

УДК 548.5

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАН-МАГНИЕВЫХ ПЕНТАБОРАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tb³⁺ И Eu³⁺

© 2023 г. Д. Д. Митина^{1, *}, В. В. Мальцев¹, Д. В. Дейнеко², Е. А. Волкова¹, Е. В. Копорулина^{1,3}, Н. Н. Кузьмин^{1,4,5}, В. Л. Косоруков¹, А. И. Жиляева¹, Д. А. Напрасников¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

³Институт комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Крюковский тупик, 4, Москва, 111020 Россия

⁴Институт спектроскопии Российской академии наук, Физическая ул., 5, Троицк, 108840 Россия

⁵Физтех-школа им. Ландау, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: varya-mitya@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

В работе показаны условия и результаты синтеза твердых растворов и выращивания монокристаллов $\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ из высокотемпературного раствора-расплава на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Исследованы структурные особенности, состав, термические характеристики, спектры люминесценции и спектры возбуждения ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} твердых растворов при $0.2 < x < 0.7$ и $0.1 < y < 0.6$. Для полученных монокристаллов рассчитаны СIE-спектры люминесценции, изготовлены действующие макеты излучателей.

Ключевые слова: бораты, монокристаллы, раствор-расплавная кристаллизация, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термический анализ, спектроскопия, люминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X23100093, EDN: CDENDU

ВВЕДЕНИЕ

В силу большого разнообразия структур кристаллические материалы на основе безводных боратов являются потенциальными носителями востребованных функциональных свойств [1]. Они используются в качестве активных сред лазеров [2] и нелинейных оптических материалов [3], некоторые их представители являются высокоэффективными люминофорами [4], мультиферроиками [5]. Получение кристаллических материалов для современных технических устройств в боратных средах осложняется теоретическими, методическими и инструментальными проблемами, характерными и для других материалов, выращиваемых из многокомпонентных сред.

Соединения RBO_3 , $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}-\text{Lu}$) перспективны в качестве люминофоров для создания мощных излучателей видимого диапазона с УФ-возбуждением [6–8]. На сегодняшний день светодиодное освещение является основ-

ным из наиболее перспективных приложений для таких материалов. Существуют три основных типа белых светодиодов: комбинация синего полупроводникового чипа с желтым люминофором; комбинация синего, зеленого и красного излучателей и, наконец, комбинация полупроводникового УФ-излучателя с синим, зеленым и красным люминофорами.

Часто в этом случае в качестве оптически нейтральной подложки применяются ортобораты RBO_3 ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}-\text{Lu}$) из-за высокой твердости, тугоплавкости, устойчивости в широком диапазоне температур, а также химической инертности. Эти бораты являются структурными аналогами широко распространенного в природе соединения CaCO_3 и имеют несколько разных структурных типов в зависимости от редкоземельного катиона в позиции Ca, а также от условий синтеза. В зависимости от размера R-катиона бораты кристалли-

зуются в кальцитовом, фатеритовом и арагонитовом структурных типах [9].

Подобные характеристики имеют люминофоры на основе широко известных “хантитовых” редкоземельно-алюминиевых ортоборатов с общей формулой $RAI_3(BO_3)_4$ ($R - Y, Nd-Lu$). Так, в работе [10] проведено полное спектроскопическое описание $GdAl_3(BO_3)_4$, легированного ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , в частности представлены спектры возбуждения при 7 К ионов Eu^{3+} в кристаллах $GdAl_3(BO_3)_4:Eu$ (3 ат. %) и $GdAl_3(BO_3)_4:Eu$ (3 ат. %), Tb (20 ат. %). Наиболее простой вид спектра возбуждения наблюдается для $GdAl_3(BO_3)_4:Eu$ (3 ат. %). Он состоит из двух асимметричных полос в области 100–275 нм. Более длинноволновая полоса соответствует переносу заряда с O^{2-} на ионы Eu^{3+} (≈ 240 нм), а высокоэнергетическая полоса (≈ 170 нм) относится к возбуждению боратных групп. В диапазоне 272–330 нм наблюдаются $f-f$ -переходы ионов Eu^{3+} и Gd^{3+} .

Редкоземельно-магниевые пентабораты $RMgB_5O_{10}$ ($R - Y, La-Er$), прежде всего благодаря возможности изоморфных замещений в позициях R, также могут применяться для изготовления люминофоров, не уступающих по совокупности физических свойств соединениям RBO_3 , при этом синтезируемых при более низких температурах и не имеющих фазовых переходов. Впервые на полученных поликристаллических образцах $RMgB_5O_{10}$ авторами [11, 12] были изучены люминесцентные свойства примесных ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в $LaMgB_5O_{10}$ в диапазоне 100–400 нм. Tb^{3+} -активированный борат имеет квантовый выход, превышающий 75%. Теоретические аспекты природы люминесценции в легированных $RMgB_5O_{10}$ приводятся и в работах [13, 14]. Позднее практические исследования люминесцентных свойств $LaMgB_5O_{10}:Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}$ проводились на порошковых образцах [15], нанокристаллических пленках $(La, Gd)MgB_5O_{10}$ на подложках из кварцевого стекла, получаемых золь-гель-методом [16], а также стеклах $LaMgB_5O_{10}$, легированных ионами Ce^{3+} , Tb^{3+} и Mn^{2+} [17]. Во всех перечисленных работах описываются $f-f$ -переходы в ионах Tb^{3+} с характерным зеленым свечением (переход $^5D_4-^7F_5$ при 543 нм) и в ионах Eu^{3+} с красным свечением (переход $^5D_0-^7F_0$ в диапазоне 580–750 нм) при возбуждении УФ-излучением 200–300 нм.

Вместе с тем, современные коммерчески доступные полупроводниковые источники УФ-излучения работают ближе к длинноволновой части (365–395 нм).

Редкоземельно-магниевые пентабораты кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$ (рис. 1). Структура состоит из пентаборатных блоков $[B_5O_{10}]$ из двух треугольников и трех тетраэдров. Эти блоки соединяются в кольца, которые образуют слои, параллельные оси b . Кольца объединены между собой по тетраэдрам, соединяющимся по вершинам, образуя четырехчленное кольцо. В межслоевом пространстве располагаются атомы катионов R и Mg [18].

Первоначально поликристаллические образцы редкоземельно-магниевого пентабората были получены в 1980 году в результате плавления смеси оксидов R_2O_3 ($R - La-Er$), MgO и B_2O_3 при $1200^\circ C$, а затем охлаждения со скоростью $15^\circ C/ч$ [18]. Концентрации MgO и B_2O_3 были избыточными в отношении стехиометрических количеств для компенсации потерь на испарение. Соединение $LaMgB_5O_{10}$ плавится конгруэнтно при $1140^\circ C$, т.е. его кристаллы можно было бы выращивать методом Чохральского, однако в этом случае возникают проблемы, связанные с высокой летучестью MgO и B_2O_3 , которые испаряются с разными скоростями, и поэтому сложно получить качественный кристалл большого размера и стехиометрического состава.

Целью данной работы было изучение возможности практического применения керамики и кристаллов $LaMgB_5O_{10}:Tb^{3+}, Ce^{3+}$ для создания современных высокоэффективных излучателей оптического диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по синтезу использовались оксиды редкоземельных элементов чистоты 99.996%, B_2O_3 , MgO , K_2MoO_4 , H_2MoO_3 квалификации не ниже “х. ч.”. Синтез поликристаллических образцов и выращивание кристаллов проводились в вертикальных печах сопротивления с фехралевым нагревателем. Контроль температуры осуществлялся с помощью прецизионного терморегулятора Протерм-100 с комплектом Pt/Rh–Pt-термопар (градуировка ПП10). Точность поддержания температуры в рабочей зоне печи составляла $\pm 0.1^\circ C$.

