

*На правах рукописи*

**Субанаков Алексей Карпович**

**ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И СВОЙСТВА ФАЗ  
В СИСТЕМАХ:  $\text{LiV}_3\text{O}_5 - \text{MeV}_3\text{O}_5$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MeV}_3\text{O}_5$ ,  
 $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Rb}, \text{Ag}, \text{Tl}$ )**

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**

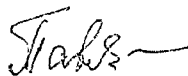
Ведущая организация: Отдел физических проблем БНЦ СО РАН

Защита диссертации состоится «24» июня 2008 г в 13<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 «22» мая 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 -  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Позже были получены монокристаллы трибората лития -  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  и двойного бората лития-цезия -  $\text{LiCsV}_6\text{O}_{10}$ . 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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  из-за конкурирующей высокотемпературной фазы  $\alpha$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , для  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  нужен низкотемпературный, низковязкий, инертный растворитель, т.к.  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  плавится с разложением, поэтому постоянно ведутся работы по расширению числа нелинейно-оптических материалов. В связи с этим интерес исследователей представляет изучение двойных систем  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  ( $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ) -  $\text{MeV}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Ag, Rb, Cs, Tl}$ ). Было показано, что двойной борат лития-цезия ( $\text{LiCsV}_6\text{O}_{10}$ ) в системе  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  -  $\text{CsV}_3\text{O}_5$  обладает хорошими нелинейно-оптическими характеристиками, к тому же, трибораты тяжелых одновалентных металлов имеют нецентросимметричную орторомбическую сингонию и пр. гр.  $\text{P}2_12_12_1$ .

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

5/5

(пленка) должна быть близка толщине «базальтового» слоя кожи 2) в связи с этим «наполнитель» (термолюминофор) должен иметь высокую термолюминесцентную (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 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Dy[Ho,Tb]( $Z_{\text{eff}}=7,3$ ),  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  Dy[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 термолюминесцентных материалов

**Целью работы** является

• исследование фазовых отношений и установление закономерности взаимодействия в борсодержащих оксидных системах.

- ✓  $\text{LiB}_3\text{O}_5\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Tl),
- ✓  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MeB}_3\text{O}_5$  (Me = Ag, Rb, Cs, Tl),
- ✓  $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$

• изучение термических и термолюминесцентных 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 ( $\text{Li}_{1,5}\text{Me}_{0,5}\text{B}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_{1,9}\text{Me}_{0,1}\text{B}_3\text{O}_5$ , 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  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  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 термолитоминофора 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, ВСГТУ (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.-кор. 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  $\text{LiB}_3\text{O}_5 - \text{MeB}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ),  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MeB}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Ag}, \text{Rb}$ ,

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  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ , позволяющие обнаружить новое соединение состава  $\text{Li}_4\text{MgV}_2\text{O}_6$  (2 1 1)

• Методика получения тканезквивалентного 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 сложноксидных, высокомолекулярных соединений и материалов на их основе» 2001-2003 гг. (ГР 01 200 11 3788), «Получение, структура и свойства сложноксидных 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 В» 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 110 страницах, включает 45 рисунков и 18 таблиц, список цитируемой литературы из 119 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  $B_2O_3$ - $Me_2O$  ( $Me = Li - Cs, Tl, Ag$ ),  $B_2O_3$ - $AO$  ( $A = Ba, Mg$ ), 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 термолюминесцентным свойствам боратов Приведенный в обзоре материал характеризует актуальность задач, направленных на поиск материалов с полифункциональными свойствами нелинейно-оптическими, термолюминесцентными 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  $B_2O_3$  ("оч"),  $MgO$  ("хч"),  $BaCO_3$  ("чда"),  $Me_2CO_3$  ( $Me = Li, Rb, Cs$ ) ("оч"),  $AgNO_3$  ("чда"),  $Tl_2O_3$  ("чда") Синтез исходных боратов  $\beta$ - $BaB_2O_4$ ,  $MeB_3O_5$  ( $Me = Li, Ag, Rb, Cs, Tl$ ) 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  $\pm 30^\circ C$  и  $\pm 5^\circ C$ , соответственно Температуру отжига подбирали экспериментально в интервале 350-650°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-гермического (ДТА) анализов по данным, которых построены фазовые диаграммы

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на порошковых дифрактометрах ДРОН-УМ1 ( $CuK_\alpha$ -излучение, никелевый фильтр), D8 Advance фирмы Bruker AXS ( $CuK_\alpha$ -излучение, графитовый монокроматор) 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 МОМ (ГИ СО РАН) и термоаналитической установке, позволяющей снимать кривые нагревания (охлаждения) и фиксировать тепловые эффекты до 900°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°C. Нагрев образца (навеска 0,5-0,7 г) и эталона, держателями, которых служили кварцевые и платиновые микротигли объемом 0,2-1,0 см<sup>3</sup>, осуществляли в печи сопротивления приблизительно в линейном режиме. Образцы нагревали со скоростью 10 град/мин до 900°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°C),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (249 и 884°C),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (583 и 1069°C) Погрешность определения температур термических эффектов –  $\pm 10^\circ\text{C}$

Термолюминесцентный анализ проводился совместно с к г - м н А В Перваловым 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 по сигналу 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 термолюминофор с высокой интенсивностью термолюминесценции ( $\text{MgB}_4\text{O}_7$  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 пре-



восходными нелинейно-оптическими свойствами, а  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{MgB}_2\text{O}_7$ , допированные редкоземельными элементами, применяются в качестве дозиметрических термолюминофоров. 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 и 1.1\*.

