

На правах рукописи



Курбатов Роман Владимирович

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ,
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФАЗ
В ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ
 $M_2O - MgO - B_2O_3$ ($M = Li \div Cs, Tl$)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Улан-Удэ – 2012

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Байкальском институте природопользования
Сибирского отделения РАН (БИП СО РАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Базаров Баир Гармаевич
(БИП СО РАН)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, с. н. с.
Таусон Владимир Львович
(ИГХ СО РАН)
доктор химических наук, профессор
Танганов Борис Бадмаевич
(ВСГУТУ)

Ведущая организация: Московский государственный технический университет
радиотехники, электроники и автоматики
(МГТУ МИРЭА)

Защита диссертации состоится 22 февраля 2012 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1. ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «21» января 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Белых Л.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современной техники и высоких технологий постоянно сопровождается необходимостью в новых материалах, обладающих высокими показателями полезных свойств. Поэтому актуальными задачами являются, как улучшение характеристик известных материалов, так и создание новых.

Широкий интерес к боратам щелочных и щелочноземельных металлов возник в 80-е годы прошлого столетия, когда были получены первые нелинейно-оптические кристаллы бета-бората бария (β -BaB₂O₄). Позднее монокристалл трибората лития (LiB₃O₅), обладая широкой областью прозрачности, высокой лучевой стабильностью и достаточно высокими нелинейно-оптическими характеристиками, нашел свое применение в лазерном приборостроении.

Кроме использования в области нелинейной оптики бораты широко представлены в дозиметрии ионизирующего излучения для контроля доз облучения. Примерами являются тетрабораты лития и магния, допированные редкоземельными элементами (Li₂B₄O₇:Dy [Ho,Tb]; MgB₄O₇:Dy [Ho,Tb]).

В связи с этим изучение тройных оксидных систем M₂O – MgO – B₂O₃, где M = Li÷Cs, Tl, представляет интерес для поиска и синтеза новых соединений как основы нелинейно-оптических (НЛО) и термолюминесцентных материалов.

Целью работы является:

Установление характера фазообразования в тройных оксидных системах M₂O – MgO – B₂O₃ (M = Li÷ Cs, Tl), синтез, структура и свойства образующихся фаз.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- определить характер фазовых отношений в системах M₂O – MgO – B₂O₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl) в субсолидусной области;
- синтезировать соединения, образующиеся в исследованных системах;
- расшифровать структуры новых соединений;
- исследовать физические и физико-химические свойства отдельных фаз.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с координационным планом РАН и является частью систематических исследова-

ний, проводимых в БИП СО РАН: «Разработка физико-химических основ создания новых оксидных фаз полифункционального назначения на основе Mo (VI), W (VI) и В» 2007-2009 гг. (ГР 012007 04261), «Направленный синтез активных диэлектриков и люминофоров на основе сложнооксидных соединений Mo (VI), W (VI) и В» 2010-2012 гг. (ГР 012010 52498) и Междисциплинарный интеграционный проект фундаментальных исследований СО РАН «Фундаментальные проблемы роста и исследования физических свойств кристаллов, перспективных для электроники и оптики» 2009-2011 гг.

Работа поддерживалась грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№06-08-00726а, №08-08-00958а, №11-03-00681а).

Научная новизна 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:

- впервые установлено субсолидусное строение тройных оксидных систем $M_2O - MgO - B_2O_3$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$);
- обнаружено образование новых двойных боратов $Na_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$, $MMgBO_3$ ($M = K, Rb$), $M_2Mg_2B_{12}O_{21}$ ($M = Cs, Tl$);
- расшифрована кристаллическая структура боратов $MMgBO_3$ ($M = K, Rb$) и изучены ИК- и КР- спектры $MMgBO_3$ и $M_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ ($M = Li, Na$);
- показано, что изменение ионного радиуса одновалентного металла в тройных оксидных системах $M_2O - MgO - B_2O_3$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$) приводит к изменению фазовых соотношений;
- исследованы ТЛ свойства $Li_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ и $Na_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ при облучении β -источником и двойных боратов $LiMgBO_3$, $Li_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$, $Na_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$, $NaMgBO_3$, $KMgBO_3$, $RbMgBO_3$, $Cs_2Mg_2B_{12}O_{21}$, $Tl_2Mg_2B_{12}O_{21}$ при облучении УФ светом: интенсивности $M_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ и $MMgBO_3$ ($M = Li, Na$) не уступают интенсивности эталона ТЛД-580 и показано, что $M_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ ($M = Li, Na$) и $MMgBO_3$ ($M = Li, Na, K, Rb$) могут быть основой высокочувствительных люминофоров;
- исследовано влияние вторичного допирования тетраборатов магния ($MgB_4O_7:Dy, Li$) и кальция ($CaB_4O_7:Dy, M$ [$M = Li, Na, Tl$]);
- изучено легирование цезий-литиевого бората оксидами Al_2O_3 и Rb_2O и выращены монокристаллы $CsLiB_4O_{10}:Rb, Al$.

Практическая значимость:

- фактический числовой материал (данные о температурах фазовых равновесий, рентгенографические данные новых боратов) может быть использован при разработке и оптимизации технологии выращивания кристаллов, для пополнения баз данных, а также в термодинамических расчетах;

- методом Ритвельда и минимизации производной разности были расшифрованы и уточнены структуры новых боратов, не имеющих структурные аналоги, это позволит решать структуры новых соединений.

- полученные двойные бораты могут служить основой создания дозиметров β -излучения и УФ света.

- результаты исследований по допированию тетраборатов магния и кальция являются основой для создания высокочувствительных термолюминофоров, а легирование цезий-литиевого бората оксидами Al_2O_3 и Rb_2O позволяет получить совершенные кристаллы для лазерного приборостроения.

На защиту выносятся:

- Впервые полученные фазовые диаграммы тройных оксидных систем $M_2O - MgO - V_2O_5$ ($M = Li-Cs, Tl$) в субсолидусной области и образование двойных боратов: $MMgVO_3$ ($M = Li, Na, K, Rb$), $M_{24}Mg_3V_{10}O_{30}$ ($M = Li, Na$), $Li_2MgV_2O_5$, $M_2Mg_2V_{12}O_{21}$ ($M = Cs, Tl$).

- Структура соединений $KMgVO_3$ ($a = 6.8302(4) \text{ \AA}$, пр. гр. $P2_13$) и $RbMgVO_3$ ($a = 6.94926(5) \text{ \AA}$, пр. гр. $P2_13$), расшифрованная с использованием метода Ритвельда и минимизации производной разности.

- Результаты изучения соединений $MMgVO_3$ и $M_{24}Mg_3V_{10}O_{30}$ ($M = Li, Na$) методами ИК- и КР-спектроскопии.

- Термолюминесцентные свойства образцов $M_{24}Mg_3V_{10}O_{30}$ ($M = Li, Na$), $MMgVO_3$ ($M = Li, Na, K, Rb$), $M_2Mg_2V_{12}O_{21}$ ($M = Cs, Tl$), облученных β -источником и УФ светом.

- Допированные тетрабораты магния ($MgV_4O_7:Dy, MgV_4O_7:Dy, Li$) и кальция ($CaV_4O_7:Dy, M$ [$M = Li, Na, Tl$]) как основа высокочувствительных термолюминофоров.