Твердофазный синтез производился при температуре $1000^\circ C$ в течение 5 ч. Исходная шихта в стехиометрических соотношениях прессовалась в таблетки в пресс-форме диаметром 15 мм с усилием 6×10^4 Н на гидравлическом прессе ПГР-10.

Выращивание монокристаллов $La_{1-x-y}Tb_xEu_yMgB_5O_{10}$ проводилось методом спонтанной кристаллизации из высокотемпературного раствора-расплава. Растворители на основе тримолибдата калия наиболее приемлемы для выращивания кристаллов различных семейств тугоплавких бо-

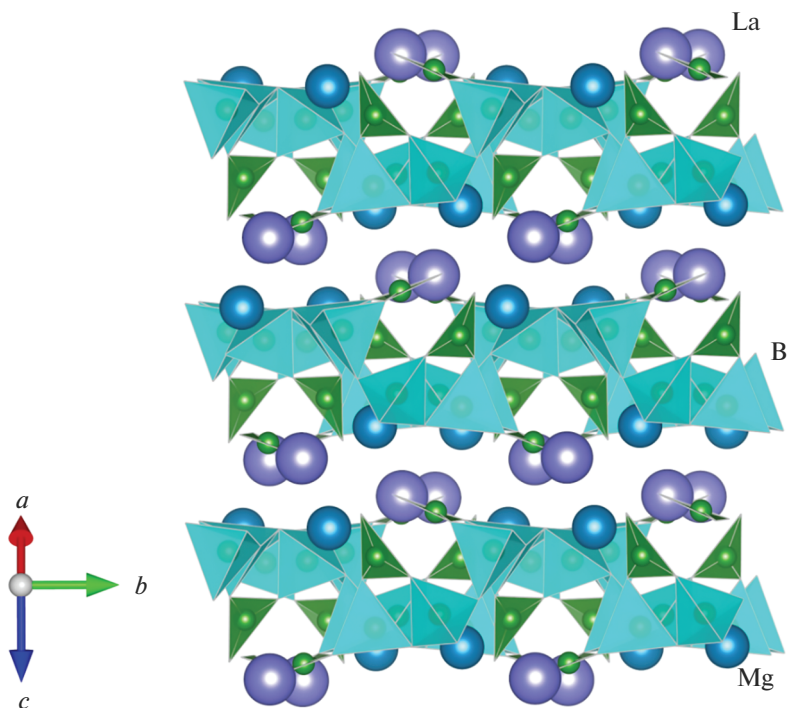


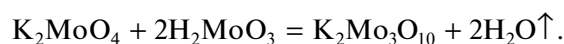
Рис. 1. Проекция *bc* структуры $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$.

ратов [19], однако следует отметить, что редкоземельно-магниево-бораты в расплаве $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ растворяются инконгруэнтно и в результате такого взаимодействия между $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ образуются новые кристаллические фазы, в основном оксиды исходных компонентов, а также RVO_3 . Температуры образования таких сокристаллизующихся фаз зависят от типа бората и его концентрации в растворе-расплаве, а их небольшие кристаллы, формирующиеся при повышенных температурах, действуют как дополнительные центры зарождения паразитических кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ в процессе охлаждения системы. Часто в результате инконгруэнтного растворения $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ расплав обогащается оксидами бора и редкоземельных металлов, а оксиды редкоземельных элементов в свою очередь способствуют формированию RVO_3 кальцитовый или же фатеритовой модификаций в зависимости от температуры [19].

Диапазон известных полей кристаллизации для $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ ограничен свойствами высокотемпературных растворов-расплавов на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и устойчивостью $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ в таком расплаве [20, 21]. В наиболее общем случае температуры плавления шихты обычно не выше 1050°C из-за значительного увеличения скорости разложения бората. Нижний предел температур (как правило, около 800°C) определяется существен-

ным повышением вязкости расплава с соответствующим снижением скорости роста кристаллов и началом массовой неуправляемой кристаллизации по всему объему тигля.

Для экспериментов по раствор-расплавной кристаллизации тримолибдат калия $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ предварительно синтезировали при 650°C из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции



Спонтанная кристаллизация $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ осуществлялась из раствора в расплаве в системе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. При спонтанной кристаллизации шихту помещали в платиновые тигли объемом 15 мл, нагревали до 1000°C и выдерживали в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температуру понижали со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 800°C и далее – по $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 300°C . Соотношение $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}/\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ изменялось от 40/60 до 90/10 мас. %. В ходе предварительных экспериментов оптимальная величина $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}/\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ определялась по таким показателям, как температура кристаллизации, выход и качество спонтанных кристаллов.

На рис. 2 показана полученная экспериментально зависимость размера и массы полученных кристаллов от доли $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. Оптимальное соотношение кристаллизующего вещества и раство-

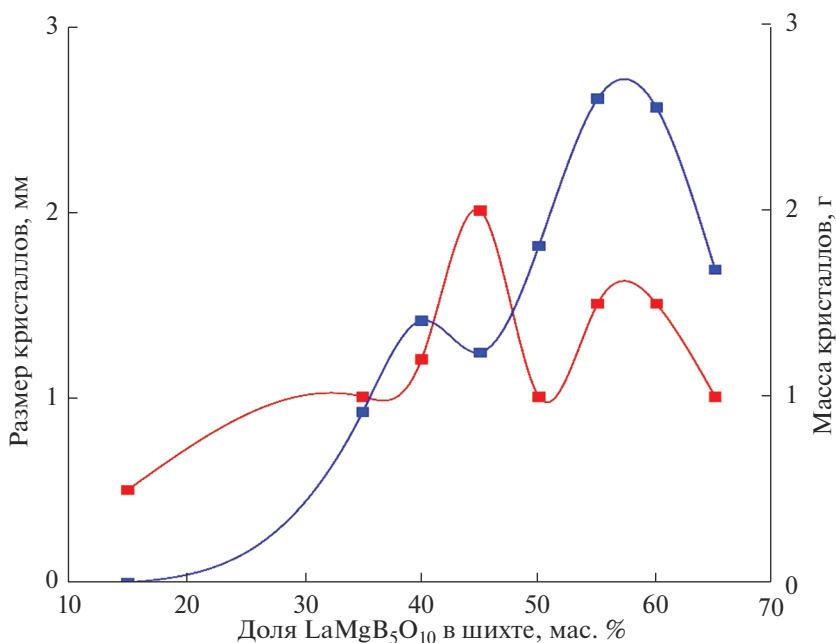


Рис. 2. Зависимости размера спонтанных кристаллов и общей массы полученных кристаллов от концентрации LaMgB₅O₁₀ в расплаве K₂Mo₃O₁₀.

рителя в шихте находится в интервале 55/45–60/40 мас. %. Средний размер и масса выращенных спонтанных кристаллов при таком соотношении максимальны.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex300 (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, непрерывный режим съемки, $2\theta = 6^\circ\text{--}70^\circ$). Идентификация синтезированных образцов осуществлялась с помощью программного пакета Match!, базы данных Crystallographic Open Database (COD) и базы данных неорганических кристаллов ICSD [22]. Параметры элементарных ячеек и сингония кристаллов определялись на четырехкружном монокристалльном дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Съемка проводилась на Mo-излучении ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) с использованием графитового монохроматора.

Для количественного химического анализа (ЕМРА) полированных образцов LaMgB₅O₁₀ использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV со спектрометрами INCA Energy-350 и INCA Wave-500.