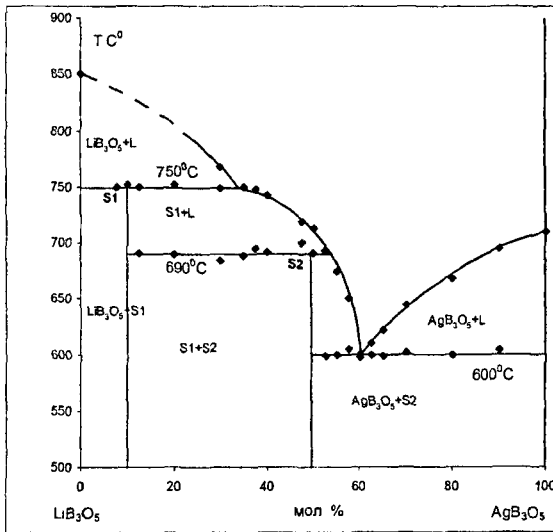


Рис 1 Фазовая диаграмма системы  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ - $\text{AgB}_3\text{O}_5$ ,  
 $\text{S1-Li}_{10}\text{Ag}_{10}\text{B}_{30}\text{O}_{50}$ ,  $\text{S2-Li}_5\text{Ag}_5\text{B}_{15}\text{O}_{25}$

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

Следует отметить, что триборат лития плавится инконгруэнтно и

\* Здесь и далее мольные соотношения исходных компонентов

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 I и 1 I

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 боратов 9 I и 1 I Построена фазовая диаграмма исследуемой системы Полученные нами данные о температурах ликвидуса, перитектических и эвтектических горизонталях представлены на рис 3 Эвтектика между  $\text{TlB}_3\text{O}_5$  и S2 плавится при  $550^{\circ}\text{C}$  и содержит 90 мол % трибората таллия, перитектические реакции протекают при  $690^{\circ}\text{C}$  и  $820^{\circ}\text{C}$

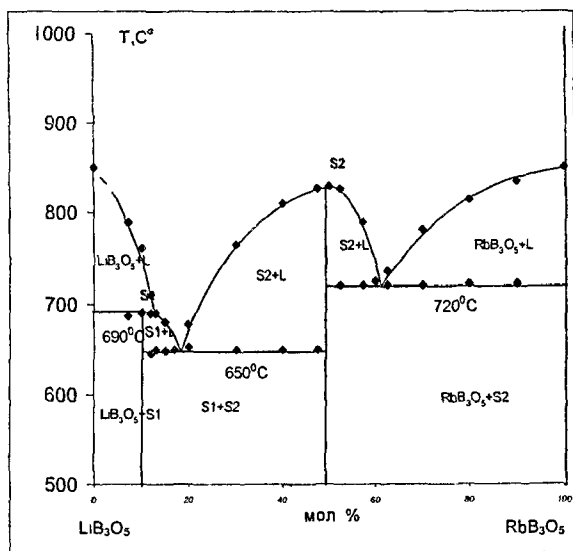


Рис 2 Фазовая диаграмма системы  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ - $\text{RbB}_3\text{O}_5$ ,  
 S1- $\text{Li}_{10}\text{Rb}_0\text{B}_3\text{O}_5$ , S2- $\text{Li}_{10}\text{Rb}_0\text{B}_3\text{O}_5$

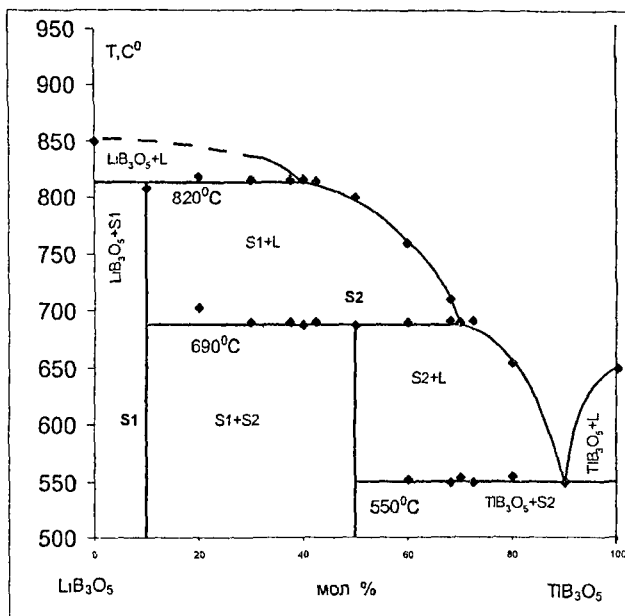


Рис 3 Фазовая диаграмма системы  $\text{LiB}_3\text{O}_5 - \text{TiB}_3\text{O}_5$   
 $\text{S1-Li}_{10}\text{Ti}_{11}\text{B}_3\text{O}_{15}$ ,  $\text{S2-Li}_{15}\text{Ti}_{10}\text{B}_3\text{O}_{15}$

### Системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MeB}_3\text{O}_5$ (Me = Ag, Cs, Rb, Tl)

#### Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-AgB}_3\text{O}_5$

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

#### Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-RbB}_3\text{O}_5$

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

#### Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CsB}_3\text{O}_5$

Дифрактограммы равновесных образцов представлены на рис. 5. В системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CsB}_3\text{O}_5$  образуются граничные твердые растворы в области богатой боратом бария и триборатом цезия до 15 мол. %. Новых двойных боратов в системе не обнаружено.

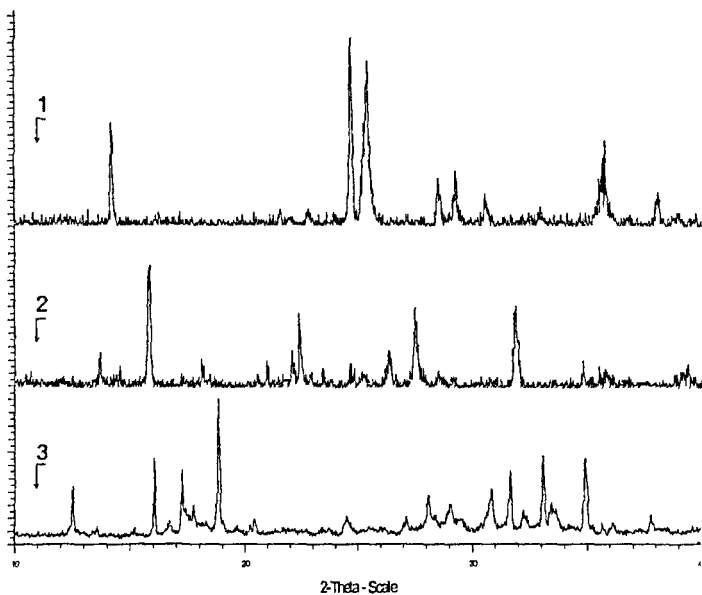


Рис 4 Фрагменты дифрактограмм боратов 1 –  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ,  
2 – нового двойного бората  $\text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ag}_3\text{V}_2\text{O}_7$  (1 4), 3 –  $\text{Ag}_3\text{V}_2\text{O}_7$

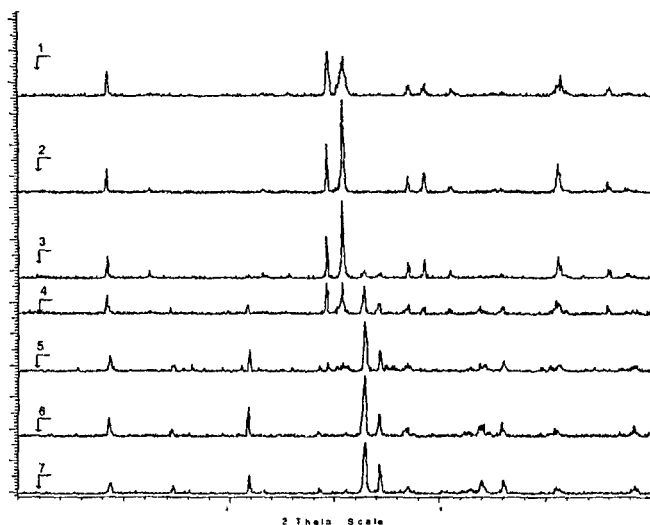


Рис 5 Фрагменты дифрактограмм равновесных образцов системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$   
1)  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 2)  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$  (15-85 мол %), 3)  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$  (18-82 мол %)  
4)  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$  (50-50 мол %), 5)  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$  (82-18 мол %), 6)  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ -  
 $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$  (85-15 мол %), 7)  $\text{Cs}_3\text{V}_2\text{O}_7$

Система  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-TiV}_3\text{O}_5$

Данные рентгенофазового анализа равновесных образцов системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-TiV}_3\text{O}_5$  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  $450^\circ\text{C}$  и содержит 62,5 мол. % бората бария, перитектические реакции протекают при  $510^\circ\text{C}$  и  $715^\circ\text{C}$