- Легирование цезий-литиевого бората оксидами Al_2O_3 и Rb_2O позволяет получить оптически прозрачные и неигроскопичные образцы.

Личный вклад автора:

Автор непосредственно участвовал в подготовке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов. Вклад соискателя и принадлежность полученных результатов автору признаны всеми соавторами.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-практических конференциях преподавателей, научных работников и аспирантов ВСГТУ (Улан-Удэ, 2007, 2008, 2009); Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2007); IV, V и VI школах-семинарах молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» (Улан-Удэ, 2007, 2009, 2011); Международной конференции «Chemistry & Food Safty» (Улан-Батор, 2008); научно-практических конференциях преподавателей и сотрудников БГУ (Улан-Удэ, 2008, 2009); всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2011).

По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 114 страницах, включает 70 рисунков и 20 таблиц, список цитируемой литературы из 121 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1 посвящена обзору и обсуждению литературных данных. Представленная в ней информация освещает современное состояние исследований по основным проблемам и вопросам боратных систем: фазовые диаграммы $M_2O - B_2O_3$ ($M = Li-Cs, Tl$), $AO - B_2O_3$ ($A = Mg, Ca, Sr, Ba$); физико-химические характеристики отдельных представителей простых и двойных боратов щелочных и щелочноземельных элементов. Обсуждение температурных режимов синтеза, рентгенографических и термических свойств боратов и особенностей

выращивания их монокристаллов дают представление о сложности выполнения экспериментальных работ. Обобщенные литературные данные по физико-химическим свойствам изученных боратов характеризуют значимость их изучения. Приведенный в обзоре материал показывает актуальность задач, направленных на поиск материалов с полифункциональными свойствами: нелинейно-оптическими, термолюминесцентными и др., что позволило сформулировать цель представленной работы и определить ее задачи.

В главе 2 рассмотрены методики синтеза и исследования полученных соединений.

Поликристаллические образцы готовили методом твердофазного синтеза по стандартной керамической методике. Отжиг проводили в алундовых и платиновых тиглях на воздухе, с помощью камерных лабораторных электропечей сопротивления СНОЛ 10/11 и муфельной высокотемпературной печи L3/11/P320 фирмы Nabertherm с программным охлаждением, обеспечивающих точность поддержания температуры $\pm 20^\circ\text{C}$ и $\pm 5^\circ\text{C}$, соответственно. Реакционные смеси перетирали в яшмовых и агатовых ступках каждые сутки отжига до достижения равновесия, которое контролировали рентгенографически.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на порошковом автодифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) на сцинтилляционном счетчике и автоматическом детекторе Vantec-1.

Триангуляцию систем проводили по методу «пересекающихся разрезов».

Структура новых боратов определена и уточнена с использованием метода Ритвельда и минимизации производной разности (МНР) совместно с сотрудниками Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск). Съемка дифрактограмм для решения структуры проводилась на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel, графитовый монохроматор, CoK_α -излучение.

Спектральный анализ выполнен на приборах Scimitar FTS 2000 (ИК-спектрометр) и RFS100/S (КР-спектрометр) в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск).

ДСК проведена на приборе синхронного термического анализа STA 449C Netzsch с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C.

Термолюминесцентный (ТЛ) анализ проводился в Геологическом Институте СО РАН (г. Улан-Удэ). Для облучения были использованы лампа УФ-света и стронций-иттриевый β -источник. Результаты

измерений ТЛ чувствительности нормировались на сигнал от эталона (ТЛД-580).

В главе 3 изложены результаты исследования систем $M_2O - MgO - B_2O_3$ ($M = Li \div Cs$, Tl) и изучения физико-химических свойств образующихся в них соединений.

Тройная оксидная система $Li_2O - MgO - B_2O_3$

В результате РФА образцов, составы которых отвечали точкам пересечения всех возможных разрезов и с учетом образующихся двойных и тройных оксидных соединений, построены изотермические разрезы систем при $550-600^\circ C$ и $650-700^\circ C$ (рис. 1а и 1б).

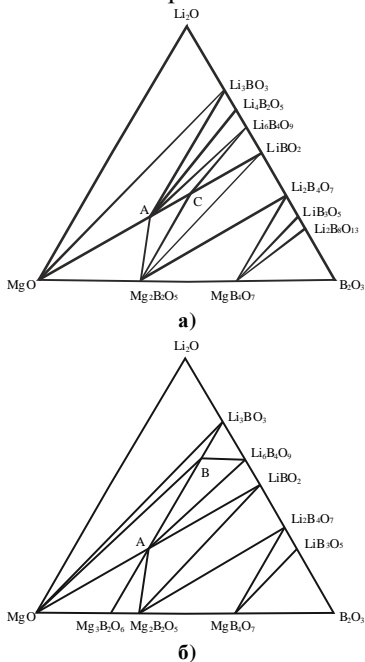


Рис. 1. Изотермические сечения системы $Li_2O - MgO - B_2O_3$ при $550-600^\circ C$ (а) и $650-700^\circ C$ (б).

- А – соединение $LiMgBO_3$ (1:2:1),
- В – соединение $Li_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ (12:3:5),
- С – соединение $Li_2MgB_2O_5$ (1:1:1).

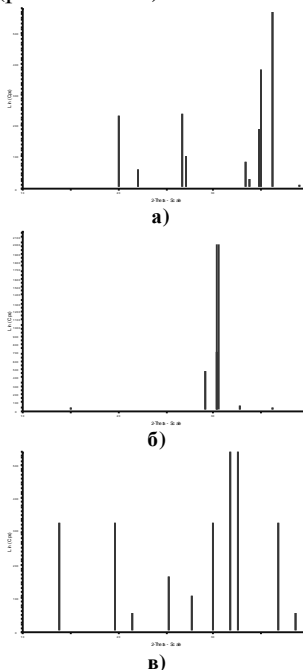


Рис. 2. Фрагменты рентенограмм соединений системы $Li_2O - MgO - B_2O_3$:

- а – $LiMgBO_3$ (1:2:1);
- б – $Li_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ (12:3:5);
- в – $Li_2MgB_2O_5$ (1:1:1).

В системе $Li_2O - MgO - B_2O_3$ при $550-600^\circ C$ образуются устойчивые двойные бораты (рис. 1а). Изотермическое сечение системы при $550-600^\circ C$ характеризуется 15 квазибинарными разрезами, делящими систему на 14 треугольников, и образованием двух тройных фаз: А – $LiMgBO_3$ (рис. 2а) и С – $Li_2MgB_2O_5$ (рис. 2в).

При повышении температуры до 650-700°C бораты $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ и $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ разлагаются. Соединение LiMgBO_3 устойчиво при этих условиях и наряду с ним образуется соединение В – $\text{Li}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ (рис. 2б). Новое соединение $\text{Li}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ выявлено в точке, отвечающей составу (12:3:5) (рис. 1б), и изотермический разрез характеризуется 14 квазибинарными разрезами, делящими систему на 13 треугольников, и образованием двух тройных фаз: А – LiMgBO_3 (рис. 2а) и В – $\text{Li}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ (рис. 2б).