Синтезированные образцы исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термагравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter® (Netzsch, Германия). Измерения проводились в атмосфере аргона в PtRh20-тиглях в температур-

ном диапазоне 50–1250°C со скоростью нагрева 20°C/мин.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения на керамических образцах и монокристаллах LaMgB₅O₁₀, легированных ионами Eu³⁺ и Tb³⁺, измерены на спектрометре Cary Eclipse (Agilent Technologies, ксеноновый источник 75 кВ, длительность импульсов $\tau = 2 \text{ мкс}$, частота $\nu = 80 \text{ Гц}$, разрешение 0.5 нм, медная ячейка 10 × 20 мм) при комнатной температуре. Все измерения проводились в одинаковых условиях с учетом приборной погрешности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердофазный синтез. Синтезированные поликристаллические образцы твердых растворов La_{1-x}Eu_xMgB₅O₁₀ и La_{1-x}Tb_xMgB₅O₁₀ показаны на рис. 3.

В результате рентгенофазовых исследований образцов LaMgB₅O₁₀:Eu и LaMgB₅O₁₀:Tb, полученных методом твердофазного синтеза, установлены пики примесной фазы ортоборатов типа RBO₃ (R – Y, La–Lu), пр. гр. $P\bar{6}c2$ (структурный тип фатерита). На рис. 4 представлена экспериментальная дифрактограмма продуктов твердофазного синтеза в системе R₂O₃–2MgO–10H₃BO₃, где R = La, Eu, в сравнении с рассчитанными спектрами основных фаз: YMgB₅O₁₀ (ICSD 4489) и TmBO₃ (COD 1511281). Также зафиксирован пик, кото-

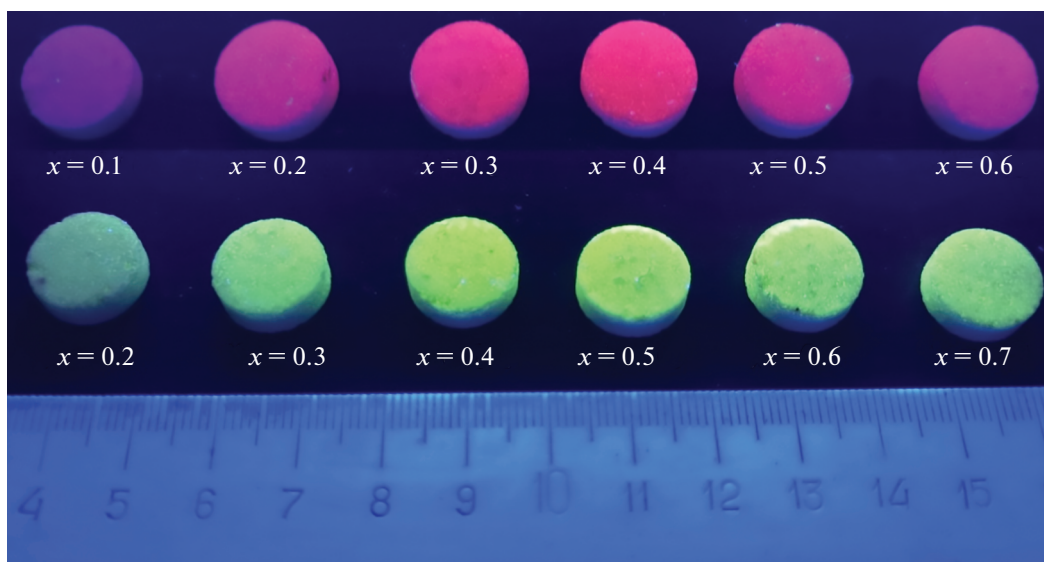


Рис. 3. Интенсивность люминесценции для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$) и $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.2-0.7$) при возбуждении ртутной лампой низкого давления (360–390 нм).

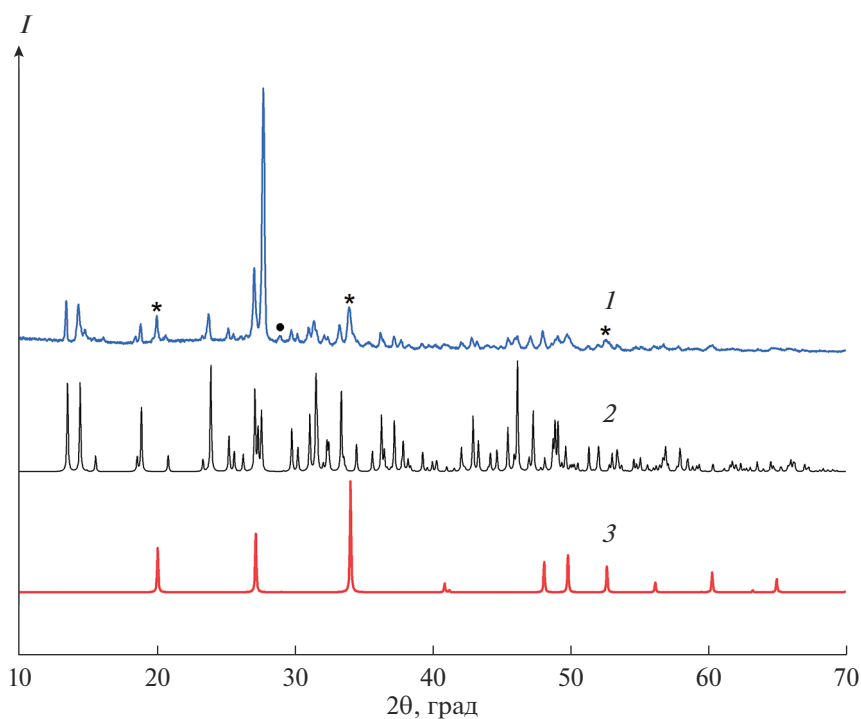


Рис. 4. Сопоставление экспериментальной дифрактограммы продуктов твердофазного синтеза $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ (1) с рассчитанными спектрами $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (ICSD 4489) (2) и TmBO_3 (COD 1511281) (3).

рый может быть связан с низкотемпературной триклинной модификацией EuVO_3 (пр. гр. $P\bar{1}$), которая переходит в высокотемпературную фатеритовую при $t > 1000^\circ\text{C}$ [23].

Присутствующая в синтезированных образцах примесь $\text{LaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$ может создавать в спектре

люминесценции пентаборатов дополнительные узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 542$ нм для фатеритовой модификации, соответствующие переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. В спектре люминесценции бората лантана, легированного европием, могут наблюдаться две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и ~ 596 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) и три

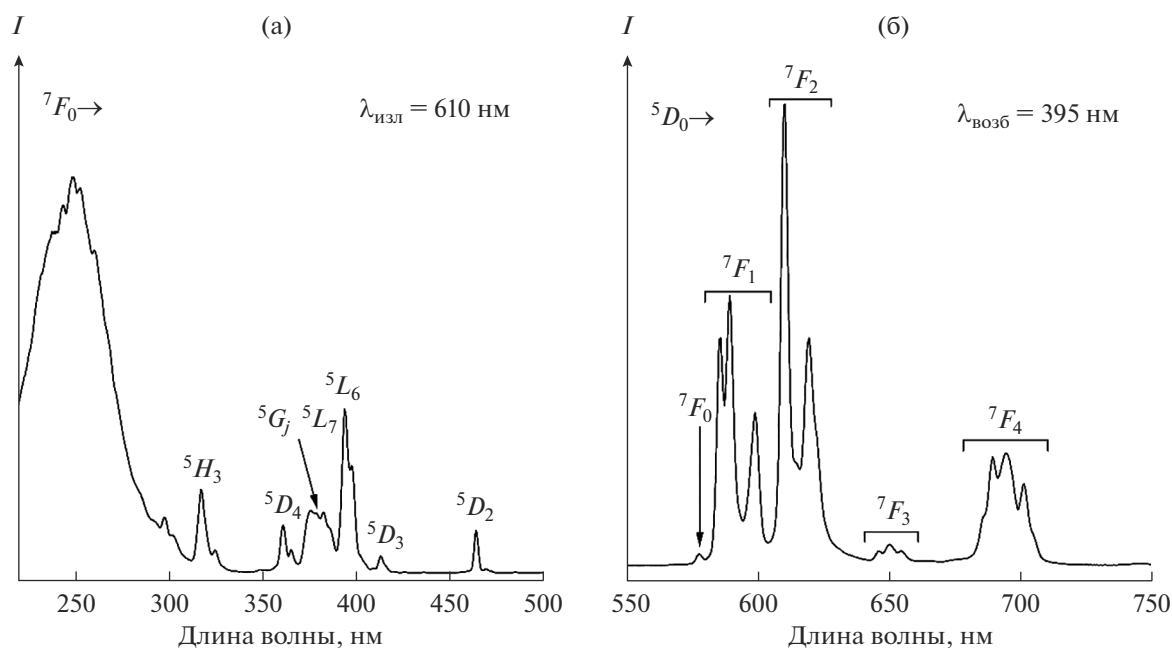


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и излучения фотолюминесценции (б) $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$.

