

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОНОКЛИННОГО $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$

© 2023 г. Т. Н. Хамаганова\*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*e-mail: khata@binm.ru

Поступила в редакцию 07.09.2022 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Новые медьсодержащие бораты  $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$  получены твердофазным методом и охарактеризованы РФА, ИК-спектроскопией. В области  $0 \leq x < 0.08$  образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения со структурой моноклинного  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ). При замене атомов кадмия на меньшие по размеру атомы меди параметры элементарных ячеек в наблюдаемом ряду линейно уменьшаются. Данные ИК-спектров и РФА согласуются, подтверждая наличие в структуре  $\text{VO}_3$ - и  $\text{VO}_4$ -анионов. Исследована зависимость интенсивности термолюминесценции от содержания активатора в интервале 25–400°C. Интенсивность термовысвечивания полученных боратов возрастает с ростом содержания активатора до максимального значения  $x = 0.06$ , а затем уменьшается. Порошковые бораты, изученные в работе, могут стать основой при создании новых люминесцентных материалов.

**Ключевые слова:** поликристаллические бораты свинца и кадмия, активатор, рентгенофазовый анализ, ИК-спектры, термолюминесценция

**DOI:** 10.31857/S0002337X23040036, **EDN:** GMDTPR

### ВВЕДЕНИЕ

Оксидные кристаллические материалы, содержащие активные ионы редкоземельных, тяжелых и переходных металлов, используются как люминофоры в светодиодах и сцинтилляторах. Боратные соединения выделяются среди кислородных неорганических материалов многообразием составов, структур, совокупностью уникальных физико-химических свойств и широким спектром технологических приложений, что делает их привлекательными для научного сообщества [1–10].

Известно, что эффективным способом модификации прикладных свойств многих классов неорганических соединений (фосфатов, молибдатов, вольфраматов, ванадатов, боратов и др.) является замещение катионов в их кристаллических структурах. Катионные замещения в пределах одного структурного типа позволяют осуществлять направленный синтез кристаллических фаз и регулирование необходимых свойств. Двойной борат свинца-кадмия состава  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  получен нами при изучении тройной оксидной системы  $\text{PbO}-\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_5$ . Соединение  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/n$ ). Его кристаллическая структура исследована на мо-

нокристалле и описана в [11]. Каркасная структура содержит борокислородные слои  $[(\text{V}_6\text{O}_{12})^{6-}]_n$ , параллельные плоскости  $ab$ . Между ними проходят цепочки  $\text{CdO}_6$ -октаэдров, формирующие другие двумерные слои  $[\text{Cd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}]^{4-}$ , имеющие ту же направленность вдоль плоскости  $ab$ . Эти двумерные слои  $[\text{Cd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}]^{4-}$ , соединяясь мостиковыми димерами, из связанных ребрами  $\text{CdO}_7$ -полиэдров формируют трехмерную  $[\text{Cd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}]^{2-}$  анионную сетку. В пустотах трехмерного каркаса располагаются атомы Pb, координированные семью атомами кислорода. Атомы бора в структуре проявляют к. ч. 3 и 4. Интерес к сложному борату  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  обусловлен его свойствами. Ранее изоморфным замещением в этом соединении ионов  $\text{Cd}^{2+}$  на ионы  $\text{Mn}^{2+}$  были получены твердые растворы, проявляющие эмиссию при возбуждении излучением стронций-иттриевого  $\beta$ -источника [12]. Ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  относятся к числу известных и распространенных активаторов, успешно применяемых для создания люминесцентных материалов современной светотехники [13–17]. В продолжение работ по поиску и изучению новых эффективных материалов нами предпринято настоящее исследование.

**Таблица 1.** Кристаллографические и термические характеристики фаз  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ )

Фаза	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град	$V$ , Å <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °C
$\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ *	6.5570(3)	6.9924(4)	19.2094(10)	90.285(4)	880.72(8)	731
$\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$	6.5618(3)	6.9868(4)	19.2081(8)	90.250(3)	880.61(7)	734
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.02\text{Cu}^{2+}$	6.5585(5)	6.9899(7)	19.211(2)	90.259(6)	880.9(1)	
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.03\text{Cu}^{2+}$	6.5578(7)	6.9892(6)	19.209(2)	90.328(7)	880.7(1)	
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.04\text{Cu}^{2+}$	6.5585(6)	6.9888(6)	19.212(2)	90.260(5)	880.3(1)	
$\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.05\text{Cu}^{2+}$	6.5566(5)	6.9883(6)	19.210(2)	90.250(6)	880.0(1)	728

\* Монокристалльные данные.

