциональными свойствами // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 2007 – Т. 2, – С. 105.

18. Ж.Г.Базарова, А.И.Непомнящих, А.А.Козлов, В.Д. Богдан-Курило, Б.И.Рогалев, Б.Г.Базаров, А.К.Субанак «Термолюминесцентные свойства бората магния активированного диспрозием ( $\text{MgV}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ )» // Вестник БГУ, 2007. С. 3-5.

*Автор выражает искреннюю благодарность за всестороннюю помощь и поддержку научному руководителю к.ф.-м.н., с.н.с. Б.Г. Базарову и д.х.н., проф. Ж.Г. Базаровой; сотрудникам лаборатории оксидных систем БИП СО РАН и старшему научному сотруднику ГИ СО РАН к.г.-м.н. А.В. Перевалову*