

Эволюция спектральных характеристик при отжиге литий-боратных стекол, содержащих европий и алюминий

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в редакцию 28 июня 2012 г.)

Изучаются спектральные и структурные характеристики отожженных при разных температурах литий-боратных стекол, содержащих европий и алюминий. Обнаружено немонотонное изменение спектральных характеристик исследуемой системы при увеличении температуры отжига. После отжига при 600°C наблюдаются широкие бесструктурные полосы, присущие аморфной фазе, содержащей Eu^{3+} ионы. Затем при $T = 700^\circ\text{C}$ появляются узкие линии в области длин волн 585–595 и 610–620 nm, соответствующие свечению $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Дальнейшее увеличение температуры ($T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$) приводит к исчезновению европий-алюминиевого бората. В спектре люминесценции этих образцов наблюдаются узкие полосы в диапазоне $\lambda = 585\text{--}595$ nm, присущие метаборату европия. Наконец, при 1050°C эти полосы исчезают и вновь появляются узкие линии в интервале длин волн 610–620 nm, характерные для $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Таким образом, температурный отжиг позволяет направленным образом изменять спектральные характеристики исследуемой системы в интервале длин волн 590–615 nm.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 12-03-00454-а).

1. Введение

В последние годы светодиоды, излучающие „белый“ свет (Whit Light Emitting Diodes (WLED)), находят все более широкое распространение, вытесняя традиционные источники света. Это связано как с более высоким КПД таких светодиодов, так и с их большей долговечностью при меньшей себестоимости. Для дальнейшего улучшения характеристик светодиодов необходимо создание новых материалов с заданными спектральными характеристиками. На это направлены усилия многих исследовательских коллективов, разрабатывающих теоретические и экспериментальные основы создания таких материалов [1–3].

Определенные перспективы решения этой проблемы открывают работы [4–9], в которых показано, что при аморфизации и последующей рекристаллизации в результате термического отжига молибдата европия (ЕМО) и молибдата гадолиния, легированного европием (GMO:Eu), происходят значительные изменения их спектральных характеристик. В [4–9] установлено однозначное соответствие между структурным состоянием и спектральными характеристиками ЕМО и GMO:Eu. Так как каждой структурной модификации соответствует определенный спектр свечения, то путем аморфизации и последующей рекристаллизации при нагреве можно направленным образом изменять спектральные характеристики молибдатов европия и гадолиния.

В настоящей работе изучаются спектральные и структурные характеристики содержащих европий и алюминий литий-боратных стекол (ЛБС), отожженных при разных температурах. Обнаружено немонотонное изменение спектральных характеристик ЛБС при увеличении температуры отжига. Вначале наблюдаются широкие

бесструктурные полосы, затем появляются узкие линии в области длин волн 585–595 и 610–620 nm, при дальнейшем увеличении температуры доминирует свечение в диапазоне $\lambda = 585\text{--}595$ nm, наконец, при 1050°C эти полосы исчезают и вновь появляются узкие полосы в интервале длин волн 610–620 nm. Таким образом, температурный отжиг позволяет направленным образом изменять спектральные характеристики исследуемой системы в интервале длин волн 590–615 nm, что важно для оптимизации спектральных характеристик светодиодов, излучающих „белый“ свет.

2. Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе литий-боратные системы представляли собой отожженные на воздухе при разных температурах смеси порошкообразных компонентов. Все стекла содержали три соединения, взятые в следующих соотношениях (wt.%): $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — 41; H_3BO_3 — 52.5; Al_2O_3 — 6.5. Четвертый компонент, Eu_2O_3 , добавлялся к этим трем в разных количествах так, что его содержание в исходной шихте составляло от 1.8 до 50 wt.%. Основные экспериментальные результаты были получены на составе, содержащем 15% Eu_2O_3 . В этом случае состав исходной шихты можно представить в виде следующего молярного соотношения: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--}3.5 \text{H}_3\text{BO}_3\text{--}0.26 \text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0.21 \text{Eu}_2\text{O}_3$. При таком содержании оксида европия отжиг приводил к кардинальным изменениям спектральных характеристик изучаемой системы. Чистота использованных соединений соответствовала марке „ОСЧ“. Перед отжигом компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением этанола.

Отжиг образцов проводился двумя способами: 1) один и тот же образец последовательно отжигался при температурах 600, 700, 800, 900 и 1050°C; 2) разные образцы одинакового состава отжигались каждый при одной из указанных выше температур. Время отжига составляло два часа. В качестве материала подложек, на которых проводился отжиг образцов, использовалась окись алюминия (керамические тигли или пластины из сапфира).

Спектральные характеристики — спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — лампы накаливания ДКСШ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон 200–1000 nm, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности 220–800 nm) и усилительной системой. Фазовый состав образцов определяли по дифрактограммам, записанным с использованием рентгеновского дифрактометра Siemens D500, излучение $CoK\alpha$. Спектральные и структурные исследования проводились при комнатной температуре.