Цель работы – синтез новых люминесцентных материалов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{Cu}^{2+}$  со структурой двойного бората свинца-кадмия  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ , изучение их физико-химических и спектральных характеристик при возбуждении ультрафиолетовым светом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серия поликристаллических боратов составов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{Cu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08$ ) получена методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали предварительно прокаленные при 500°C оксиды металлов PbO, CdO, CuO и борную кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Все реактивы имели квалификацию “х. ч.”. Стехиометрические соотношения смесей исходных компонентов отжигали в интервале температур от 350 до 640°C в течение 160 ч с неоднократной промежуточной гомогенизацией. Синтез порошковых образцов проводили в платиновых тиглях на воздухе ступенчатым повышением температуры на 50–100°C.

Контроль за протеканием реакций осуществляли рентгенографически. Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом порошковом дифрактометре BRUKER D-8 Advance AXS ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, VANTEC-детектор) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ , скорость записи 1 град/мин. Индексирование порошковых образцов проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных монокристалла  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  из [11]. Уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных порошков выполняли по программе TOPAS-4.

Температуру плавления полученной фазы определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе JUPITER STA 449с фирмы NETZSCH. Навеску массой 18.8 мг помещали в Pt-тигель и нагревали в среде аргона в интервале 25–750°C. Нагрев и охлаждение образца проводили со скоростью 10°C/мин.

ИК-спектры поглощения синтезированных фаз записывали на ИК-Фурье-спектрометре ALPHA (BRUKER) в таблетках с KBr в диапазоне волно-

вых чисел 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Отнесение полос поглощения выполнено на основании данных [18–21].

Термолюминесцентные свойства порошков исследовали в интервале 25–400°C на оригинальной спектрометрической установке, состоящей из печи, терморегулятора, самописца и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), описанной нами ранее [22]. Источником УФ-излучения служил кварцевый облучатель марки ОУФК-09-1 с эффективным спектральным диапазоном излучений 205–315 нм. Дозу УФ-излучения варьировали временем воздействия на образцы облучателем (5–15 мин). Свечение фиксировали с помощью ФЭУ с диапазоном регистрации 300–600 нм. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировались по сигналу от эталона – фторида лития LiF:Mg,Ti (TLD-100).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы индивидуального бората  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  и легированных образцов практически не отличаются расположением рефлексов и их относительными интенсивностями (рис. 1).

В табл. 1 приведены кристаллографические и термические характеристики некоторых фаз. При замене атомов кадмия на меньшие по размеру атомы меди параметры решеток линейно уменьшаются. Монотонное уменьшение параметров и объемов моноклинных ячеек указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов в рассматриваемой области концентраций.

По результатам ДСК, полученная фаза  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}:0.05\text{Cu}^{2+}$  не претерпевает полиморфных превращений вплоть до плавления при 728°C (рис. 2). Как и в случае индивидуального соединения, характер плавления медьсодержащего бората incongruentный.

ИК-спектры образцов  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.03\text{Cu}^{2+}$ , представленные на рис. 3, проявляют значительное сходство по форме и положению полос поглощения, что свидетельствует о близости их кристаллических структур и согласуется с результатами РФА.

Рассмотрим ИК-спектры поглощения 1 и 2 (рис. 3) в спектральном диапазоне 400–2000  $\text{cm}^{-1}$ ,