полосы в области 588–596 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 608–613 и 624–632 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

Параметры элементарных ячеек для $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}$ и $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}$ составили $a = 8.728(7) \text{ \AA}$, $b = 7.598(3) \text{ \AA}$, $c = 9.470(9) \text{ \AA}$, $\beta = 92.97(7)^\circ$, $V = 627.2(8) \text{ \AA}^3$ и $a = 8.713(6) \text{ \AA}$, $b = 7.596(3) \text{ \AA}$, $c = 9.455(7) \text{ \AA}$, $\beta = 92.68(7)^\circ$, $V = 625.1 \text{ \AA}^3$ соответственно.

Фотолюминесценция поликристаллических образцов. Спектр возбуждения $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ (рис. 5а) при $\lambda_{\text{изл}} = 610 \text{ нм}$ состоит из нескольких полос в области 220–500 нм. В районе 300–500 нм наблюдается серия узких полос, которые соответствуют внутрицентровым $4f-4f$ -переходам для иона Eu^{3+} . Широкая полоса в области 220–300 нм с максимумом при 250 нм соответствует полосе с переносом заряда (Charge-transfer band (СТВ)), которая соответствует переходу возбужденных электронов с делокализованной $2p$ -орбитали O^{2-} на частично заполненную $4f$ -оболочку иона Eu^{3+} . Среди внутрицентровых переходов основным является $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, соответствующий длине волны 395 нм. Различные концентрации примеси не влияют на положение данного перехода [12].

Лантан-магниевого пентабората, легированный трехвалентным европием, показывает очень интенсивную фотолюминесценцию в красной области видимого спектра в диапазоне от 580 до 630 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$ (рис. 5б). Группы узких линий можно отнести к переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ иона Eu^{3+} .

При этом переходов с более высоко лежащего возбужденного уровня 5D_1 не наблюдается, в соответствии с [11], что связано с высокой энергией фотонов в $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ и высокой вероятностью безызлучательных переходов на нижний возбужденный уровень 5D_0 . Присутствие индуцированных электродипольных переходов между состояниями с одинаковой четностью ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$) наблюдается за счет локализации Eu^{3+} в позициях без центра инверсии и несимметричного окружения. Магнитодипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ по интенсивности не превосходит $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, что также говорит в пользу нецентросимметричного окружения центров свечения наряду с малоинтенсивным запрещенным электродипольным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Данный переход наблюдается только в случаях, когда ионы Eu^{3+} располагаются в позициях с точечной группой симметрии C_{nv} и ниже [24]. Коэффициент асимметрии R/O , вычисленный как отношение интегральных интенсивностей (I) переходов $R/O = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, составил 1.4 при $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$.

На рис. 6 показаны спектры фотолюминесценции образца $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$. Примесь Tb^{3+} в поликристаллическом образце $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ отвечала за его характерное зеленое свечение (543 нм, переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Спектр возбуждения Tb^{3+} (рис. 6а) содержит интенсивную и широкую полосу с максимумом при 240 нм с плечом при 249 нм (переход

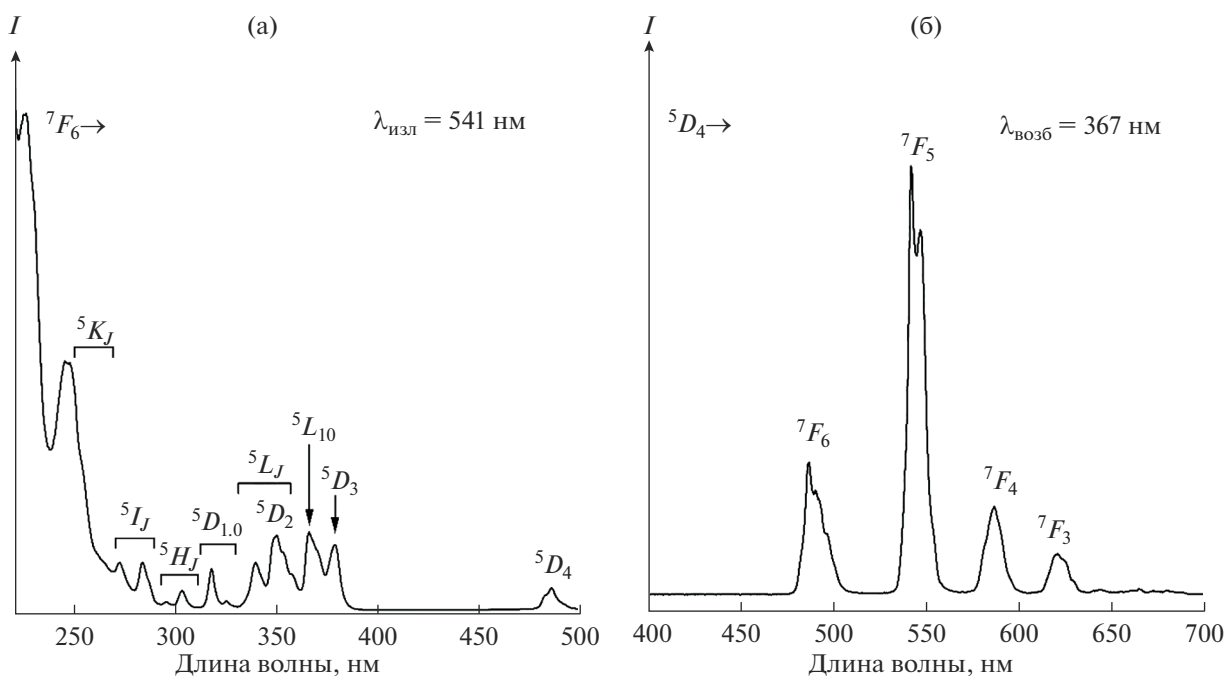


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и излучения (б) фотолюминесценции $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$.