3. Спектральные и структурные характеристики образцов

3.1. Спектры люминесценции (СЛ) исследуемых образцов, отожженных при температуре 600°C, содержат широкие бесструктурные полосы в областях длин волн 575–580, 580–605 и 605–630 nm (рис. 1). Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения с $\lambda_{max} \sim 614$ и 592 nm содержат нерезонансную ($\lambda = 250–310$ nm) и резонансную ($\lambda = 310–500$ nm) области возбуждения люминесценции (рис. 2). Наиболее интенсивные максимумы в резонансной области СВЛ находятся при $\lambda = 395$ и 466 nm. Все полосы в СВЛ

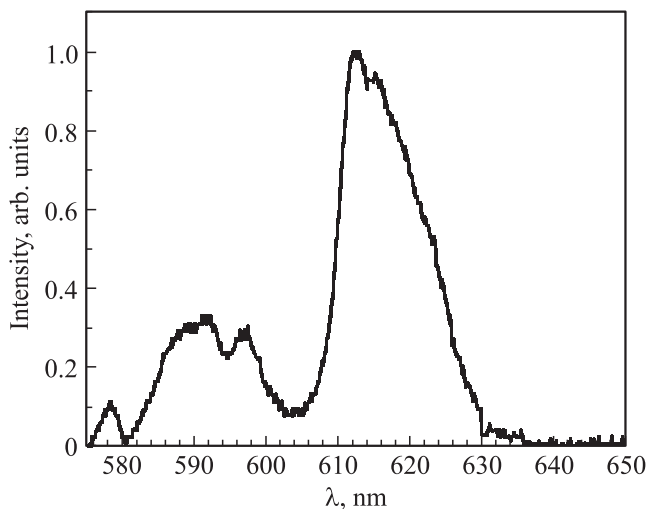


Рис. 1. Спектр люминесценции отожженного при 600°C образца при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 395$ nm.

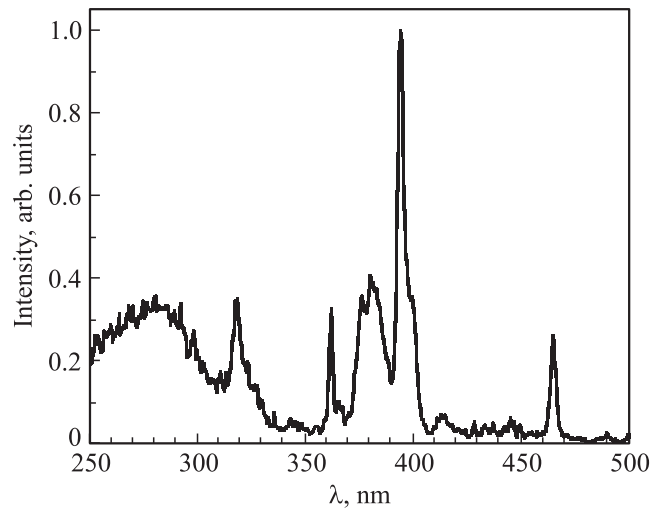


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции с $\lambda_{max} = 614$ nm образца, отожженного при 600°C.

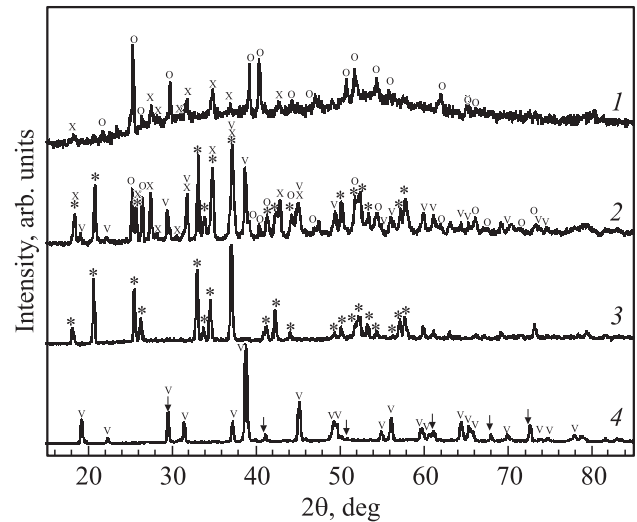


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, отожженных при разных температурах: 1 — $T = 600^\circ\text{C}$, 2 — 700°C , 3 — 900°C , 4 — 1050°C . (o- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; x- LiB_3O_5 ; *- $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$; v- $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$; ↓- Al_2O_3).

уширены, тонкая структура полос 395 и 466 nm не наблюдается.

На дифрактограммах отожженных при 600°C образцов видны широкие гало, на которые наложены узкие дифракционные максимумы, соответствующие поликристаллам $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 (рис. 3 (1)).