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

По результатам РФА построено изотермическое сечение системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 3). Подтверждено образование NaMgBO_3 (рис. 4а) и получено новое соединение $\text{Na}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ (рис. 4б).

Изотермическое сечение системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ при 550-650°C разбивается тринадцатью квазибинарными разрезами на 12 треугольников. В ограняющей системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ образуются NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$; остальные либо существуют в узком интервале температур ($\text{Na}_6\text{B}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$, $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{B}_{18}\text{O}_{28}$), либо образуются при более высоких температурах ($\text{Na}_6\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$, NaB_5O_8), что находится вне области рассматриваемого нами интервала температур.

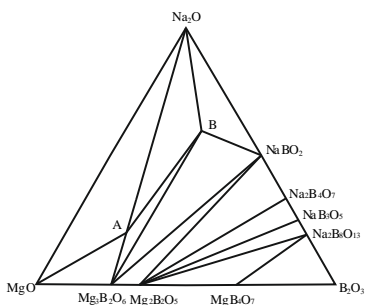


Рис. 3. Изотермическое сечение системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ при 550-650°C.
А – соединение NaMgBO_3 (1:2:1),
В – соединение $\text{Na}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ (12:3:5).

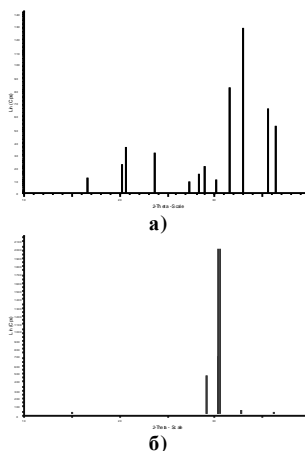


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм соединений системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$:
а – NaMgBO_3 (1:2:1);
б – $\text{Na}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ (12:3:5).

Тройная оксидная система $K_2O - MgO - B_2O_3$

По результатам РФА построена фазовая диаграмма системы $K_2O - MgO - B_2O_3$ в субсолидусной области (650-700°C) (рис. 5).

В системе $K_2O - MgO - B_2O_3$ при 650-700°C было подтверждено образование на стороне $K_2O - B_2O_3$ соединений составов KBO_2 , $K_2B_4O_7$, KB_5O_8 . Другие известные из литературы бораты калия разлагаются при 650°C (KB_3O_5) или образуются при 700°C ($K_4B_{10}O_{17}$). При 550°C образуется новое соединение $KMgBO_3$ (рис. 6). Система $K_2O - MgO - B_2O_3$ содержит девять квазибинарных разрезов, делящих систему на девять областей фаз.

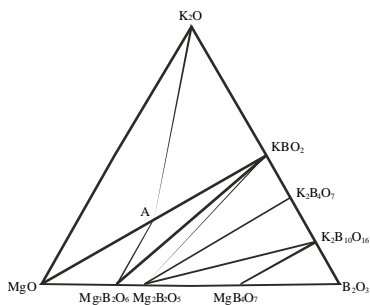


Рис. 5. Изотермическое сечение системы $K_2O - MgO - B_2O_3$ при 650-700°C. А – соединение $KMgBO_3$ состава (1:2:1).

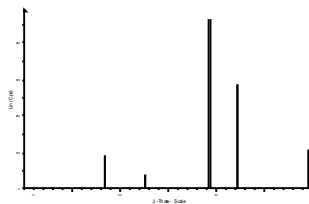
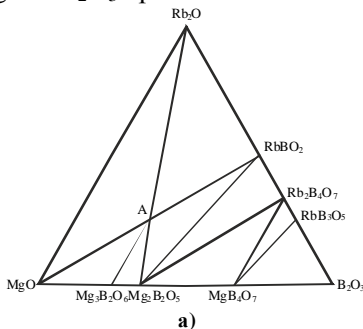


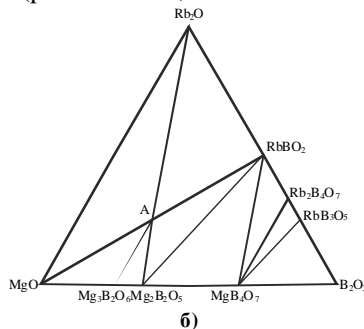
Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы соединения $KMgBO_3$ (1:2:1).

Тройная оксидная система $Rb_2O - MgO - B_2O_3$

С учетом образующихся двойных и тройных оксидных фаз по данным РФА построены изотермические сечения системы $Rb_2O - MgO - B_2O_3$ при 550-600°C и 650-700°C (рис. 7а и 7б, соответственно).



а)



б)

Рис. 7. Изотермические сечения системы $Rb_2O - MgO - B_2O_3$ при 550-600°C (а) и 650-700°C (б). А – соединение $RbMgBO_3$ (1:2:1).

При отжиге 500-700°C в системе $Rb_2O - MgO - B_2O_3$ подтверждено образование на стороне $Rb_2O - B_2O_3$ соединений составов $RbBO_2$,

$\text{Rb}_2\text{V}_4\text{O}_7$, RbV_3O_5 . Необходимо отметить, что предполагаемые квазибинарные сечения MgV_4O_7 – $\text{Rb}_3\text{V}_7\text{O}_{12}$, MgV_4O_7 – $\text{Rb}_5\text{V}_{19}\text{O}_{31}$ и MgV_4O_7 – RbV_5O_8 не реализуются, поскольку бораты $\text{Rb}_3\text{V}_7\text{O}_{12}$, $\text{Rb}_5\text{V}_{19}\text{O}_{31}$ и RbV_5O_8 в системе обнаружены в виде смесей более стабильных фаз. При 550°C образуется новое соединение RbMgVO_3 (рис. 8).

Изотермический разрез системы $\text{Rb}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$ при 550 - 600°C представляет треугольник с 9 квазибинарными разрезами, делящими систему на 9 областей (рис. 7а). При 650 - 700°C характер триангуляции системы меняется (рис. 7б).

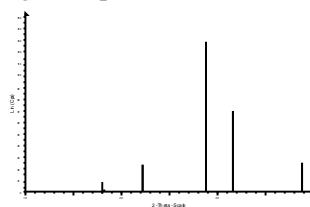


Рис. 8. Фрагмент рентгенограммы соединения RbMgVO_3 (1:2:1).

Тройная оксидная система $\text{Cs}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$

При отжиге 600 - 650°C в системе $\text{Cs}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$ было подтверждено образование на стороне $\text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$ соединений составов CsVO_2 , CsV_3O_5 , CsV_5O_8 (рис. 9); остальные бораты цезия ($\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $\text{Cs}_3\text{V}_7\text{O}_{12}$, $\text{Cs}_3\text{V}_{13}\text{O}_{21}$) являются метастабильными и в условиях нашего эксперимента не обнаружены. Изотермический разрез системы $\text{Cs}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$ представляет треугольник с 9 квазибинарными разрезами, делящими систему на 9 областей сосуществующих фаз при 600 - 650°C . Установлено образование нового бората $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{V}_{12}\text{O}_{21}$ (рис. 10).