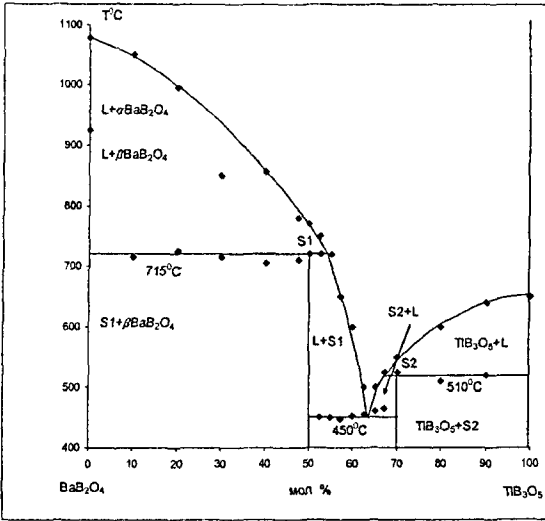


Рис 6 Фазовая диаграмма системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{TiV}_3\text{O}_5$   
 $\text{S1-BaV}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiV}_3\text{O}_5$  (3 7),  $\text{S2-BaV}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiV}_3\text{O}_5$  (1 1)

**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  $500\text{-}550^\circ\text{C}$  и  $650\text{-}700^\circ\text{C}$  представлены на рис 7, 8

Изотермическое сечение системы при  $500\text{-}550^\circ\text{C}$  характеризуется 16 квазибинарными разрезами, делящими систему на 15 треугольников, и образованием двух тройных фаз:  $\text{S}_1 - \text{LiMgBO}_3$  (1 2 1) и  $\text{S}_2 - \text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$  (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  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  ( $S_1$ ), 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). Дифрактограммы 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.

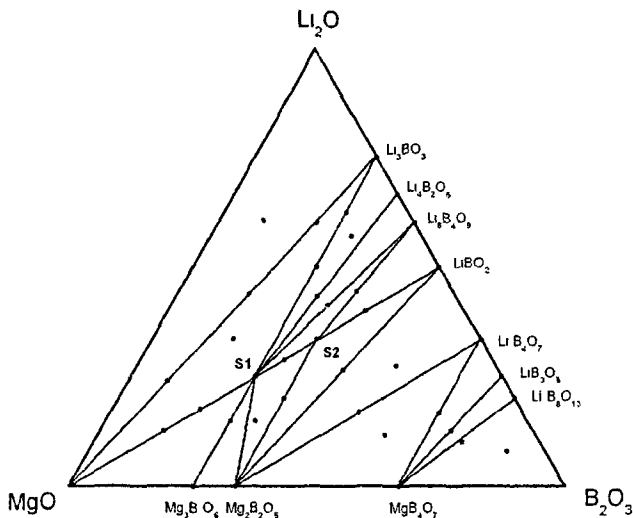


Рис 7 Изотермическое сечение системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при  $550^\circ\text{C}$ .  $S_1$  – соединение состава  $\text{LiMgBO}_3$  (1 2 1),  $S_2$  – соединение состава  $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$  (1 1 1).

Изотермическое сечение системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  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  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  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.

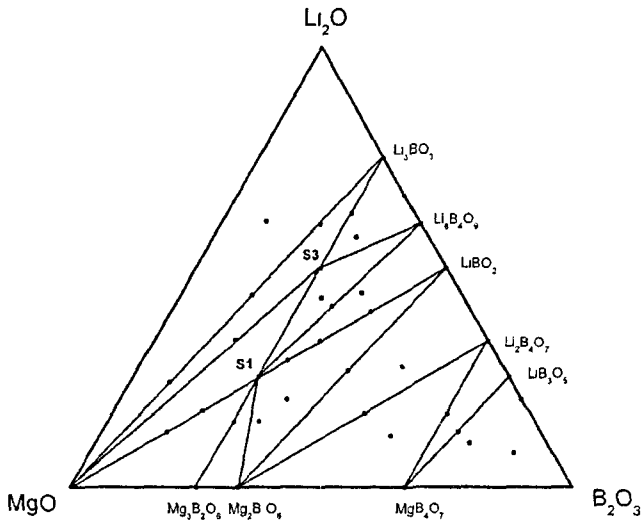


Рис 8 Изотермическое сечение системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$  при  $650^\circ\text{C}$   $S_1$  – соединение состава  $\text{LiMgVO}_3$  (1 2 1),  $S_3$  - соединение состава  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  (2 1 1)

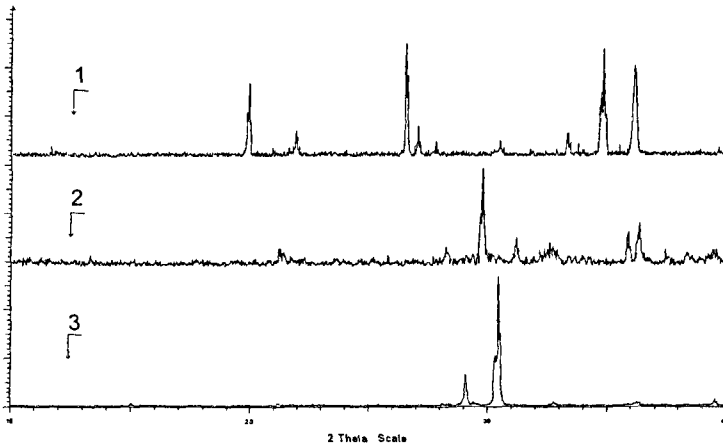


Рис 9 Фрагменты дифрактограмм двойных боратов 1)  $\text{LiMgVO}_3$  (1 2 1), 2)  $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$  (1 1 1), 3)  $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$  (2 1 1)