3.2. Радикальные изменения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции происходят после отжига образца при 700°C (рис. 4, 5). В спектре люминесценции вместо широких полос возникает ряд узких линий, максимумы наиболее интенсивных полос находятся при 578.5, 588, 590.5, 613, 616 и 618 nm. При возбуждении образца светом с $\lambda = 270$ и 395 nm в спектрах люминесценции наблюдаются одни и те же полосы

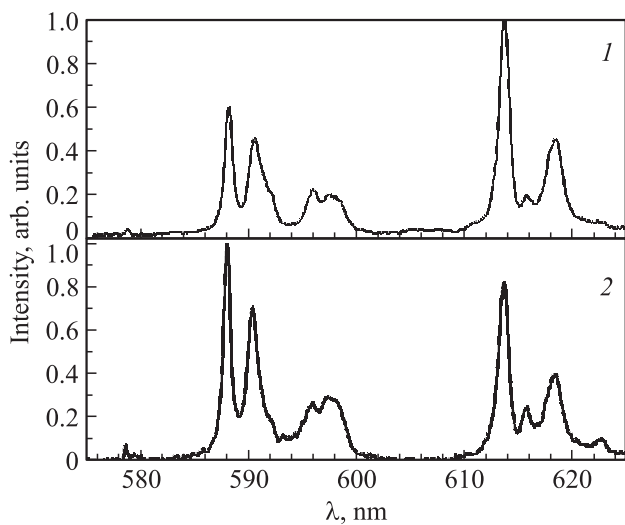


Рис. 4. Спектры люминесценции отожженного при 700°C образца при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм (1) и $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм (2).

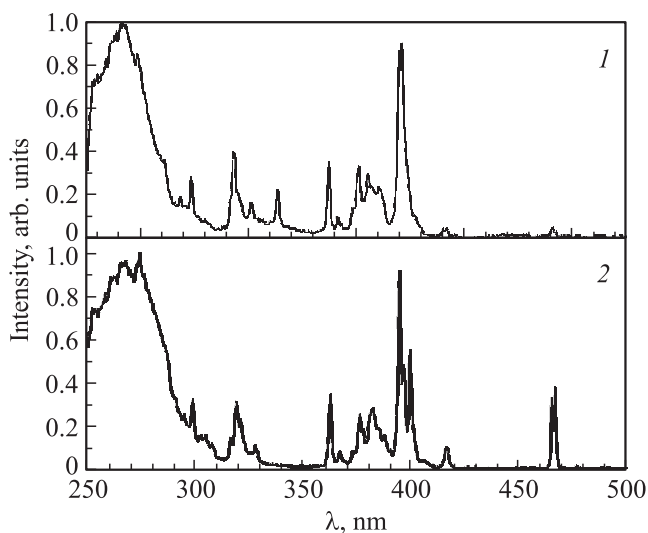


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции отожженного при 700°C образца: 1 — для $\lambda_{\text{max}} = 588$ нм, 2 — $\lambda_{\text{max}} = 613$ нм.

свечения, однако соотношения между интенсивностями полос изменяются (рис. 4).

Спектры возбуждения наиболее интенсивных полос люминесценции, находящихся в интервалах длин волн 585–600 нм и 610–625 нм, заметно отличаются (рис. 5). Как видно из рис. 5, на котором представлены СВЛ с $\lambda_{\text{max}} = 613$ и 588 нм, интенсивность полосы 466 нм в спектрах возбуждения свечения с $\lambda_{\text{max}} = 588$ нм намного слабее по отношению к интенсивности полосы 395 нм, чем в СВЛ с $\lambda_{\text{max}} = 613$ нм. Отличается также тонкая структура полос в области $\lambda = 395$ –400 нм. Спектры возбуждения люминесценции полос с $\lambda_{\text{max}} = 590.5$ и 616 нм совпадают со СВЛ с $\lambda_{\text{max}} = 588$ нм, а СВЛ полосы с $\lambda_{\text{max}} = 618$ нм совпадает со спектром воз-

буждения свечения с $\lambda_{\text{max}} = 613$ нм. Различие спектров возбуждения люминесценции для полос свечения Eu^{3+} ионов в интервалах длин волн 585–600 нм и 610–625 нм свидетельствует о том, что в отожженном при 700°C образце ионы европия находятся либо в двух разных соединениях, либо в разных структурных модификациях одного и того же соединения.

Существенные изменения происходят также и в структуре этих образцов. На дифрактограммах образцов, отожженных при 700°C, практически исчезают широкие гало. Наблюдаются четкие дифракционные максимумы, соответствующие четырем поликристаллическим структурам: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, количества которых сопоставимы (рис. 3 (2)).

3.3. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) образцов, отожженных при $T = 800$ и 900°C, практически совпадают (рис. 6, 7). Основные максимумы в СЛ отожженных при $T = 800$ и 900°C образцов 588, 590.5 нм совпадают с наблюдавшимися в интервале длин волн 585–593 нм максимумами свечения образца, отожженного при 700°C (рис. 6, 4). Спектры люминесценции образцов, отожженных при $T = 800$ и 900°C, при возбуждении светом с $\lambda = 270$ и 395 нм идентичны (рис. 6).