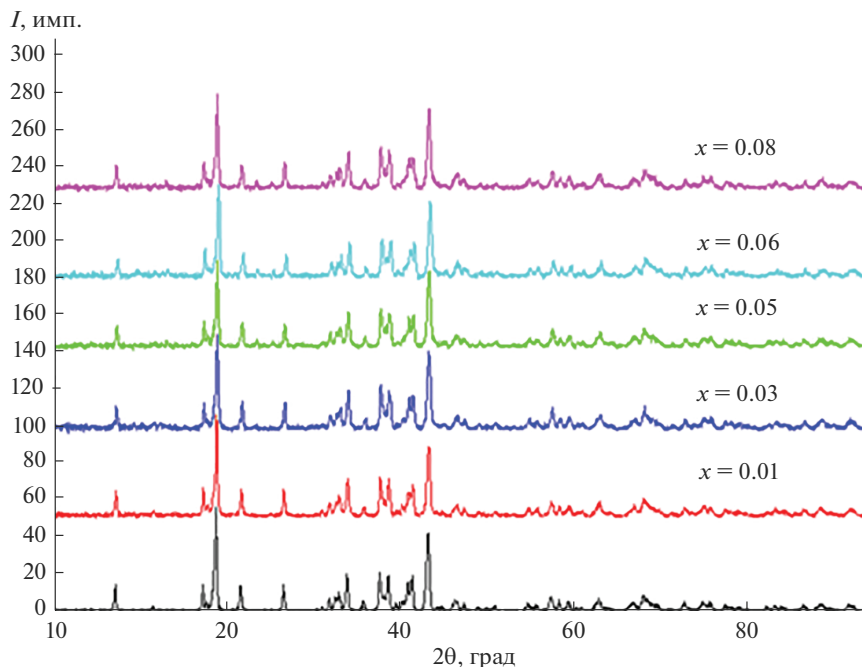


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$ .

в котором обычно проявляются колебания борокислородных связей  $\text{VO}_3$ - и  $\text{VO}_4$ -групп.

В соответствии с двойкой координацией атомов бора в структуре  $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  спектры поглощения полученных фаз должны содержать полосы, отвечающие колебаниям  $\text{VO}_3^{3-}$ - и  $\text{VO}_4^{5-}$ -анионов. В обоих спектрах имеются полосы  $\sim 1383 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к асимметричному валентному колебанию ( $\nu_3$ )  $\text{VO}_3^{3-}$ -групп. Интенсивные полосы, регистрируемые в области  $987\text{--}1181 \text{ см}^{-1}$ , отвечают асимметричным валентным колебаниям ( $\nu_3$ )  $\text{VO}_4$ -групп. Максимумы полос при  $895$  и  $\sim 989 \text{ см}^{-1}$  в спектрах обеих фаз соответствуют валентным симметричным колебаниям ( $\nu_1$ )  $\text{VO}_3^{3-}$ -анионов. Деформационным колебаниям ( $\nu_2$ ) и ( $\nu_4$ )  $\text{VO}_3$ -групп отвечают полосы поглощения в области  $659\text{--}795 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые пики поглощения при  $577$  и  $414 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к симметричному ( $\nu_1$ ) и деформационному ( $\nu_2$ ) колебаниям связей в борокислородных тетраэдрах соответственно.

В настоящей работе изучение люминесцентных свойств выполнено построением температурной зависимости интенсивности термолюминесценции новой серии полученных боратов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$  при различном содержании допирующего металла. Эксперименты показали свечение легированных материалов в изученном интервале температур. Максимальные значения интенсивности термолюминесценции полученной серии боратов наблюдали при  $130\text{--}170^\circ\text{C}$ , что согласуется с данными по термолюминесцен-

ции тетраборатов  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ ,  $\text{Li}$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  [2, 13–15],  $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  [16],  $\text{CdB}_4\text{O}_7$  [17].

Результаты исследования термолюминесцентных свойств серии полученных боратов приведены на рис. 4. Кривые термического высвечивания образцов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{Cu}^{2+}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.06, 0.08$ ) при возбуждении УФ в течение 5 и 10 мин практически одинаковы. Отмечено, что интенсивности термолюминесценции представленных боратов не уступают интенсивности первого максимума промышленного люминофора (TLD-100). Во фтористом литии, по [23], максимумы интенсивности свечения наблюдаются в УФ-области спектра излучений приблизительно при  $220$  и  $320^\circ\text{C}$ .