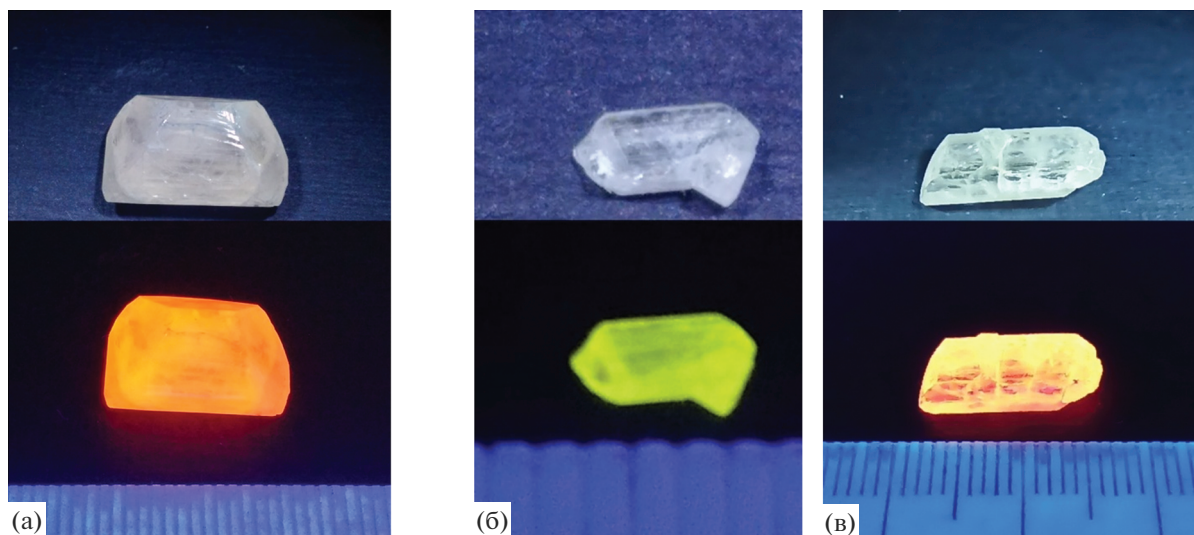


Рис. 7. Монокристаллы лантан-магниевого пентабората: а – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, б – $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, в – $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$.

$4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ для Tb^{3+}) и группу интенсивных линий возбуждения начиная с 314 нм вплоть до 500 нм, соответствующих переходам из основного состояния 7F_6 на термы возбужденных уровней. Возбуждение ионов Tb^{3+} через полосы $4f^8-4f^7 5d^1$ при 246 нм либо внутрицентровой переход $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (рис. 6б) дает характерное излучение ионов Tb^{3+} согласно переходам с нижнего возбужденного уровня 5D_4

на термы основного состояния 7F_J ($J = 3, 4, 5, 6$), при этом наиболее выражено зеленое результирующее излучение для перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ при 540–560 нм. Переходов с уровня 5D_3 на термы основного состояния, лежащие в области 370–480 нм, не наблюдается, по-видимому, за счет эффекта кросс-релаксации [25]. Аналогичный спектр наблюдался ранее в [11].

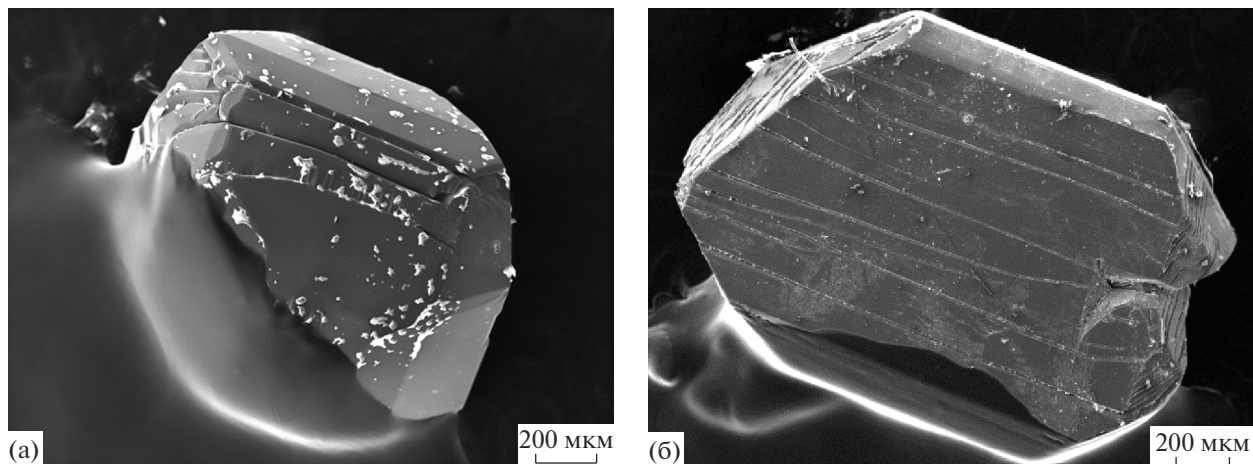


Рис. 8. Микроморфология кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu,Tb}$: а – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$), б – $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.2-0.7$).

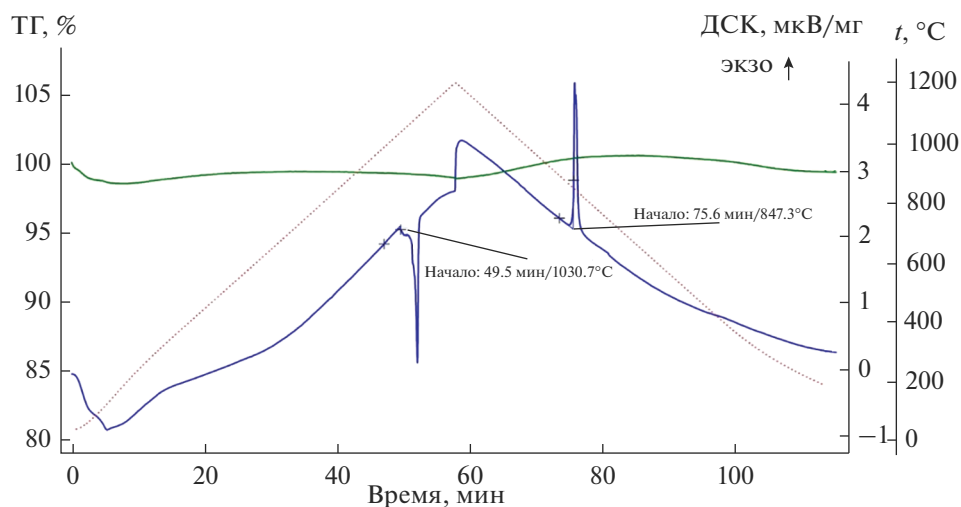


Рис. 9. Кривые ДСК/ТГ монокристалла $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$.

Выращивание монокристаллов. Методом раствор-расплавной кристаллизации из высокотемпературного расплава были выращены монокристаллы лантан-магниевого пентабората с общей формулой $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (рис. 7). Их микроморфология представлена на рис. 8. Полу-

ченные кристаллы имеют характерные для класса моноклинной сингонии $2/m$ грани пинакоида и ромбических призм.

Реальный состав выращенных монокристаллов представлен в табл. 1. Состав высчитывался

Таблица 1. Результаты химического анализа кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, легированных ионами Eu^{3+} и Tb^{3+}

Образец	Состав расплава	Состав кристалла	K_s
1	$\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	1.42 (Tb)
2	$\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	1.41 (Eu)
3	$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.55}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.475 (La) 0.8 (Eu) 1.4 (Tb)