В спектрах возбуждения люминесценции основных полос свечения с $\lambda_{\text{max}} = 588$ и 590.5 нм образцов, отожженных при $T = 800$ и 900°C, наиболее интенсивной является полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 395$ нм, которая более чем в 20 раз превосходит интенсивность полосы 466 нм. Следует подчеркнуть, что спектры возбуждения люминесценции для основных полос свечения, наблюдающихся в этих образцах, совпадают со СВЛ полос свечения, находящихся в интервале длин волн 585–593 нм в отожженных при 700°C образцах (рис. 5, 7). Таким образом,

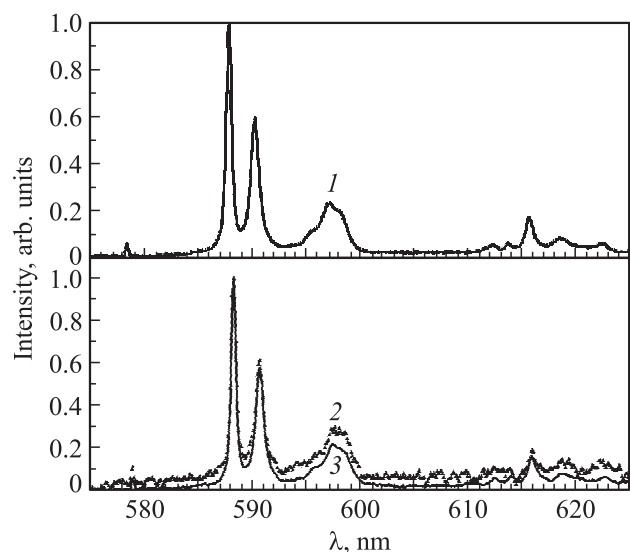


Рис. 6. Спектры люминесценции отожженных образцов: 1 — $T = 800^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм, 2 и 3 — $T = 900^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 270$ и 395 нм соответственно.

отжиг образца при $T = 800$ и 900°C приводит к исчезновению спектральных полос, характерных для одной из двух оптически активных структур, возникающих после отжига образца при 700°C .

Наличие в этих образцах только одного оптически активного поликристаллического соединения подтверждают данные рентгенофазового анализа. Действительно, дифрактограммы образцов, отожженных при температурах 800 и 900°C , соответствуют метаборату европия $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3 (3)).

3.4. Отжиг образца при температуре 1050°C приводит к кардинальному изменению спектра люминесценции (рис. 8). Исчезают полосы с $\lambda_{\text{max}} = 588, 590.5$ и 616 nm, наблюдавшиеся в образцах, отожженных при $T = 800$

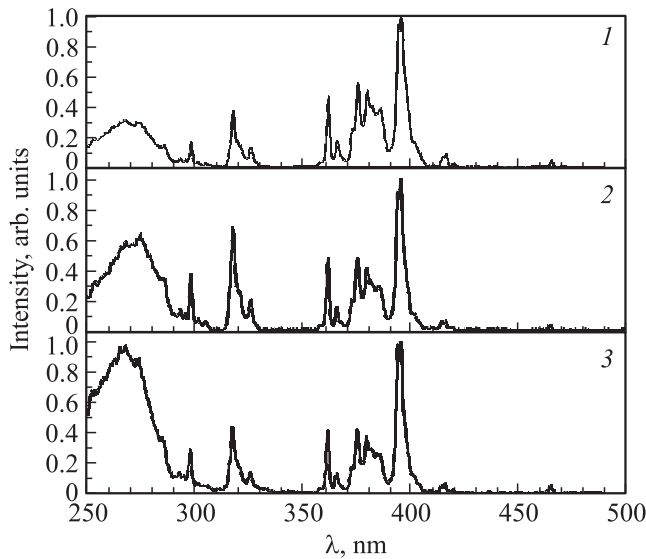


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции отожженных образцов: 1 — $T = 800^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 588$ nm; 2 и 3 — $T = 900^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 588$ и 590.5 nm соответственно.

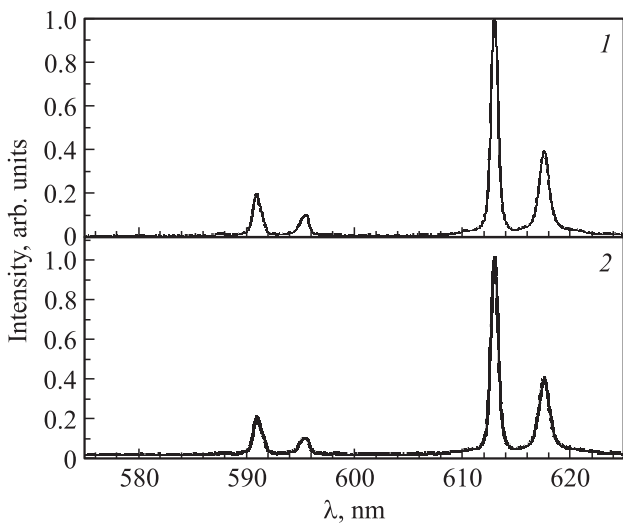


Рис. 8. Спектры люминесценции отожженного при 1050°C образца: 1 — $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm, 2 — $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm.