### Термолюминофор на основе бората магния ( $MgB_4O_7:Dy$ ).

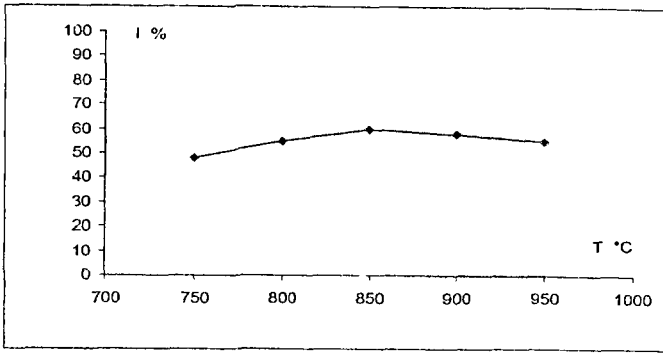
Изучение интенсивности термолюминесценции в зависимости от температуры синтеза проводили на образцах с содержанием активатора (Dy) 0,5 мас % Температуру синтеза изменяли от 750°C до 900°C с шагом 50°C, выбор температурного интервала обоснован тем, что при температуре ниже 750°C  $MgB_4O_7$  не образуется, а выше 900°C велика вероятность разложения  $MgB_4O_7$  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

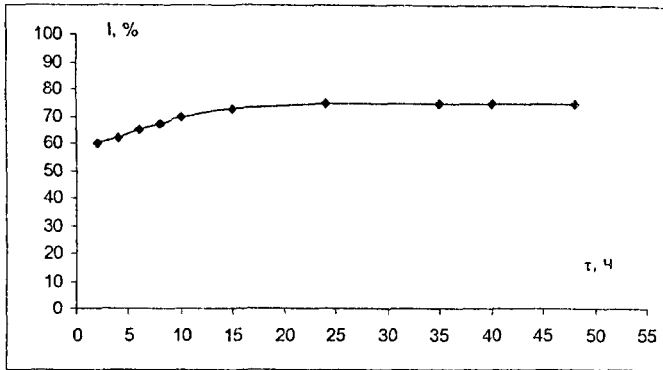
Изучение интенсивности термолюминесценции от количества активатора (Dy) проводилось на образцах со временем и температурой синтеза 24 ч и 850°C Результаты опытов представлены на рис 10в Борат магния, не активированный диспрозием, термолюминесценцией не обладает. Относительная ошибка интенсивности термолюминесценции 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 0,7 мас % (рис. 11в) Ионы лития и натрия как ко-допирующие элементы увеличивают термолюминесценцию бората магния по сравнению с нелегированным боратом

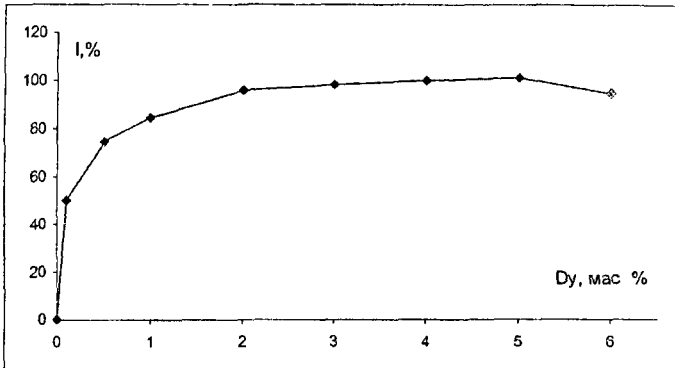




а)



б)



в)

Рис 10 Зависимость интенсивности термолуминесценции  $MgB_4O_7$

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)