Из рис. 4 видно, что интенсивность термолюминесценции возрастает с ростом концентрации активатора и достигает максимального значения

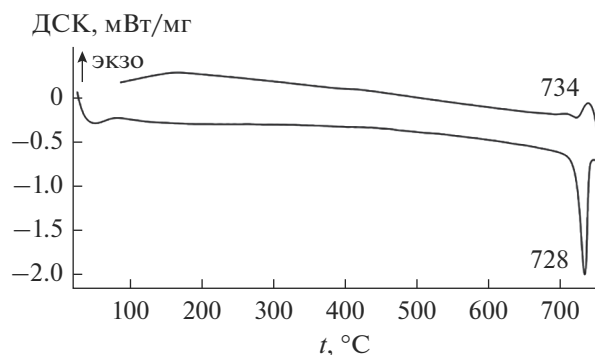


Рис. 2. Кривые нагрева и охлаждения образцов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}:0.05\text{Cu}^{2+}$ .

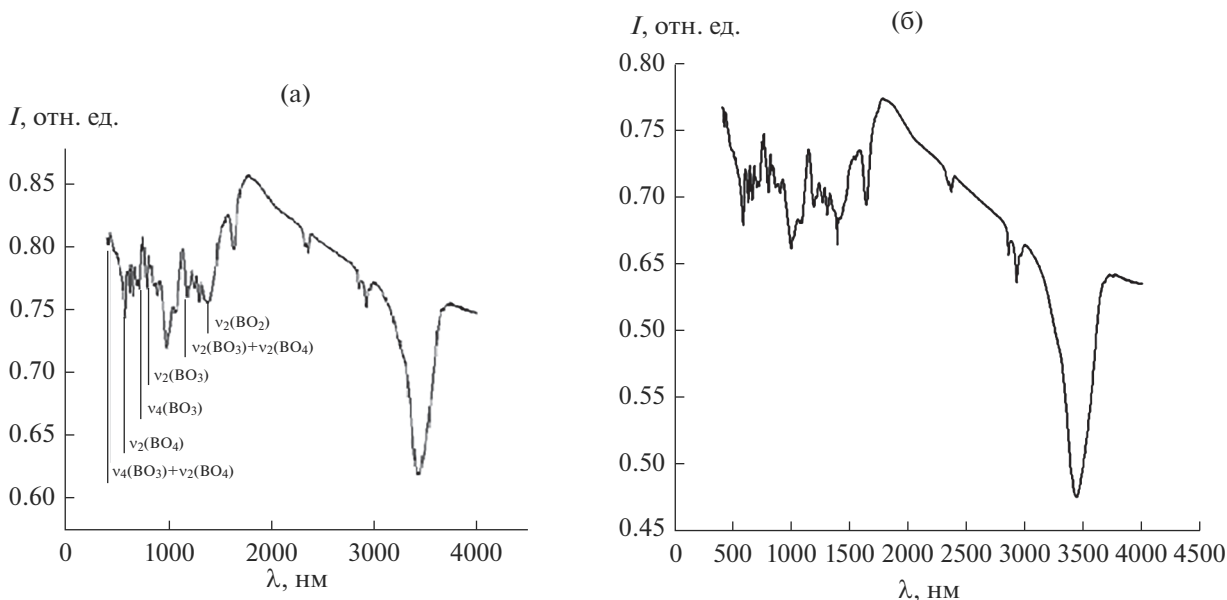


Рис. 3. ИК-спектры образцов  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  (а) и  $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:0.03\text{Cu}^{2+}$  (б).