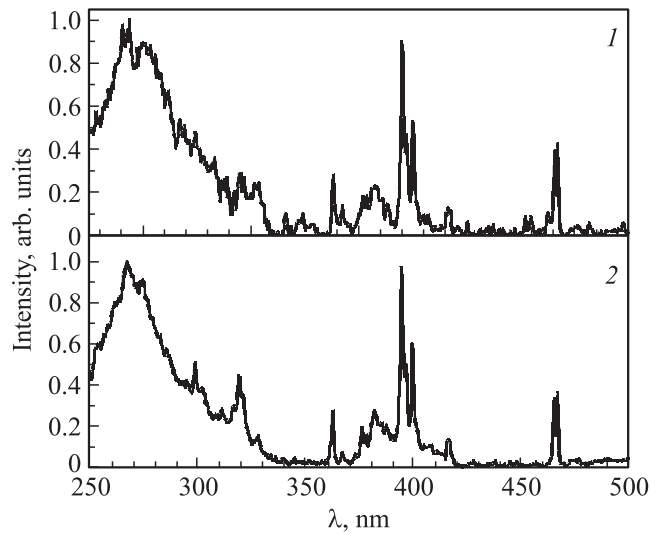


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции образца, отожженного при 1050°C : 1 — $\lambda_{\text{max}} = 618$ nm; 2 — $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm.

и 900°C . В спектре свечения появляются узкие линии с $\lambda_{\text{max}} = 591, 595.5, 613$ и 618 nm. Самой интенсивной является полоса 613 nm. Важно отметить, что спектры люминесценции остаются неизменными при разных длинах волн возбуждающего света ($\lambda_{\text{max}} = 270$ и 395 nm) (рис. 8).

Заметные изменения наблюдаются и в спектре возбуждения люминесценции — он становится таким же, как и СВЛ полос 613 и 618 nm в образцах, отожженных при $T = 700^\circ$ (рис. 9, 5). Спектры возбуждения всех, наблюдаемых в спектральной области $575\text{--}630$ nm, полос люминесценции (с $\lambda_{\text{max}} = 591, 595.5, 613$ и 618 nm) идентичны. Следует отметить, что при дальнейшем нагреве образца до $T = 1150^\circ\text{C}$ его спектральные характеристики не изменяются.

О структурных изменениях образцов после отжига при 1050°C свидетельствуют также данные рентгеновских исследований. На дифрактограммах этих образцов наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие поликристаллам $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 3 (4)), которые наблюдались нами ранее при отжиге образца при 700°C (рис. 3 (2)). Дифрактограмма содержит также максимумы, характерные для Al_2O_3 — материала подложки, на которой производился отжиг образца.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Согласно рентгеновским исследованиям, в образцах, отожженных при разных температурах, наблюдаются следующие поликристаллические соединения: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{LiB}_3\text{O}_5, \text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В кристаллах трибората и тетрабората лития фотолюминесценция не наблюдается (они оптически неактивны). В исследованной нами литий-боратной системе кристаллы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

и LiB_3O_5 также оптически неактивны, так как европий, по-видимому, не входит в качестве легирующей примеси в эти кристаллы. Об этом свидетельствует отсутствие в спектрах люминесценции образцов, отожженных при 600°C , узких линий в интервале длин волн $575\text{--}630\text{ nm}$, характерных для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ ($i = 0, 1, 2$) в ионе Eu^{3+} [10,11] (рис. 1).

Для идентификации соединений, спектральные характеристики которых наблюдались нами экспериментально, были проведены целевые синтезы поликристаллов $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, и исследованы их спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) (рис. 10, 11). Спектральные характеристики этих соединений совпадают с литературными данными [12,13]. Максимумы основных полос спектров люминесценции $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ находятся при длинах волн 578.5 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$); $588, 590.5\text{ nm}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 616 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), и $591, 595.5\text{ nm}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); $613, 618\text{ nm}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) соответственно. Следует обратить внимание на то, что спектры возбуждения полос люминесценции $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ также существенно отличаются. В спектрах возбуждения люминесценции $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ амплитуда самой интенсивной полосы с $\lambda_{\text{max}} = 395\text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) намного больше (более чем в 20 раз) интенсивности полосы с $\lambda_{\text{max}} = 466\text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$). В то время как в СВЛ $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ амплитуда полосы 395 nm только лишь в 3 раза больше интенсивности полосы при $\lambda \sim 466\text{ nm}$ (рис. 11). Различается и тонкая структура полос 395 и 466 nm в СВЛ $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 11).