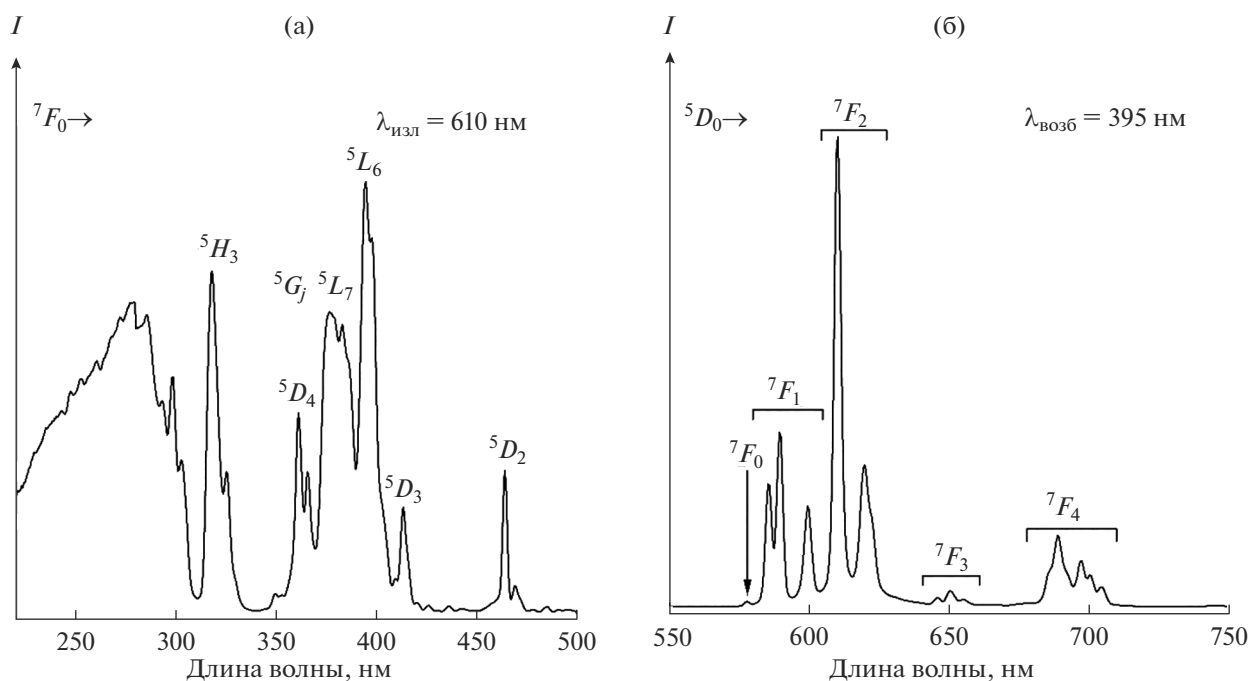


Рис. 10. Спектры возбуждения при $\lambda_{\text{изл}} = 610$ нм (а) и излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (б) кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$.

по среднему значению в пяти случайных точках на плоскопараллельных гранях пинакоида. Для трех исследуемых кристаллов были рассчитаны коэффициенты распределения по формуле: $K_s = C_{\text{cryst}}/C_{\text{diss}}$, где C_{cryst} — содержание примесного иона в кристалле и C_{diss} — его содержание в шихте.

Термический анализ кристалла $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, легированного трехвалентным европием (30 ат. %), показал, что образец конгруэнтно плавится (повторное исследование этого образца дало аналогичные результаты) при 1030°C и кристаллизуется при температуре около 850°C , при этом не наблюдается каких-либо дополнительных термических эффектов. Значительной потери массы при нагреве до 1200°C не наблюдалось (рис. 9).

Спектроскопия монокристаллов. На спектрах возбуждения (рис. 10а) и излучения (рис. 10б) фотолюминесценции кристаллов, содержащих ионы Eu^{3+} , по аналогии с поликристаллическими образцами наблюдаются узкие интенсивные $4f-4f$ -переходы. Монокристаллический образец демонстрирует красную фотолюминесценцию в диапазоне от 580 до 630 нм (переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$) при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм.

На рис. 11а и 11б показаны соответственно спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции монокристалла, легированного Tb^{3+} . Примесь Tb^{3+} , как и в поликристаллическом об-

разце $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, обеспечивает зеленое свечение монокристалла на волне 543 нм, что соответствует переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ при $\lambda_{\text{возб}} = 367$ нм.

Характеристики люминесценции монокристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ на цветовых координатах CIE приведены на рис. 12.

На рис. 13 приведены спектры возбуждения (а) и излучения (б) фотолюминесценции монокристалла, содопированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . На спектрах излучения фотолюминесценции наблюдаются линии, характерные для указанных ионов. Стоит отметить, что при различных длинах волн возбуждения наблюдается изменение интенсивности переходов, соответствующих излучению Tb^{3+} . Так, при селективном возбуждении Tb^{3+} при 370 нм на спектре присутствуют переходы ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ в области 480–500 нм и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ при 530–555 нм. Полосы на термы 7F_4 и 7F_3 в явном виде на спектрах неразличимы ввиду суперпозиции с полосами излучения ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Eu^{3+} соответственно. Стоит отметить, что интенсивность переходов Eu^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм выше по сравнению с возбуждением при 395 нм, что говорит о переносе энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

При возбуждении на 250 нм интенсивность переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ионов Tb^{3+} заметно снижается, а при 395 нм данные переходы полностью отсут-

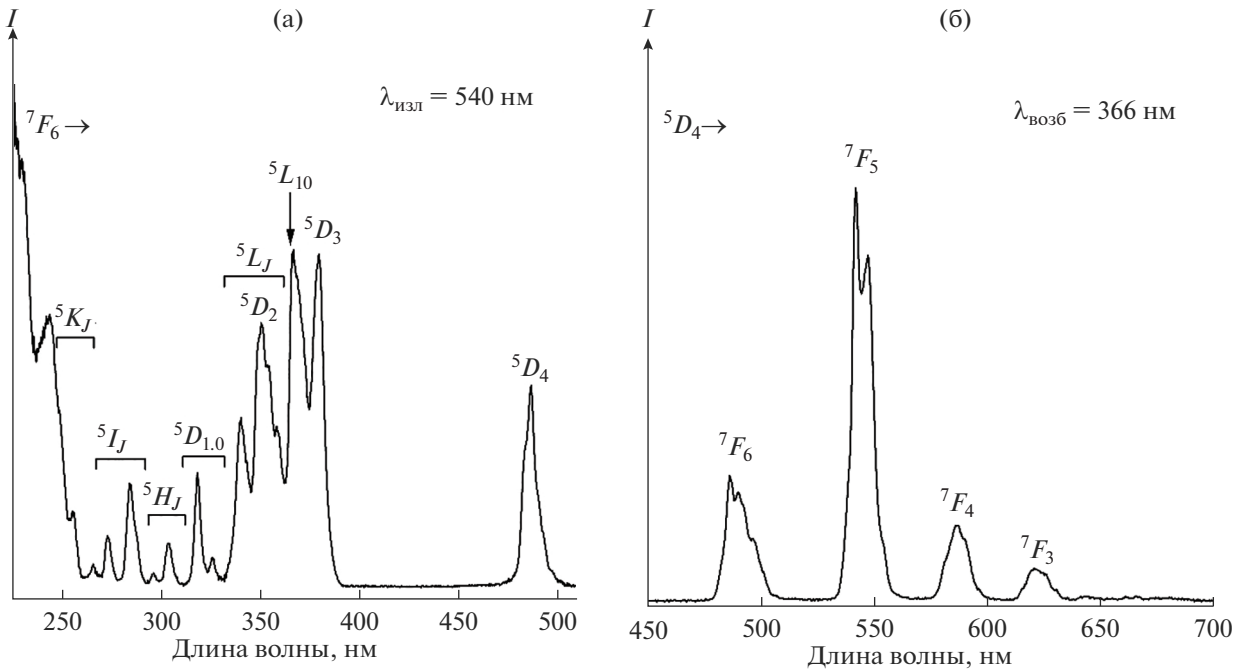


Рис. 11. Спектры возбуждения при $\lambda_{\text{изл}} = 540$ нм (а) и излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм (б) кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$.

ствуют. Такое поведение интенсивности переходов в соответствии со спектрами возбуждения (рис. 13) связано со значительно меньшей эффек-

тивностью накачки Tb^{3+} в области $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$, в т.ч. и по сравнению с монокристаллом $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$ (рис. 11). С другой стороны, наблюдается большая интенсивность полосы с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в сравнении с монокристаллом $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$, т.е. возбуждение через СТВ эффективно в случае Eu^{3+} . Отсутствие переходов Tb^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, т.е. при селективном возбуждении Eu^{3+} , подтверждает перенос энергии только по каналам $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Перераспределения интенсивности и изменения штарковского расщепления полос Eu^{3+} не наблюдается, что говорит о схожем с кристаллом $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}$ окружении центров свечения.