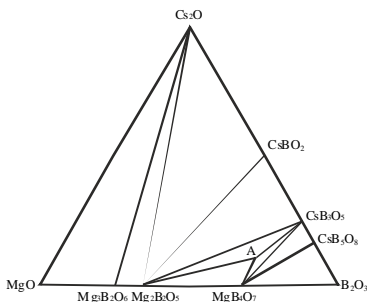


Рис. 9. Изотермическое сечение системы $\text{Cs}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$ при 600 - 650°C . А – соединение $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{V}_{12}\text{O}_{21}$ (1:2:6).

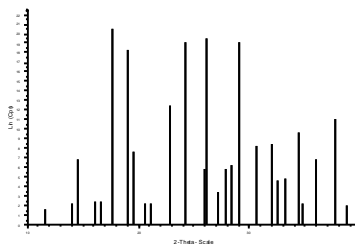


Рис. 10. Фрагмент рентгенограммы соединения $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{V}_{12}\text{O}_{21}$ (1:2:6).

Тройная оксидная система $\text{Tl}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$

Проведен РФА образцов и построено изотермическое сечение системы $\text{Tl}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$ (при 550 - 600°C) (рис. 11).

В системе $\text{Tl}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3$ подтверждено образование на стороне $\text{Tl}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$ соединений составов TlVO_2 , TlV_3O_5 , TlV_5O_8 ;

бораты $Tl_2V_4O_7$ и $Tl_2V_8O_{13}$ метастабильны. В системе образуется новое тройное соединение $Tl_2Mg_2V_{12}O_{21}$ (рис. 12). Изотермический разрез системы $Tl_2O - MgO - V_2O_5$ представляет собой треугольник с девятью квазибинарными разрезами, делящими систему на девять областей сосуществующих фаз.

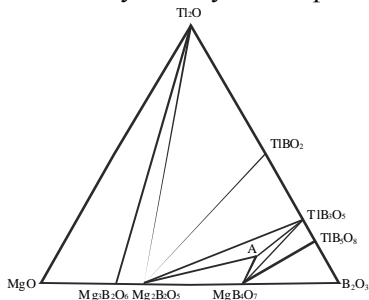


Рис. 11. Изотермическое сечение системы $Tl_2O - MgO - V_2O_5$ при 550-600°C. А – соединение $Tl_2Mg_2V_{12}O_{21}$ (1:2:6).

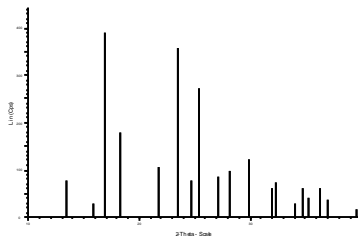


Рис. 12. Фрагмент рентгенограммы соединения $Tl_2Mg_2V_{12}O_{21}$ (1:2:6).

Кристаллическая структура $MMgVO_3$ ($M = K, Rb$)

Методом Ритвельда и минимизации производной разности [1, 2] была определена и уточнена кристаллическая структура $MMgVO_3$ ($M = K, Rb$). Путем анализа положения дифракционных пиков и систематических погасаний установлено, что исследуемые соединения кристаллизуются в кубической сингонии с пр. гр. $P2_13$. Уточнение структуры проведено методом МПР в анизотропном приближении для всех атомов с индексами достоверности $R_{DDM} = 3.4\%$, $R_F = 1.2\%$ (табл. 1).

Таблица 1

Координаты атомов, эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å^2) и основные межатомные расстояния (Å) в структурах $MMgVO_3$ ($M = K, Rb$).

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
K	0.865(2)	0.865(2)	0.865(2)	0.015(3)	Rb	0.8585(1)	0.8585(1)	0.8585(1)	0.011(2)
Mg	0.1438(8)	0.1438(8)	0.1438(8)	0.011(7)	Mg	0.1406(7)	0.1406(7)	0.1406(7)	0.005(1)
V	0.588(3)	0.588(3)	0.588(3)	0.02(1)	V	0.603(1)	0.603(1)	0.603(1)	0.022(5)
O	0.7462(7)	0.454(4)	0.581(3)	0.019(7)	O	0.751(1)	0.4686(8)	0.597(1)	0.011(2)
Расстояния					Расстояния				
K—V	3.277(0)	Mg—O ^v	2.113(9)		Rb—V	3.08(2)	Mg—O ^v	2.121(9)	
K—O	3.507(4)	Mg—O ^{vi}	2.145(4)		Rb—O	3.349(6)	Mg—O ^{vi}	2.171(9)	
K—O ⁱⁱ	2.749(1)	V—O	1.416(9)		Rb—O ⁱⁱ	2.912(6)	V—O	1.389(6)	
K—O ⁱⁱⁱ	2.738(8)				Rb—O ⁱⁱⁱ	2.839(7)			

Параметры полученной кубической элементарной ячейки:

$KMgVO_3$: $a = 6.8302(4) \text{ Å}$, $V = 318.65(3) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_13$;

$RbMgVO_3$: $a = 6.94926(5) \text{ Å}$, $V = 335.59(5) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_13$.

Структура $MMgBO_3$ ($M = K, Rb$) отличается по типу и симметрии от структур известных боратов одно- и двухвалентных металлов [3] и представляет трехмерный каркас, состоящий из треугольных плоских BO_3 -группировок и искаженных октаэдров MgO_6 , сочлененных ребрами, между которыми располагаются атомы M ($M = K, Rb$), координированные девятью атомами кислорода (рис. 13). Совокупность полостей, в которых находятся атомы M , образует туннели в направлении $[111]$, соединенные между собой «окнами» (рис. 13d).

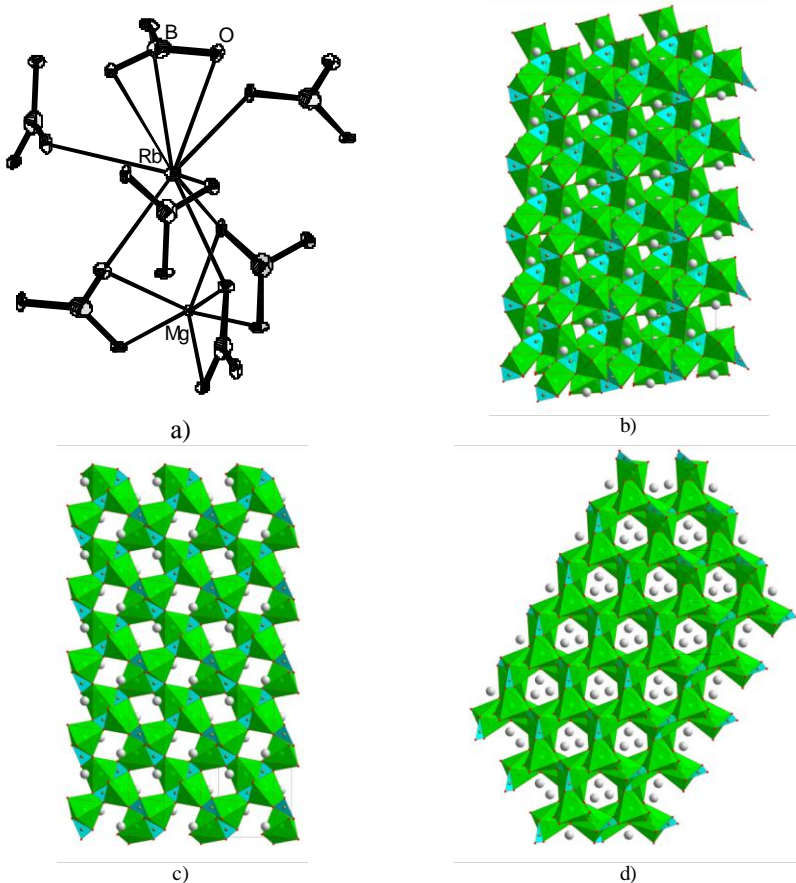


Рис. 13. Кристаллическая структура $MMgBO_3$ ($M = K, Rb$): а) координация атомов в структуре; б) общий вид; в) проекция $[100]$; д) проекция $[111]$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия $MMgBO_3$ ($M = K, Rb$)

По данным ДСК двойные бораты $KMgBO_3$ и $RbMgBO_3$ плавятся при $921,8^\circ C$ и $865,5^\circ C$, соответственно (рис. 14).