Спектры люминесценции образцов, отожженных при $T \geq 700^\circ\text{C}$, либо совпадают со СЛ одного из соединений $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ или $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, либо являются суммой спектров люминесценции этих соединений. Действительно, спектры люминесценции образцов, отожженных при 700°C (рис. 4), являются суммой СЛ $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Полосы $578.5, 588, 590.5$ и 616 nm соответствуют свечению $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$, а линии 613 и 618 nm — люминесценции $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В области длин волн $594\text{--}602\text{ nm}$ происходит суммирование близких линий, соответствующих $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Идентификация наблюдаемых в спектре люминесценции полос свечения однозначно осуществляется путем исследования их СВЛ, так как спектры возбуждения основных полос свечения, характерных для $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 578.5, 588, 590.5$ и 616 nm) и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 591, 595.5, 613$ и 618 nm) существенно отличаются. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) в этих образцах наряду с $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ присутствуют еще два кристаллических соединения — $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 (рис. 3), которые, как отмечалось выше, являются оптически неактивными и в спектрах люминесценции не проявляются.

Основные полосы спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции образцов, отожженных при $T = 800$ и 900°C , совпадают с соответствующими полосами $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ (рис. 6, 7, 10, 11). РФА также

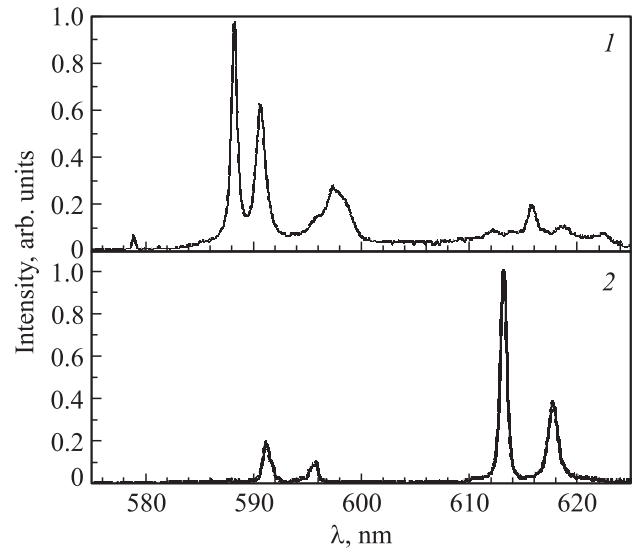


Рис. 10. Спектры люминесценции образцов при возбуждении светом с $\lambda = 395\text{ nm}$: 1 — $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$; 2 — $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

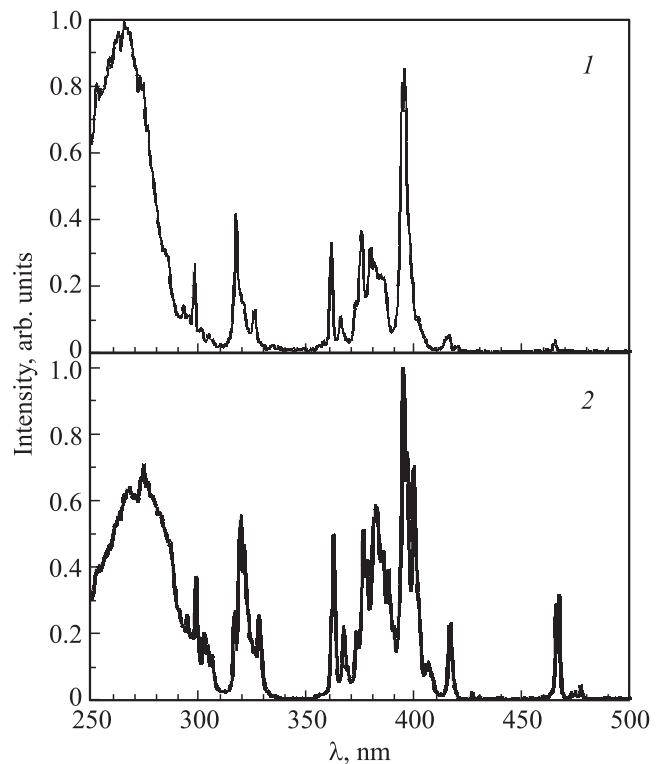


Рис. 11. Спектры возбуждения люминесценции: 1 — $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{max}} = 588\text{ nm}$; 2 — $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\lambda_{\text{max}} = 613\text{ nm}$.

свидетельствует о наличии в этих образцах только кристаллов метабората европия (рис. 3 (3)).

Отжиг образца при 1050°C приводит к возникновению кристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурных и спектральных исследований (рис. 3 (4), 8, 9, 10, 11). Следует отметить, что при отжиге образца при 1050°C кристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ воз-

никали и при отсутствии в исходной шихте Al_2O_3 . При этом образование кристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ происходило при участии подложки в качестве реагента.