Для демонстрации практического применения монокристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}, \text{Tb}$ на их основе были изготовлены макеты излучателей, содержащие промышленный полупроводниковый источник УФ-излучения, на который была установлена вырезанная из описанных выше кристаллов пластинка (рис. 14). Использованы стандартные полупроводниковые источники УФ-излучения с длиной волны 365 нм мощностью 1 Вт ($3.3 \text{ В} \times 300 \text{ мА}$). Пластинка толщиной 2 мм, вырезанная из монокристаллов состава $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}, \text{Tb}$ перпендикулярно граням пинакоида $\{001\}$, помещалась в кварцевую трубку, закрепленную на излучателе, и заливалась компаундом ПК-68. Реальные составы кристаллов соответствовали приведенным в

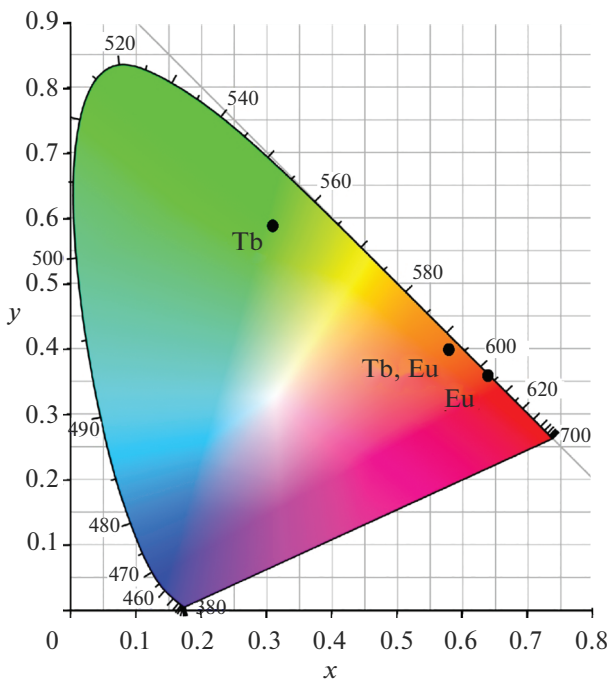


Рис. 12. CIE-диаграмма люминесценции монокристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

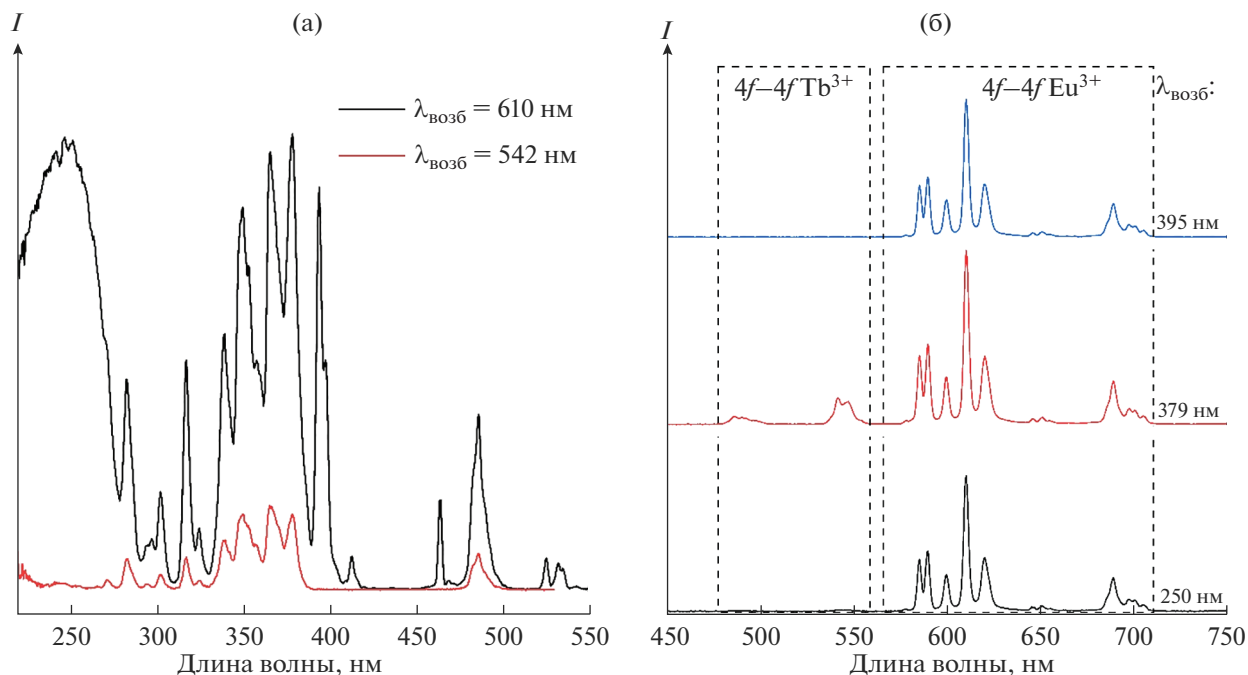


Рис. 13. Спектры возбуждения (а) и излучения фотолюминесценции (б) монокристалла $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

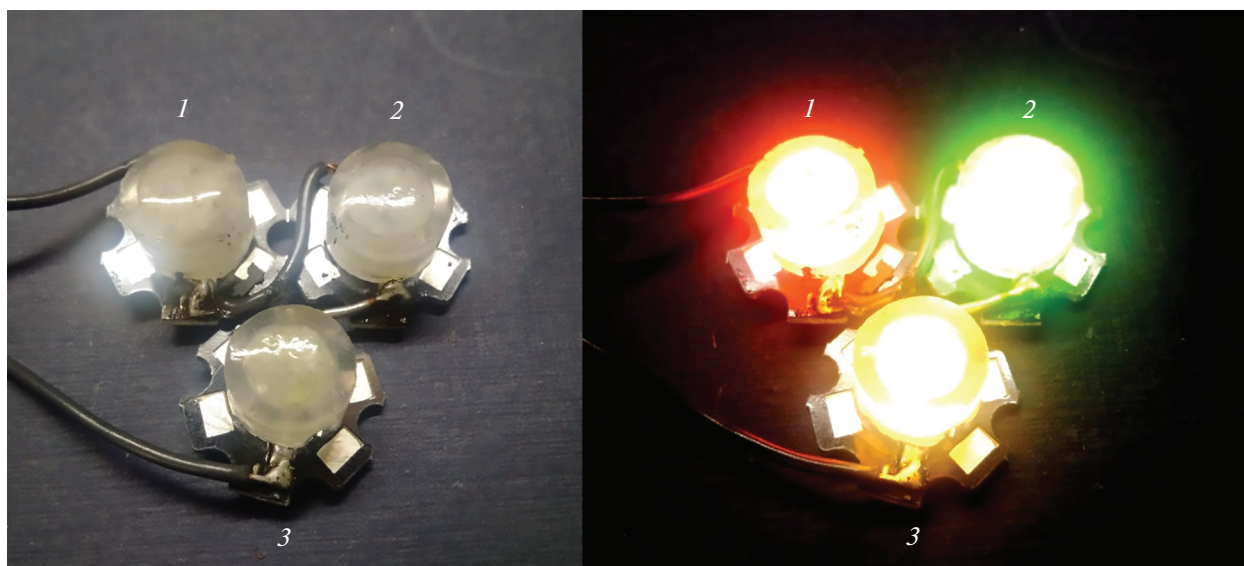


Рис. 14. Макеты излучателей, созданных с применением промышленных УФ-LED-источников и кристаллов $\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (1), $\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (2), $\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (3).