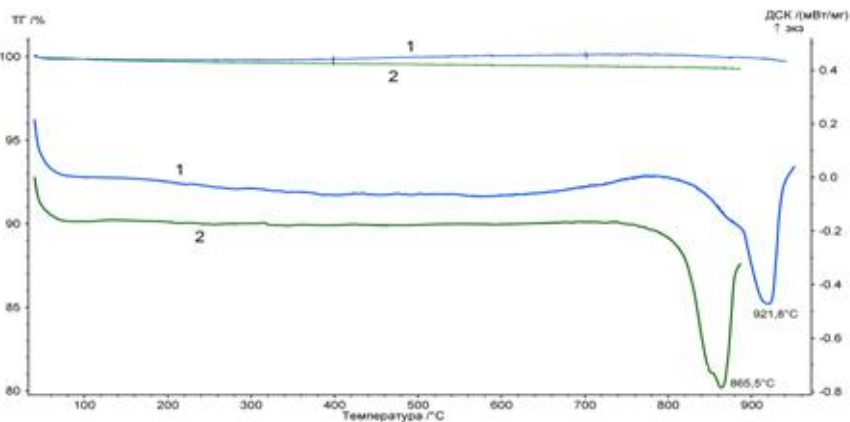


Рис. 14. Диаграмма дифференциальной сканирующей калориметрии соединений KMgBO_3 (1) и RbMgBO_3 (2).

ИК- и КР-спектры боратов MMgBO_3 и $\text{M}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$)

Колебательные спектры соединений MMgBO_3 и $\text{M}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) подтверждают изоструктурность и центросимметричность изоформульных соединений. ИК- и КР- спектры представлены на примере соединений лития на рис. 15 и рис. 16.

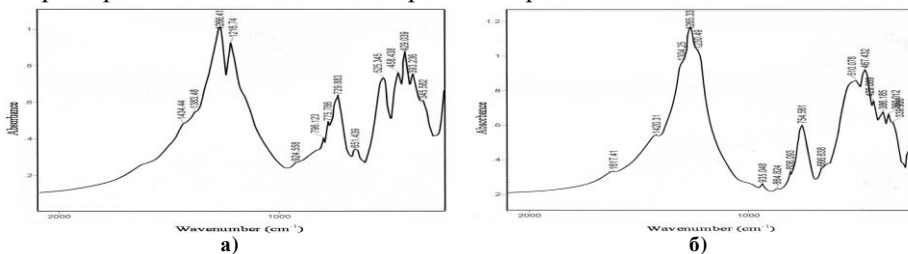


Рис. 15. Фрагменты ИК-спектров: а – LiMgBO_3 ; б – $\text{Li}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$.

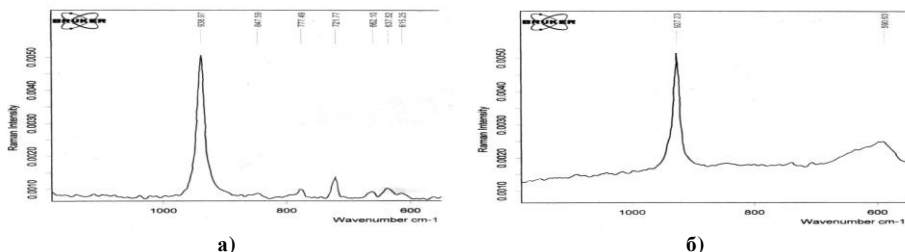


Рис. 16. Фрагменты КР-спектров: А – LiMgBO_3 ; В – $\text{Li}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$.

Соединение MMgVO_3 ($M = \text{Li, Na}$) имеет пр.гр. $C_{12/c1}$ [4], что соответствует фактор-группе C_{2h} . По фактор-группе определена сайт-группа C_1 , так как только в этом случае происходит расщепление вырожденных колебаний на пары полос, и все шесть колебаний становятся активными, как в ИК- спектре, так и в КР-спектре [5]. Исходя из спектрограмм, оба соединения имеют в своем составе одинаковые плоские группировки атомов $[\text{VO}_3]^{3-}$ [6]. По данным колебательной спектроскопии соединения MMgVO_3 и $\text{M}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$ ($M = \text{Li, Na}$) являются центросимметричными.

Изучение термолюминесценции боратов $\text{M}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$ ($M = \text{Li, Na}$), MMgVO_3 ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$) и $\text{M}_2\text{Mg}_2\text{V}_{12}\text{O}_{21}$ ($M = \text{Cs, Tl}$)

Перед облучением и съемкой боратов проводили «высвечивание» (рис. 17 и 18). После «высвечивания» образцы облучали источником β -излучения в течение 30 минут (или 20 минут лампой УФ-света) и затем проводили съемку ТЛ активности в камере со счетчиком света на тонкой алюминиевой пластинке, которая нагревалась со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{сек}$.

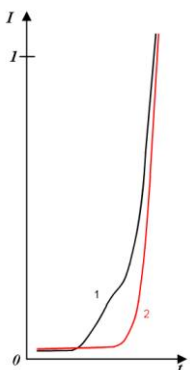


Рис. 17. Кривая ТЛ $\text{Li}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$ после выдержки на свету (1) и «высвеченная» съемка (2).

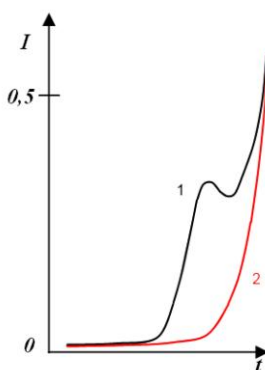


Рис. 18. Кривая ТЛ RbMgVO_3 после выдержки на свету (1) и «высвеченная» съемка (2).

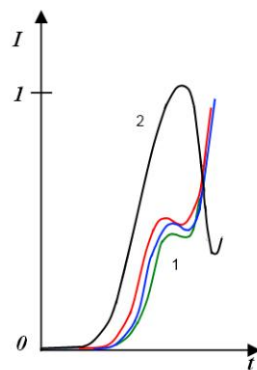


Рис. 19. Кривая ТЛ (β -облучение) $\text{Na}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}$ (1) с эталоном ТЛД-580 (2).

При облучении β -источником интенсивность термолюминесценции образцов $\text{Li}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_6\text{O}_{10}$, $\text{Na}_{24}\text{Mg}_3\text{V}_6\text{O}_{10}$ и NaMgVO_3 меньше ТЛ интенсивности эталона ТЛД-580 (рис. 19 и 20).