В работах [7–9] показано, что если ближний порядок вокруг Eu^{3+} -ионов во всем образце одинаков, а следовательно спектры люминесценции приповерхностного слоя образца и его объема совпадают, то образец является однофазным. Информацию о ближайшем окружении трехвалентных редкоземельных ионов (Re^{3+})-ионов в объеме образца можно получить, возбуждая люминесценцию редкоземельных ионов светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению Re^{3+} -ионов, но в области прозрачности образца. Возбуждение свечения редкоземельных ионов светом с энергией, находящейся в области интенсивного поглощения образца (либо зона — зонного поглощения, либо в области полосы с переносом заряда), позволяет получить информацию о локальном окружении Re^{3+} -ионов в приповерхностном слое образца. Для исследованных в настоящей работе образцов область поглощения (полоса с переносом заряда [12,13], рис. 5, 7, 9) находится при $\lambda \sim 250\text{--}290\text{ nm}$, а область прозрачности — при $\lambda > 300\text{ nm}$. Поэтому, при возбуждении свечения образца светом с $\lambda = 270$ и 395 nm мы получаем информацию о ближайшем окружении Re^{3+} -ионов соответственно в приповерхностном слое и в объеме образца.

Как уже отмечалось, спектры люминесценции (СЛ) образцов, отожженных при $T = 800, 900$ и 1050°C , не зависят от длины волны возбуждающего света. СЛ при возбуждении приповерхностного слоя образца ($\lambda = 270\text{ nm}$) и его объема ($\lambda = 395\text{ nm}$) совпадают. Это говорит о том, что ближайшее окружение вокруг Eu^{3+} -ионов остается неизменным во всем образце, и такие образцы являются однофазными. В то же время спектры люминесценции при возбуждении приповерхностного слоя ($\lambda = 270\text{ nm}$) и объема ($\lambda = 395\text{ nm}$) образцов, отожженных при 700°C , отличаются (рис. 4). Это свидетельствует о неоднородности этих образцов, что представляется вполне естественным, так как в отожженных при 700°C образцах присутствуют, как отмечалось ранее, 4 различные поликристаллические структуры.

Итак, в отожженных при 600°C образцах доминирует оптически активная аморфная фаза, содержащая Eu^{3+} -ионы. Они содержат также два оптически не активных кристаллических соединения $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 . После отжига образца при 700° остаются $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 , и возникают два оптически активных соединения $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В результате отжига образцов при 800 и 900°C исчезает европий-алюминиевый борат и остается только одно поликристаллическое соединение — $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$. Наконец, после отжига при 1050°C метаборат европия исчезает, и вновь образуются кристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Следует особо подчеркнуть, что описанные трансформации спектральных и структурных характеристик исходных соединений не зависят от того, производился ли отжиг последовательно, на одном и том же образце, или

разные, но идентичные по составу образцы нагревались до определенных температур (в разделе 2, способы 1 и 2 соответственно).

Для понимания наблюдавшихся нами фазовых превращений следует обсудить подробно исследованные в ряде работ процессы взаимодействия редкоземельных окислов с борным ангидридом и тетраборатами щелочных металлов [14–19]. В исходных образцах литий-боратная стеклообразующая фаза состоит из двух компонентов: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) и $1.75\text{B}_2\text{O}_3$, соответствуя брутто формуле $\text{Li}_2\text{O} - 3.75\text{B}_2\text{O}_3$ (79 mol.% B_2O_3). Согласно фазовой диаграмме состояния такой системы [14,15] в ней может проходить перитектическая реакция между жидким борным ангидридом и тетраборатом лития, которая приводит к образованию новой кристаллической фазы LiB_3O_5 . При температурах ниже точек плавления $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 эти две кристаллические фазы могут наблюдаться одновременно. При повышении температуры отжига снижается вязкость расплава борного ангидрида и увеличивается его реакционная способность. Поскольку исследованная литий-боратная система сильно обогащена борным ангидридом и содержит оксиды европия и алюминия, то при 700°C создаются благоприятные условия для образования боратов европия $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ [16]. Согласно рентгенофазовому анализу, в образцах, отожженных при $T \geq 800^\circ\text{C}$, отсутствуют кристаллические $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 . В то же время определение лития методом пламенного атомно-абсорбционного анализа на спектрометре ААС-30 показало, что количество лития в отожженных образцах не изменяется по сравнению с исходным. Это свидетельствует о том, что после отжига при $T \geq 800^\circ$ литий входит в состав аморфного литий-боратного стекла.

Образующийся при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ раствор-расплав, по-видимому, является хорошим растворителем для $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, поэтому в отожженных при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ образцах присутствует только метаборат европия, рефлексы которого наблюдаются на дифрактограммах этих образцов (рис. 3 (3)).