табл. 1: $\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ для красного, зеленого и желтого излучателя. Полученные на таких излучателях видимые спектры высокой интенсивности хорошо согласуются с рассчитанными по СІЕ спектрами люминесценции монокристаллов (рис. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования структуры, морфологии, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в твердых растворах $\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ при $0.2 < x < 0.7$ и $0.1 < y < 0.6$. Установлено, что в по-

ликристаллах $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}$ интенсивность свечения ионов Tb^{3+} максимальна при $x = 0.4-0.5$ на длине волны 541 нм, а для $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}$ интенсивность свечения ионов Eu^{3+} максимальна при $x = 0.3-0.4$ на длине волны 610 нм. При этом в синтезированных поликристаллических образцах $\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ примесь “низкотемпературной” модификации LaVO_3 , изоструктурная фазитеритовой модификации CaCO_3 , не обнаружена.

Полученные результаты спектроскопических исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения поли- и монокристаллических образцов лантан-магниевого пентабората, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , для применения в современных полупроводниковых излучателях с УФ-возбуждением. Учитывая высокую интенсивность свечения, радиационную и химическую стойкость боратов, их высокую теплопроводность, $\text{La}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ можно рассматривать в качестве эффективного люминофора для светодиодов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* Borates: A Rich Source for Optical Materials // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 3. P. 1130–1202. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
2. *Chinn S.R., Hong H.P.* CW Laser Action in Acentric $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ // *Opt. Commun.* 1975. V. 15. № 3. P. 345–350. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(75\)90242-4](https://doi.org/10.1016/0030-4018(75)90242-4)
3. *Aka G., Brenier A.* Self-Frequency Conversion in Non-linear Laser Crystals // *Opt. Mater.* 2003. V. 22. № 2. P. 89–94. [https://doi.org/10.1016/s0925-3467\(02\)00351-8](https://doi.org/10.1016/s0925-3467(02)00351-8)
4. *Wei Z., Sun L., Liao C., Yin J., Jiang X., Yan C., Lü S.* Size-Dependent Chromaticity in $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ Nanocrystals: Correlation with Microstructure and Site Symmetry // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 41. P. 10610–10617. <https://doi.org/10.1021/jp025967z>
5. *Zvezdin A.K., Krotov S.S., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P., Popov Y.F., Pyatakov A.P., Popova E.A.* Magnetoelectric Effects in Gadolinium Iron Borate $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 2005. V. 81. № 6. P. 272–276. <https://doi.org/10.1134/1.1931014>
6. *Hölsä J., Leskelä M.* Fluorescence Spectrum, Energy Level Scheme and Crystal Field Analysis of Europium(III) Doped Lanthanum Magnesium Borate $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ // *Mol. Phys.* 1985. V. 54. № 3. P. 657–667. <https://doi.org/10.1080/00268978500100511>
7. *Lokeswara Reddy G.V., Rama Moorthy L., Packiyaraj P., Jamalajah B.C.* Optical Characterization of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ Phosphors under Near UV Excitation // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. № 12. P. 2138–2145. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.038>
8. *Dubey V., Kaur J., Agrawal S., Suryanarayana N.S., Murthy K.V.R.* Effect of Eu^{3+} Concentration on Photoluminescence and Thermoluminescence Behavior of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor // *Superlattices Microstruct.* 2014. V. 67. P. 156–171. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.12.026>
9. *Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П., Фурсова Т.Н., Зверькова И.И.* Спектральные характеристики и перенос энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в соединении $\text{LuBO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$ // *Физика твердого тела.* 2016. Т. 58. № 3. С. 564–576.
10. *Solarz P., Beregi E., Lisiecki R., Lengyel K., Kovács L., Ryba-Romanowski W.* VIS-VUV Spectroscopy of Heavily Tb and Eu Doped Gadolinium Aluminum Borate (GAB) Crystal // *J. Lumin.* 2023. V. 257. P. 119717. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119717>
11. *Fouassier C., Saubat B., Hagenmuller P.* Self-Quenching of Eu^{3+} and Tb^{3+} Luminescence in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$: A Host Structure Allowing essentially One-Dimensional Interactions // *J. Lumin.* 1981. V. 23. № 3–4. P. 405–412. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90143-5](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90143-5)
12. *Saubat B., Fouassier C., Hagenmuller P.* Luminescent Efficiency of Eu^{3+} and Tb^{3+} in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ -Type Borates Under Excitation from 100 to 400 nm // *Mater. Res. Bull.* 1981. V. 16. № 2. P. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90081-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90081-7)
13. *Dorenbos P.* 5d-Level Energies of Ce^{3+} and the Crystal-line Environment. III. Oxides Containing Ionic Complexes // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2001. V. 64. № 12–15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.125117>
14. *Hölsä J., Leskelä M.* Fluorescence Spectrum, Energy Level Scheme and Crystal Field Analysis of Europium(III) Doped Lanthanum Magnesium Borate $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ // *Mol. Phys.* 1985. V. 54. № 3. P. 657–667.
15. *Knitel M.J., Dorenbos P., Eijk C.W.E., Plasteig B., Viana B., Kahn-Harari A., Vivien D.* Photoluminescence, and Scintillation/Thermoluminescence Yields of Several Ce^{3+} and Eu^{2+} Activated Borates // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2000. V. 443. № 2–3. P. 364–374.
16. *Lin C.K., Yu M., Pang M.L., Lin J.* Photoluminescent Properties of Sol-Gel Derived (La, Gd) $\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Nanocrystalline Thin Films // *Opt. Mater.* 2006. V. 28. № 8–9. P. 913–918. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.04.009>
17. *Jouhari N., Parent C., Le Flem G.* Photoluminescence of Ce^{3+} , Tb^{3+} , and Mn^{2+} in Glasses of Base Composition $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 123. № 2. P. 398–407. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0195>
18. *Saubat B., Vlasse M., Fouassier C.* Synthesis and Structural Study of the New Rare Earth Magnesium Borates $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ (Ln = La, ..., Er) // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 34. № 3. P. 271–277. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90425-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90425-9)
19. *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I.* Growth and Characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystals // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1995. V. 31. № 3–4. P. 179–278. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(96\)83730-2](https://doi.org/10.1016/0960-8974(96)83730-2)
20. *Мальцев В.В., Волкова Е.А., Митина Д.Д., Леонюк Н.И., Козлов А.Б., Шестаков А.В.* Выращивание и теплофизические свойства кристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Y, Nd, Gd, Lu) и $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (R = Y, La, Gd) // *Неор-*

- ган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 645–658.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20060081>
21. Митина Д.Д., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Горбаченя К.Н., Дейнека Р.В., Кисель В.Э., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В. Выращивание и характеристика кристаллов $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (R = Y, La, Gd) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 221–232.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2002013X>
22. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD; Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe: Karlsruhe, Germany, 2021.
23. Corbel G., Leblanc M., Antic-Fidancev E., Lemaître-Blaise M., Krupa J. Luminescence Analysis and Subsequent Revision of the Crystal Structure of Triclinic L-EuBO_3 // J. Alloys Compd. 1999. V. 287. № 1–2. P. 71–78.
[https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00023-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00023-7)
24. Judd B.R. Hypersensitive Transitions in Rare-Earth Ions // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 839.
<https://doi.org/10.1063/1.1726774>
25. Deyneko D.V., Morozov V.A., Vasin A.A., Aksenov S.M., Dikhtyar Y.Y., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. The Crystal Site Engineering and Turning of Cross-Relaxation in Green-Emitting $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Related Phosphors // J. Lumin. 2020. V. 223. P. 117196
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117196>