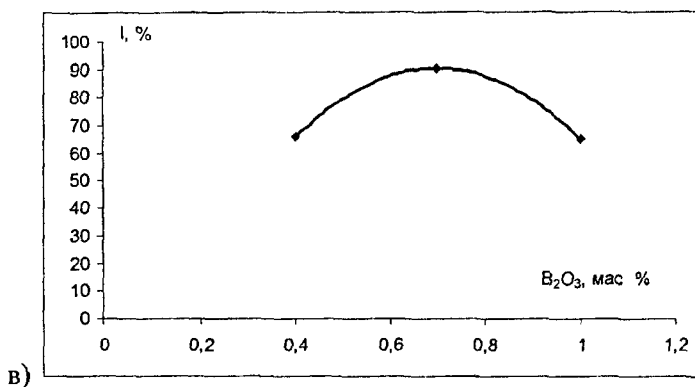
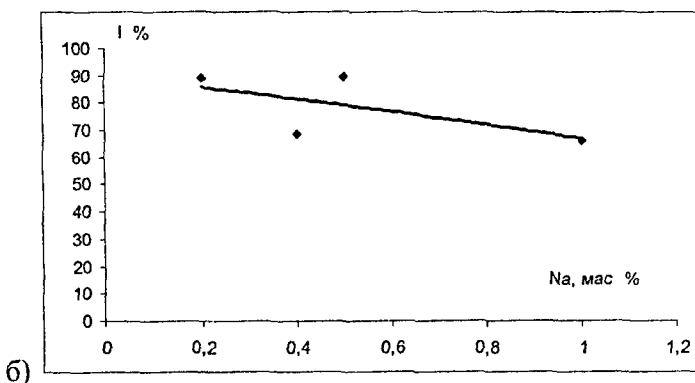
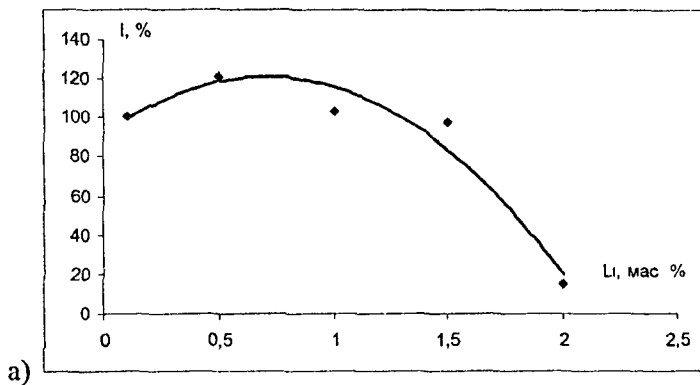


Рис 11 Интенсивность термолуминесценции в зависимости от концентрации второго допирующего агента а)-Li, б)-Na, в)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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

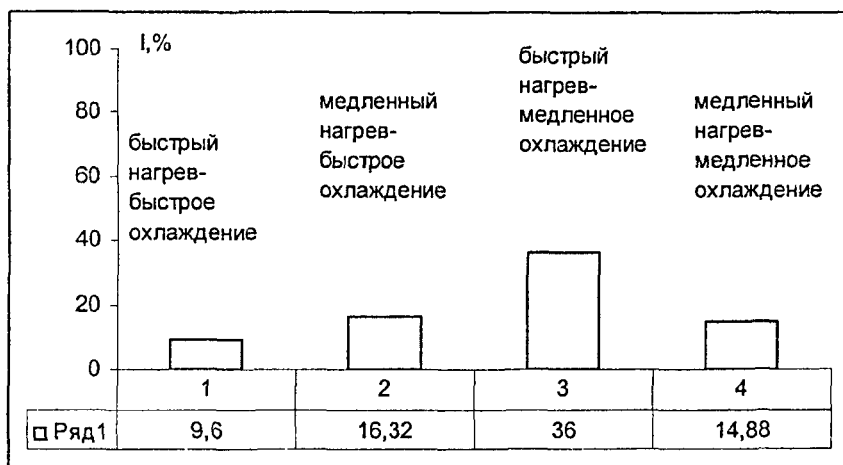


Рис 12 Зависимость интенсивности термолюминесценции от скорости нагрева и охлаждения

Определены кинетические параметры термолюминесценции  $MgB_4O_7$  Dy методом различных скоростей нагрева. Положение температуры  $T_m$  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  $44,6^\circ C/сек$ ,  $5,8^\circ C/сек$ ,  $2,87^\circ C/сек$ ,  $0,7^\circ C/сек$  максимумы ТЛ пиков имеют температуры  $406^\circ C$ ,  $316^\circ C$ ,  $266^\circ C$ ,  $103^\circ C$ , соответственно

(рис 13)

По формуле (1) [1] определены энергия активации ловушек и частотный фактор  $E=0,8-0,9$  эВ,  $s=7,1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{\dot{a}_0}{q} e^{-\frac{E}{kT_m}} \quad (1)$$

где  $E$  – энергия активации,  $a_0$  – частотный фактор,  $k$  – константа Больцмана,  $T_m$  – температура ТЛ пика,  $q$  – скорость нагрева

Изучены дозиметрические характеристики  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Dy}$  1) форма кривой термического высвечивания, 2) термолюминесцентная чувствительность, 3) воспроизводимость, 4) фединг.