Облучение образцов ультрафиолетовым светом показало интенсивный ТЛ эффект для всех образцов (рис. 21 и 22).

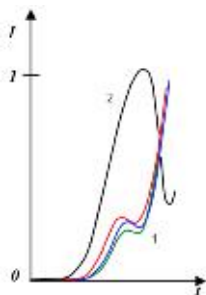


Рис. 20. Кривая ТЛ (β -облучение) NaMgBO_3 (1) с эталоном ТЛД-580 (2).

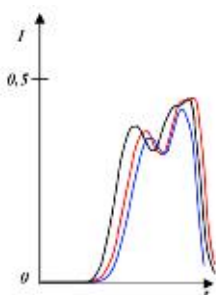


Рис. 21. Кривая ТЛ RbMgBO_3 (УФ облучение).

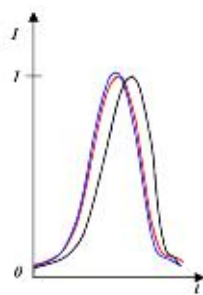


Рис. 22. Кривая ТЛ $\text{Tl}_2\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ (УФ облучение).

Создание термолуминофоров на основе боратов

Легированный тетраборат магния является основой для создания высокочувствительных термолуминофоров (рис. 23 а). Вторичное допирование дает увеличение ТЛ активности и уширение главного рефлекса (рис. 23 б).

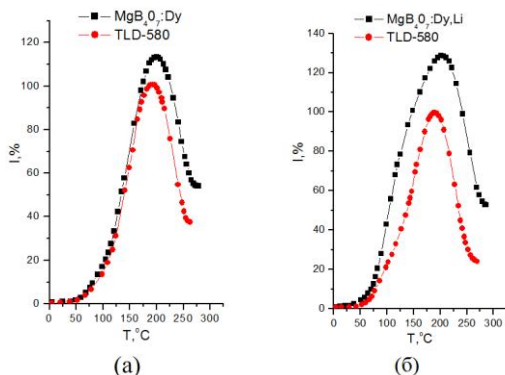


Рис. 23. Кривые термического высвечивания образцов $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ (а) и $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}, \text{Li}$ (б).

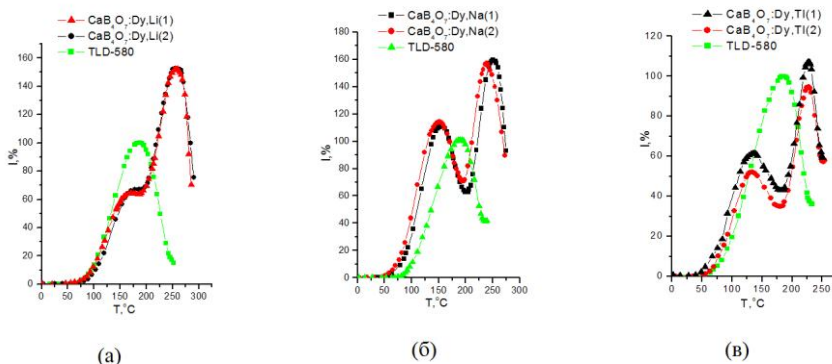
Замещение атомов Mg на Ca в борате MgB_4O_7 приводит к увеличению интенсивности кривой термического высвечивания (табл. 2) и неизменности ее положения, что связано с одинаковым типом ТЛ ловушек. Группой ученых [6] были изучены ТЛ свойства допированного $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ и установлено, что кривая термического высвечивания имеет один рефлекс при 230-240°C с длинами волн в 480 и 580 нм и позиция данного рефлекса не меняется с изменением длины волны облучения.

Таблица 2

Интенсивности кривых термического высвечивания бората $Mg_{1-x}Ca_xB_4O_7$.

$Mg_{1-x}Ca_xB_4O_7$	$x = 0,1$	$x = 0,5$	$x = 1$
$I_{отн}, \%$	$132,3 \pm 1,3$	$148,7 \pm 8,7$	$166,3 \pm 7,1$

С целью получения высокочувствительного термолюминофора на основе $CaB_4O_7:Dy$ проведено вторичное допирование термолюминофора одновалентными элементами и установлено, что в отличие от $MgB_4O_7:Dy$ при вторичном допировании $CaB_4O_7:Dy$ на кривой термического высвечивания появляется второй низкотемпературный рефлекс, связанный с образованием дополнительных аддитивных центров окраски. В результате вторичного допирования $CaB_4O_7:Dy$ литием, натрием и таллием были получены образцы, кривые термического высвечивания которых содержали рефлекс, различающиеся по интенсивности и температуре высвечивания (рис. 24).

Рис. 24. Кривые термического высвечивания $CaB_4O_7:Dy, Li$ (а), $CaB_4O_7:Dy, Na$ (б), $CaB_4O_7:Dy, Tl$ (в)

Легирование $CsLiB_6O_{10}$

Легирование $CsLiB_6O_{10}$ проводили добавлением к исходной синтезируемой смеси порошка Al_2O_3 от 0,1 до 15 мас%, производили отжиг с выдержкой смеси при $450^\circ C$ в течение 120 часов и проводили РФА. Изменения в дифракционной картине были обнаружены при добавлении Al_2O_3 свыше 10 мас% (рис. 25).

В синтезируемую смесь добавляли карбонат рубидия по формуле $Cs_{(1-x)}Rb_xLiB_6O_{10}$ до появления других рефлексов на РФА. При $x \leq 0,1$ дифракционная картина неизменна, а при $x > 0,1$ наблюдаются рефлекс, не относящиеся к рефлексам CLBO (рис. 26).

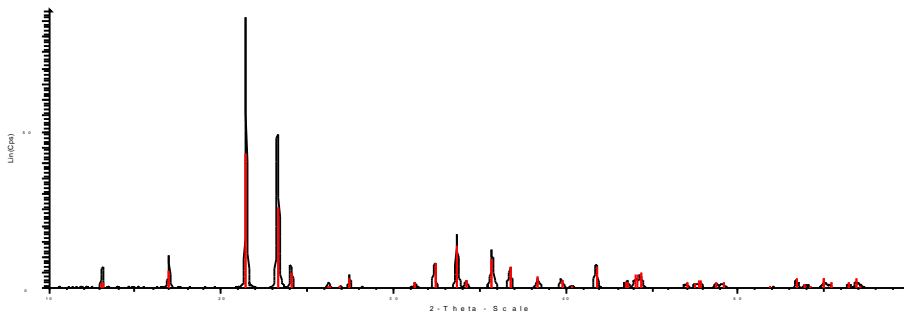


Рис. 25. Фрагмент рентгенограммы $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 5 мас% после отжига (450°C 120 часов). Штрихрентгенограмма соответствует чистому $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$.