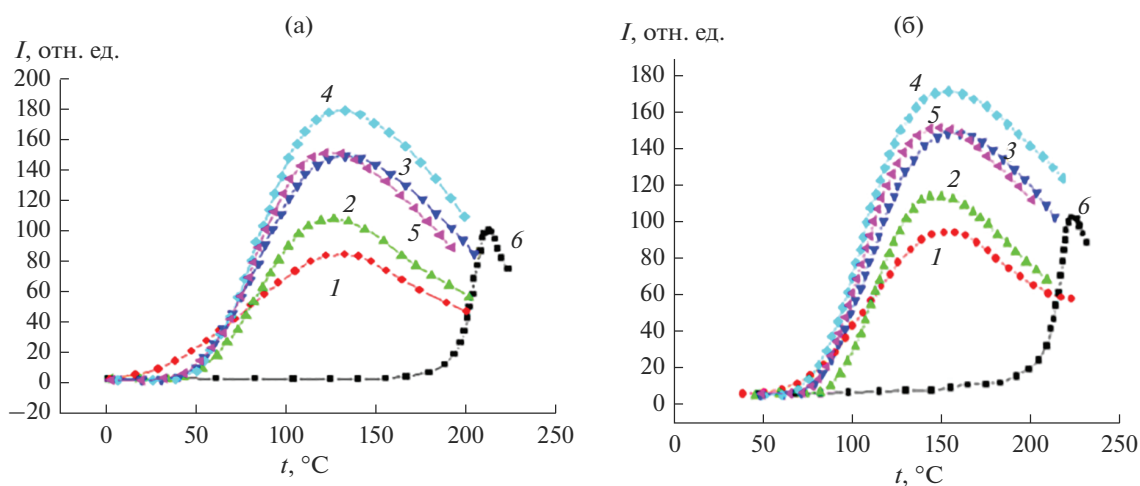


Рис. 4. Кривые термического высвечивания образцов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$  с  $x = 0.03$  (1), 0.05 (2), 0.07 (3), 0.06 (4), 0.08 (5); LiF – (6) при возбуждении УФ в течение 10 (а), 5 мин (б).

для образца с  $x = 0.06$ . Дальнейшее повышение содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  снижает интенсивность свечения. Мы сравнили результаты, полученные с использованием УФ-источника облучения, с данными [12, 22], где использовали  $\beta$ -лучи. Образцы, подвергшиеся УФ-облучению, показали близкую интенсивность термолюминесценции при значительно меньшей продолжительности облучения: 5–10 мин вместо 1–2 ч.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Извалентным замещением ионов кадмия на ионы меди в двойном борате  $\text{PbCd}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$  синтезированы фазы переменного состава. В изученном интервале концентраций  $0 < x \leq 0.08$  установлено

образование непрерывного ряда твердых растворов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{12}:x\text{Cu}^{2+}$ .

Определены кристаллографические, термические и спектральные характеристики отдельных фаз полученного ряда. Показано, что фазы возбуждаются ультрафиолетом, проявляя термолюминесценцию в интервале 25–400°C. Максимальное свечение показал образец с  $x = 0.06$ .