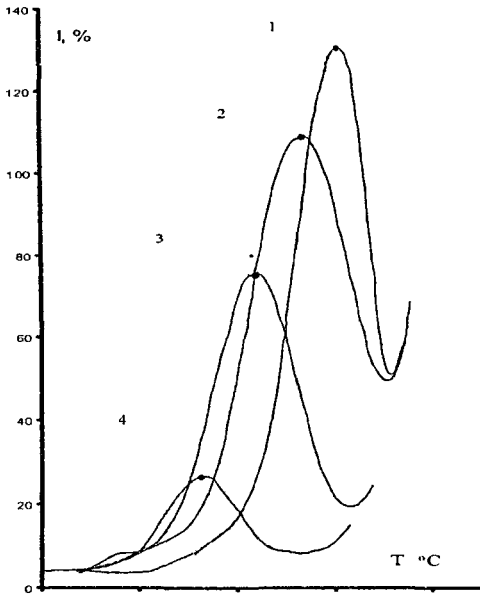


Рис 13 Кривые термолюминесценции при различных скоростях нагрева  
1)  $q=44,6^\circ\text{C}/\text{сек}$ ,  $T_m=406^\circ\text{C}$ , 2)  $q=5,8^\circ\text{C}/\text{сек}$ ,  $T_m=316^\circ\text{C}$  3)  $q=2,87^\circ\text{C}/\text{сек}$ ,  $T_m=266^\circ\text{C}$   
4)  $q=0,7^\circ\text{C}/\text{сек}$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

Одно из главных преимуществ  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Dy}$  – простая кривая термического высвечивания, состоящая из одного, хорошо разрешенного термолюминесцентного пика при  $316^\circ\text{C}$  (рис 14а)

В данном исследовании термолюминесцентная чувствительность выражена как площадь кривой высвечивания на единицу массы дозиметра и на единицу дозы  $\beta$ -лучей ( $\text{ТЛ} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{Грэй}^{-1}$ ) Термолюминесцентные данные сравнивались со значениями термолюминесцентной чувствительности ТЛД-580 и ДТГ-4 (рис 14б) Чтобы оценить воспроизводимость измерений дозы ионизирующего излучения  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \text{ Ду}$ , 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 термолюминесцентных показаний во времени)  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \text{ Ду}$ , ТЛ - материалы были отожжены и облучены дозой 7,5 мГрэй Образцы  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \text{ Ду}$  хранились в темноте при комнатной температуре, с промежутками времени от 1 дня до 1 месяца Установлен фединг  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \text{ Ду}$  приблизительно 5% при хранении образцов в течение месяца, в темном месте, при температуре окружающей среды  $25 \pm 27^\circ\text{C}$

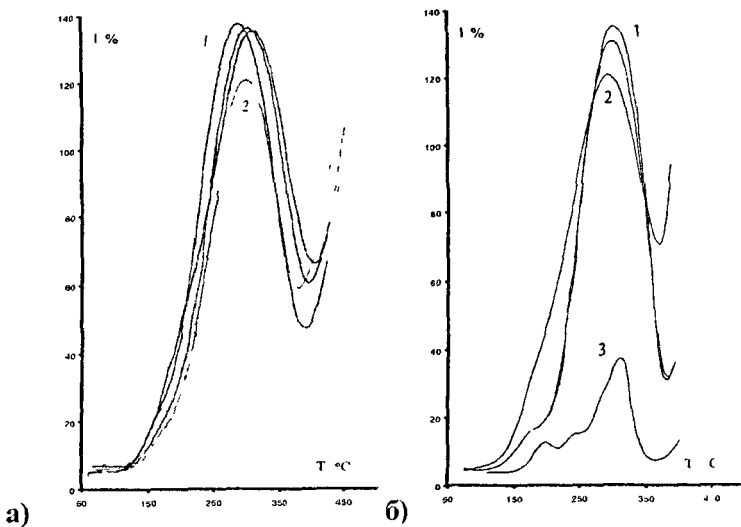


Рис 14 а) форма кривой термического высвечивания  $\text{MgB}_4\text{O}_7 \text{ Ду}$  1 - полученного нами образца, 2 - термолюминесцентного материала ТЛД-580, б) 1 - образцы, полученные нами, 2 - дозиметр ТЛД-580, 3 - дозиметр ДТГ-4

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Изучено взаимодействие, построены фазовые диаграммы систем
  - $L_1B_3O_5$ - $MeB_3O_5$  ( $Me = Ag, Rb, Tl$ ),
  - $BaB_2O_4$ - $MeB_3O_5$ , ( $Me = Ag, Rb, Cs, Tl$ ),
- Установлены субсолидусное строение и характерные особенности тройной оксидной системы  $L_1_2O - MgO - B_2O_3$
- Определены термические характеристики 10 новых двойных боратов ( $L_{10,5}Me_{0,5}B_3O_5$ ,  $L_{10,9}Me_{0,1}B_3O_5$   $Me = Ag, Rb, Tl, BaAgB_{14}O_{24}$ ,  $BaTlB_5O_9$ ,  $Ba_3Tl_7B_{27}O_{47}$ ,  $L_4MgB_2O_6$ ) и разработаны оптимальные условия их твердофазного синтеза
- Разработана методика получения термоллюминофора  $MgB_4O_7 \cdot Dy$  с интенсивностью люминесценции, превышающей эталон
- Показана зависимость интенсивности термоллюминесценции от температуры и времени отжига, концентрации основного ( $Dy$ ) и вторых ( $Li, Na, B_2O_3$ ) допирующих агентов, установлены оптимальные условия для получения высокочувствительного термоллюминофора ( $T=850^\circ C$ ,  $\tau=24$  часа,  $C(Dy)=5$  мас %,  $C(Li)=0,5$  мас %)
- Определена энергия активации и частотный фактор ловушек термоллюминесценции  $MgB_4O_7 \cdot Dy$  ( $E=0,8-0,9$  эВ,  $s=7,1 \cdot 10^6$  с<sup>-1</sup>)
- Изучены термоллюминесцентные характеристики  $MgB_4O_7 \cdot Dy$  (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, Субанакон А К, Курбатов Р В Фазовые равновесия в системе  $L_1_2O$ - $MgO$ - $B_2O_3$  // Журн неорган химии - 2007 – Т 52 №12 - С 2088-2090