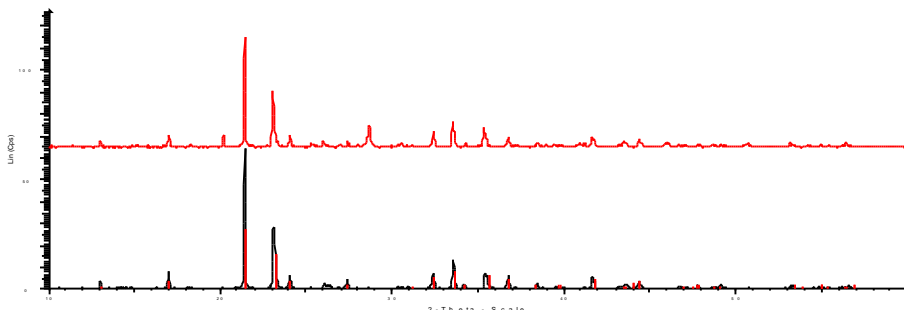


Рис. 26. Фрагмент рентгенограммы $\text{Cs}_{0,9}\text{Rb}_{0,1}\text{LiB}_6\text{O}_{10}$ (нижняя часть) и $\text{Cs}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{LiB}_6\text{O}_{10}$ (верхняя часть).

Совместное введение Al_2O_3 и Rb_2CO_3 в исходную реакцию смесь $\text{Cs}_{(1-x)}\text{Rb}_x\text{LiB}_6\text{O}_{10} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$, где $0 < x < 0,5$ и $0 < y < 0,3$, дало оптимальный результат при $x = 0,07$ и $y = 0,3$, полученный после отжига при 500°C в течение 80 часов (рис. 27).

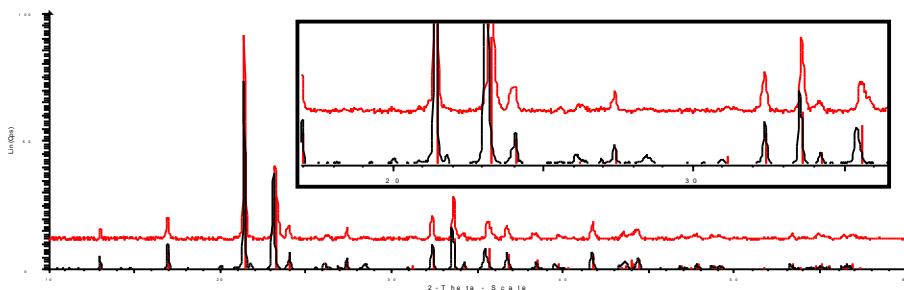


Рис. 27. Фрагмент рентгенограммы Rb_2O 7 мол% Al_2O_3 7 мас% (верхняя) и CLBO 10 мол% Rb_2O с 7 мас% Al_2O_3 (нижняя) после отжига (500°C 80 часов).

Легированный CLBO обладает меньшей гигроскопичностью по сравнению с CLBO без легирования. За 2 недели нахождения на

открытом воздухе его масса увеличилась лишь на 2%, а нелегированного – на 9%. После прокаливания в течение 10 часов при 250-300°C интенсивность рефлексов дифрактограммы легированного CLBO не изменилась, а у нелегированного – уменьшилась.

Кристаллы $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, легированные оксидами Al_2O_3 и Rb_2O , выращивались совместно с сотрудниками Института минералогии и петрографии СО РАН (г. Новосибирск) методом TSSG, где в качестве растворителя использовали CsLiMoO_4 и NaF . Выращенные кристаллы $\text{CLBO}:\text{Al}$ (рис. 28) оптически прозрачны, без видимых трещин и включений, и при годовой выдержке кристалл не изменился по массе и прозрачности. Также была получена друза из монокристаллов $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}:\text{Rb,Al}$ (рис. 29).

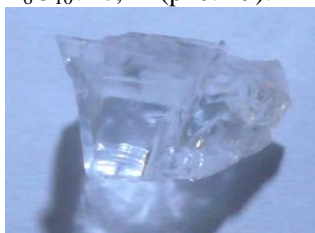


Рис. 28. Кристалл $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}:\text{Al}$.



Рис. 29. Кристалл $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}:\text{Rb,Al}$.

Анализ литературных данных по исследованию ограничивающих двойных оксидных систем $\text{M}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$) и $\text{MO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) выявил разногласия в данных разных авторов. Проведённое обобщение позволило выделить некоторые особенности поведения боратов, к которым можно отнести склонность к стеклованию, образование метастабильных соединений в области, богатой B_2O_3 , а также существование высокотемпературных фаз. Из представленных литературных данных видно, что по мере расширения методологических возможностей исследований изменяется и уточняется характер фазовых отношений.

Для выявления закономерностей влияния природы катионов на состав и структуру образующихся соединений известные в литературе и полученные нами двойные бораты представлены в таблице 3.

Сравнение известных данных по боратным системам с полученными нами позволило установить следующее:

- большинство известных двойных боратов относится к боратам, содержащим Li, Na и K (табл. 3);

- образование фаз состава 1:2:1 характерно для систем $M_2O - AO - B_2O_3$ ($M = Li, Na, K, Rb; A = Mg, Ca, Sr, Ba$), а в системах $M_2O - MgO - B_2O_3$ ($M = Cs, Tl$) образование соединений состава 1:2:1 не наблюдается (табл. 3 и 4);
- фазы состава 1:2:1 с Li и Na кристаллизуются в пр.гр. $C 1 2/c 1$, а с увеличением ионного радиуса M^+ структура меняется, переходит от моноклинной к кубической сингонии;
- особенностью структур боратов состава 1:2:1 систем $M_2O - MgO - B_2O_3$ ($M = K, Rb$) является наличие достаточно больших полостей для внедрения дополнительных элементов или замещения атомов M^I или M^{II} на близкие по размеру и заряду атомы;
- общим для структур соединений состава 1:2:1 является анионный каркас из BO_3 -группировок, которые не соединены в более крупные кластеры, и поэтому к.ч. по кислороду для атомов бора не меняется;
- с увеличением ионного радиуса щелочноземельного элемента возрастает число фаз двойных боратов;
- при мольном соотношении, соответствующему неравенству $M^+ \ll M^{2+}$, возможна кубическая или ромбическая сингония;
- при мольном соотношении, соответствующему неравенству $M^+ < M^{2+} \ll B_2O_3$, структура соединений обладает гексагональной сингонией;
- с увеличением ионного радиуса щелочноземельного элемента (для соединений состава 1:2:1) увеличивается к. ч. по кислороду (табл. 4);
- состав соединения не определяет пространственную группу;

Таблица 4

Двойные бораты $MABO_3$ ($M = Li, Na, K, Rb; A = Mg, Ca, Sr, Ba$).

Номер ICSD	Формула	Пр.гр.	К. Ч. По O		
			M^I	A^{II}	B^{III}
67226-ICSD	$LiMgBO_3$	$C 1 2/c 1$	5(4)	5(3)	3
249567-ICSD	$NaMgBO_3$	$C 1 2/c 1$	8(6)	9(6)	3
Наши данные	$KMgBO_3$	$P 2_1 3$	6(5)	6(4)	3
Наши данные	$RbMgBO_3$	$P 2_1 3$	6(5)	6(4)	3
99386-ICSD	$LiCaBO_3$	$P b c a$	5(3)	7(4)	3
260185-ICSD	$NaCaBO_3$	$P m m n Z$	6 и 8	7(4)	3
92842-ICSD	$LiSrBO_3$	$P 1 2_1/n 1$	5(3)	7(4)	3
172420-ICSD	$NaSrBO_3$	$P 1 2_1/c 1$	6(4)	9(6)	3
92843-ICSD	$LiBaBO_3$	$P 1 2_1/n 1$	5(3)	8(5)	3
73218-ICSD	$LiBaBO_3$	$P 1 2_1/c 1$	5(3)	9(5)	3
250086-ICSD	$NaBaBO_3$	$C 1 2/m 1$	6(4)	9(6)	3
80110-ICSD	$NaBaBO_3$	$C 1 2/m 1$	6(4)	9(6)	3

- способность образовывать соединения того или иного состава зависит как от ионного радиуса одновалентного металла, так и от строения внешней электронной оболочки (радиусы Rb и Tl в соединениях RbMgVO_3 и $\text{Tl}_2\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ по Шеннону).