Полученный люминофор может найти применение в качестве люминесцентной матрицы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные данные получены на оборудовании ЦКП БИП СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mill B.V., Tkachuk A.M., Belokoneva E.L., Ershova G.I., Mironov D.I., Razumova I.K. Spectroscopic Studies of  $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Gd}$ ) Crystals // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 275–277. P. 291–294. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00320-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00320-X)
2. Furetta C., Kitis G., Weng P.S., Chu T.C. Thermoluminescence Characteristics of  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy, Na}$  // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A.* 1999. V. 420. № 3. P. 441–445. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)01198-X](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01198-X)
3. Li X.Z., Wang C., Chen X.L., Li H., Jia L.S., Wu L., Du Y.X., Xu Y.P. Syntheses, Thermal Stability, and Structure Determination of the Novel Isostructural  $\text{RBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$  ( $\text{R} = \text{Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ ) // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 8555–8560. <https://doi.org/10.1021/ic049710m555>
4. Мальцев В.В., Волкова Е.А., Митина Д.Д., Леонюк Н.И., Козлов А.Б., Шестаков А.В. Выращивание и физико-химические свойства кристаллов  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R} = \text{Y, Nd, Gd, Lu}$ ) и  $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$  ( $\text{R} = \text{Y, La, Gd}$ ) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 645–658. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20060081>
5. Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Стефанович С.Ю., Волков А.С., Димитрова О.В. Синтез, уточнение кристаллической структуры и нелинейно-оптические свойства  $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})$ . Сравнительная кристаллохимия триборатов кальция // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 712–718. <https://doi.org/10.7868/S0023476115050203>
6. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic Characteristic of  $\text{Ce}^{3+}$  at Two Different Sites in  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$  under Ultraviolet Excitation // *Оптика и спектроскопия.* 2014. Т. 117. № 1. С. 70–75. <https://doi.org/10.7868/S0030403414070034>
7. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K. Novel  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Eu}^{3+}$  Red Phosphor: Synthesis, Crystal Structure, Luminescent and Thermal Properties // *Solid State Sci.* 2017. V. 70. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.06.009>
8. Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S., Bazarov B.G., Bazarova J.G., Gavrilova T.A., Krylov A.S., Molokeev M.S., Oreshonkov A.S., Stefanovich S.Yu. Structural and Spectroscopic Properties of New Noncentrosymmetric Self-Activated Borate  $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$  with  $\text{B}_5\text{O}_{10}$  Units // *Mater. Design.* 2018. V. 140. P. 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.004>
9. Simura R., Kawai S., Sugiyama K. Phase Transition and Thermal Expansion of  $\text{Ba}_3\text{RB}_3\text{O}_9$  ( $\text{R} = \text{Sm–Yb, and Y}$ ) // *High Temp. Mater. Processes.* 2017. V. 36. № 8. P. 763–769. <https://doi.org/10.1515/HTMP-2015-0290>
10. Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Rashchenko S.V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Simonova E.A., Kokh A.E. Growth and Crystal Structure of  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$  Borate and Its  $\text{Tb}^{3+}$  Doped Green-Emitting Phosphor // *J. Lumin.* 2020. V. 217. P. 116755. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116755>
11. Hao Y.-C., Xu X., Kong F., Song J.-L., Mao J.-G.  $\text{Pb-Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$  and  $\text{EuZnB}_5\text{O}_{10}$ : Syntheses, Crystal Structures and Characterizations of Two New Mixed Metal Borates // *CrystEngComm.* 2014. V. 16. P. 7689–7695. <https://doi.org/10.1039/c4ce00777h>
12. Хамаганова Т.Н. Синтез и термолюминесцентные свойства твердых растворов  $\text{PbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{B}_6\text{O}_{12}$  // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 317–321. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030114>
13. Senguttuvan N., Ishii M., Shimoyama M., Kobayashi M., Tsutsui N., Nike M., Dusek M., Shimizu H.M., Oku T., Adachi T., Sakai K., Suzuki J. Crystal Growth and Luminescence Properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Single Crystals Doped with Ce, In, Ni, Cu and Ti Ions // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2002. V. 486. № 1–2. P. 264–267. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00714-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00714-3)
14. Manam J., Sharma S.K. Evaluation of Trapping Parameters of Thermally Stimulated Luminescence Glow Curves in Cu-Doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Phosphor // *Radiat. Phys. Chem.* 2005. V. 72. № 4. P. 423–427. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.03.010>
15. Doull B.A., Oliveira L.C., Wang D.Y., Milliken E.D., Yukiwara E.G. Thermoluminescent Properties of Lithium Borate, Magnesium Borate and Calcium Sulfate Developed for Temperature Sensing // *J. Lumin.* 2014. V. 146. P. 408–417.
16. Hahira M.E., Saion E., Soltani N., Abdullah W.S.W., Navasery M., Saraee K.R.E., Deyhimi N. Thermoluminescent Dosimetry Properties of Double Doped Calcium Tetraborate ( $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Cu-Mn}$ ) Nanophosphor Exposed to Gamma Radiation // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 582. P. 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.027>
17. Annalakshmi O., Jose M.T., Venkatraman B., Amarendra G. Synthesis and Study on the Luminescence Properties of Cadmium Borate Phosphors // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 50. P. 494–498. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.046>
18. Пир П.В., Шабанов Е.В., Доценко В.П. Синтез и ИК-спектроскопическое изучение боратов стронция // *Вестн. Одесского нац. ун-та.* 2005. Т. 10. Вып. 1. С. 21–27.
19. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов; пер. с англ. / Под ред. Савилова С.В. М.: Технофера, 2007. 368 с.
20. Hanuza J., Maczka M., Lorenc, Kaminskii A.A., Becker P., Bohaty L. Polarized Raman and IR Spectra of Non-Centrosymmetric  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  Single Crystal // *J. Raman Spectrosc.* 2008. V. 39. P. 409–414. <https://doi.org/10.1002/jrs.1840>
21. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П., Фурсова Т.Н., Шмытько И.М. Спектральные и структурные особенности соединений  $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$  // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1558–1569.
22. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г., Субанакоев А.К., Перевалов А.В. Синтез и термолюминесцентные свойства  $\text{CdB}_4\text{O}_7\text{:Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 59–63. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010109>
23. Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F. Thermoluminescence as a Research Tool // *Science.* 1953. V. 117. P. 343–349. <https://doi.org/10.1126/science.117.3040.343>