2 Субанакоев А К, Базаров Б Г, Федоров К Н, Базарова Ж Г Фазообразование в системах  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiV}_3\text{O}_5$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-CsV}_3\text{O}_5$  // Вестник БГУ Сер 1 Химия - Вып 2 – Улан-Удэ Изд-во БГУ, 2005 С 42-48.

3 Субанакоев А К, Базаров Б Г, Федоров К Н, Базарова Ж Г Фазообразование в системах  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaV}_3\text{O}_5$  // Вестник БГУ Сер 1 Химия – Улан-Удэ Изд-во БГУ, 2005 - Вып 2 - С 48-52

4 Асеев Д Г, Дубенцов А.В, Базаров Б Г, Субанакоев А К Фазовые равновесия в системе  $\text{LiV}_3\text{O}_5 - \text{AgV}_3\text{O}_5$  // Сборник материалов конференций ВСГТУ 2003 №3 С 84-88

5 Базаров Б Г, Субанакоев А К, Асеев Д Г Базарова Ж Г Фазообразование в системах  $\text{LiV}_3\text{O}_5\text{-MeV}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me}=\text{Rb}, \text{Tl}, \text{Ag}$ ), ( $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4 - \text{MeV}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl}$ )) // Вестник ВСГТУ 2005 №2 С 37-45

6 Субанакоев А К, Базаров Б Г., Асеев Д.Г, Базарова Ж Г Фазообразование в системах  $\text{LiV}_3\text{O}_5\text{-MeV}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me}=\text{Rb}, \text{Tl}, \text{Ag}$ ) // Ученые записки Монгольского Государственного Университета 2005 №6 С 384-390

7 Субанакоев А К, Базаров Б Г, Базарова Ж Г Субсолидусное строение систем ( $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4 - \text{MeV}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl}$ )) // Ученые записки Монгольского Государственного Университета. 2005. №6 С 390-395

8 Базаров Б Г, Субанакоев А.К, Хамаганова Т Ф Фазообразование в системах  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4 - \text{MeV}_3\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl}$ ) // Научный и инновационный потенциал Байкальского региона материалы науч. конф – Улан-Удэ Изд-во БГУ, 2005. №6 С. 190-193

9 Субанакоев 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  $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}$  // Keys issues in Chemistry and Environmental problems материалы междунар конф – Улан-Батор, 2006 - С 71-73

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

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

12 Субанаков А К, Базаров Б Г, Базарова Ж Г Взаимодействия в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-TiV}_3\text{O}_5$  // Принципы и процессы создания неорганических материалов (III Самсоновские чтения) материалы Международной симпозиума – Хабаровск, 2006 С 353-355

13 Субанаков 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  $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}$  // Термодинамика и материаловедение тезисы докл VI семинара СО РАН-УрО РАН – Екатеринбург, 2006 С 24

14 Субанаков 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  $\text{Li}_2\text{O-MgO-V}_2\text{O}_3$  // Материалы всерос науч чтений с междунар участием, посвящ 75-летию со дня рождения чл -кор АН СССР М В Молосоева - Улан-Удэ, 2007. С 124-125

15 Субанаков 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  $\text{Me}=\text{Ag}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) // Проблемы устойчиво развития региона материалы докл IV школы-семинара молодых ученых России. - Улан-Удэ, 2007 С 184-185

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

17 Базаров Б Г, Чимитова О Д, Намсараева Т В, Субанаков 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 докл XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии – 2007. – Т 2, – С 105.

18 Базарова Ж Г, Непомнящих А И, Козлов А А, Богдан-Курило В Д, Рогалев Б И, Базаров Б Г, Субанаков А К Термлюминесцентные свойства бората магния активированного диспрозием ( $\text{MgV}_4\text{O}_7\text{Dy}$ ) // Вестник БГУ Сер Химия, биология, география – Улан-Удэ Изд-во БГУ, 2007 Вып 3. С 3-5.



Св-во РПУ-У №1020300970106 от 08 10 02

Подписано в печать 22 05 08 Формат 60 x 84 1/16  
Усл печ л 1 4 Тираж 100 Заказ 145

Издательство Бурятского госуниверситета  
670000, г Улан-Удэ, ул Смолина, 24а