Бораты кубической сингонии (пр.гр. $P2_13$) состава $\text{M}_x\text{A}_y(\text{B}_2\text{O}_3)_z$ в литературе нами не обнаружены. В связи с этим новые бораты MMgVO_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) образуют начало «нового» структурного типа боратов (табл. 3 и 4). Замещение Mg на другие металлы с близкими размерами, возможно, даст продолжение ряда боратов с общей формулой MAVO_3 (пр.гр. $P2_13$).

ВЫВОДЫ

- Впервые:

- 1) изучены фазовые равновесия в тройных оксидных системах $\text{M}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ (где $\text{M} = \text{Li} \div \text{Cs}, \text{Tl}$) в субсолидусной области и построены изотермические разрезы

- 2) выделены 3 новые группы двойных боратов: $\text{M}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$), MMgVO_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{M}_2\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Tl}$)

- 3) подтверждено образование $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_3$ и MMgVO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$).

- Методом Ритвельда и минимизации производной разности (МПР) решена кристаллическая структура MMgVO_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) и уточнены кристаллографические характеристики KMgVO_3 ($a = 6.8302(4) \text{ \AA}$, пр. гр. $P2_13$) и RbMgVO_3 ($a = 6.94926(5) \text{ \AA}$, пр. гр. $P2_13$).

- Колебательная спектроскопия $\text{M}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ и MMgVO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) показала изоструктурность и центросимметричность изоформульных соединений.

- Изучены ТЛ свойства $\text{M}_{24}\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$), MMgVO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), $\text{M}_2\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Tl}$) при облучении β -источником и лампой УФ- света и показана перспективность их использования в качестве дозиметров ионизирующего излучения.

- Результаты проведенных исследований по допированию тетраборатов магния и кальция показали, что они являются основой для создания высокочувствительных термолуминофоров $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Dy}, \text{Li}$, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Dy}, \text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl}$), а легирование цезий-литиевого бората алюминием и рубидием позволяет получить совершенные кристаллы, которые могут найти применение в лазерном приборостроении.

Список цитированной литературы:

1. Rietveld H.D. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H.D. Rietveld // Journal of Applied Crystallography, V. 2 (1969) pp. 65-71.
2. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // Journal of Applied Crystallography, V. 37 (2004) pp. 743-749.
3. International Center for Diffraction Data. Powder diffraction files-2.
4. Григорьев А.И., Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / А.И. Григорьев. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 86 с.
5. Кадзуо Накамото, ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Кадзуо Накамото; под ред. Ю.А. Пентина, М.: Мир, 1991. – 536 с.
6. Tekin E. Thermoluminescence studies of thermally treated $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ / E. Tekin, A. Ege, T. Karali, P.D. Townsend, M. Proki // Radiation Measurements, V. 45 (2010) pp. 764-767.
7. Inorganic Crystal Structure Database version 2010-1, FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure (2010).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Базарова Ж.Г. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ / Ж.Г. Базарова, А.И. Непомнящих, А.А. Козлов, В.Д. Богдан-Курило, Б.Г. Базаров, А.К. Субанакон, Р.В. Курбатов // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 12. – С. 2088-2090.
2. Курбатов Р.В. Фазовые равновесия в системах $\text{Me}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{Rb}$) / Р.В. Курбатов, Б.Г. Базаров, А.К. Субанакон, Ж.Г. Базарова // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 2. – С. 311-316.
3. Курбатов Р.В. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ / Р.В. Курбатов, Б.Г. Базаров, А.К. Субанакон, Ж.Г. Базарова // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 190-192.
4. Субанакон А.К. Система $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ / А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, А.И. Непомнящих, Б.И. Рогалев, А.А. Козлов, В.Д. Богдан-Курило, Ж.Г. Базарова, Р.В. Курбатов // Материалы всероссийского научного чтения с международным участием, посвященного 75-летию со дня рождения чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоева. – Улан-Удэ, 2007. – С. 124-125.
5. Subanakov A.K. Phase relations in the $\text{Me}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) systems / А.К. Subanakov, В.Г. Bazarov, R.V. Kurbatov, J.G. Bazarova // The Third International Symposium «Chemistry & Food Safety-2008». – Ulaanbaatar, 2008. – P. 63-65.
6. Курбатов Р.В. Равновесия фаз в системах $\text{Me}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) / Р.В. Курбатов, Б.Г. Базаров, А.К. Субанакон, Ж.Г. Базарова // Сб. науч. тр. Сер., Химия и биологически активные вещества природных соединений. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2009. – Вып. 14. – С. 90-96.
7. Курбатов Р.В. Тройные системы $\text{Me}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) / Р.В. Курбатов, А.К. Субанакон // Материалы доклада V школы-семинара молодых ученых России. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН,

2009. – С. 208.

8. Курбатов Р.В. Фазовые равновесия в системах $\text{Me}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$) / Р.В. Курбатов, Б.Г. Базаров, А.К. Субанакон, Ж.Г. Базарова // Вестник БНЦ СО РАН. – 2009. – Окт.-дек. – С. 105.

9. Субанакон А.К. Фазовые равновесия в системе $\text{Tl}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ / А.К. Субанакон, Р.В. Курбатов, Б.Г. Базаров // Вестник Бурят. гос. ун-та. Сер.: Химия, физика. – 2009. – Вып. 3. – С. 100-102.

10. Субанакон А.К. Фазовые равновесия в системе $\text{Tl}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$. / А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, Р.В. Курбатов, Ж.Г. Базарова // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу. – Пермь, 2010. – С. 110.

11. Субанакон А.К. Термоллюинофоры на основе щелочных и щелочноземельных металлов / А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, Р.В. Курбатов, Ж.Г. Базарова // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы Всерос. молодежной науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2011. – С. 51-53.

12. Субанакон А.К. Анализ эффекта вторичного допирования на термоллюиноесцентные свойства $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ и $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ / А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, Р.В. Курбатов, Ж.Г. Базарова // Материалы докл. VI школы-семинара молодых ученых России. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2011. – С. 114.

13. Kurbatov R.V. Phase formation in $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ system and crystal structure of new double borate / R.V. Kurbatov, B.G. Bazarov, L.A. Solovyev, A.K. Subanakov, Zh.G. Bazarova // International Conference for Minerals and Materials, Mongolia, Ulaanbaatar, 29-30 September, 2011. – P. 83-84.

Подписано в печать 20.01.2012 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 1,2 печ. л. Тираж 120. Заказ № 4.

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН.
670047 г. Улан-Удэ ул. Сахьяновой, 6.