Несколько неожиданным является исчезновение кристаллов метабората европия при температурах $1000\text{--}1050^\circ$, поскольку реакция взаимодействия оксида европия с раствором-расплавом системы $\text{Na}_2\text{O} - 6\text{B}_2\text{O}_3$ (86 mol.% B_2O_3) лежит в основе препаративного метода получения этого вещества [16,17]. Можно предположить, что при высоких температурах в присутствии в расплаве окиси алюминия происходит перитектическая реакция между метаборатом европия и расплавом, в результате которой образуется $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Как известно, общепринятые методы получения европий-алюминиевого бората сводятся в основном к двум. Это синтез из порошкообразных компонентов, взятых в стехиометрических количествах солей или оксидов европия и алюминия и борной кислоты [13], и синтез в растворе-расплаве на основе или $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, или смеси двухвалентного оксида и фторида свинца [18,19]. Методика, в результате которой в настоящей работе

получается $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, отличается от общепринятой химическим составом расплава, который не содержит соединений молибдена и свинца.

Следует отметить, что состав и количество соединений, возникающих при отжиге системы ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_2O_3 , Eu_2O_3 и Al_2O_3) зависят от соотношения между Li_2O и B_2O_3 . Описанная выше последовательность чередования кристаллических структур наблюдалась для образцов, содержащих, как отмечалось, литий-боратную компоненту состава $\text{Li}_2\text{O} - 3.75 \text{B}_2\text{O}_3$.

При отжиге образцов с меньшим количеством B_2O_3 ($\text{Li}_2\text{O} - 2.52 \text{B}_2\text{O}_3$) также образуются $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$, однако количество $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне температур 700–950°C всегда больше количества $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$. При этом максимальная концентрация $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ в образце достигалась при температуре ~ 850°C. При температуре 900°C метаборат европия исчезает и остается только $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

При отжиге образцов, содержащих литий-боратную компоненту состава $\text{Li}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3$ (в реакции использовался только кристаллический $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), при температурах ниже температуры плавления тетрабората лития (934°C) никаких изменений в исходной системе не наблюдается. При более высоких температурах происходит образование кристаллической фазы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

5. Выводы

Таким образом, отжигая систему, содержащую литий-боратную компоненту в соотношении ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $1.75 \text{B}_2\text{O}_3$), Eu_2O_3 и Al_2O_3 , в интервале температур 700–1050°C можно направленным образом изменять ее спектральные характеристики. Отжиг при 700°C приводит к возникновению одновременно двух оптически активных соединений: метабората европия и европий-алюминиевого бората. В этих образцах самые интенсивные линии в спектре люминесценции находятся при длинах волн 588, 590.5 и 613 nm. Полосы свечения с $\lambda_{\text{max}} = 588$ и 590.5 nm, характерные для $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$, наблюдаются после отжига образца при 800 и 900°C. Дальнейший отжиг при 1050°C приводит к возникновению $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, фотолюминесценция которого имеет самый интенсивный максимум при 613 nm.

Следует отметить, что $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет высокую интенсивность свечения, сравнимую со свечением $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ и $\text{YVO}_4\text{:Eu}$. Свечение $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ эффективно возбуждается в синей $\lambda = 466$ nm и ультрафиолетовой (270 nm) областях спектра. Самую высокую интенсивность излучения имеет полоса 613 nm. Ее интенсивность в ~ 3, 5 и 10 раз соответственно больше интенсивностей полос 618, 591 и 595.5 nm, наблюдающихся в спектре люминесценции $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Учитывая высокую радиационную, термическую и химическую устойчивость боратов [20], а также их высокую теплопроводность [21], соединение $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ может

рассматриваться в качестве перспективного яркого люминофора с высокой цветопередачей в красной области спектра для светодиодов, излучающих „белый“ свет.

Выражаем благодарность Б.И. Заднепровскому и С.С. Хасанову за плодотворные дискуссии, Г.Ф. Телегину за определение концентрации лития.

Список литературы

- [1] E.F. Shubert, J.K. Kim. *Science* **308**, 1274 (2005).
- [2] C. Feldmann, N. Juster, C. Ronda. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 7, 511 (2003).
- [3] Md. Masuqul Haque, Dong-Kuk. *Mater. Lett.* **63**, 793 (2009).
- [4] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. *Opt. Mater.* **20**, 13 (2002).
- [5] V. Dmitriev, V. Sinisyn, R. Dilanyan, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.-P. Weber. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 307 (2003).
- [6] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 48 (2006).
- [7] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 1458 (2006).
- [8] S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, V.V. Sinitsyn, I.M. Shmyt'ko, B.S. Red'kin, S.S. Khasanov. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55**, 1–3, 1128 (2008).
- [9] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын. *ЖЭТФ* **137**, 5, 867 (2010).
- [10] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель*. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [11] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [12] Meng Fangui, Zhang Xinmin, Li Wenlan, Xie Taoran, Seo Hyo Jin. *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 4, 564 (2012).
- [13] Г.Е. Малашевич, В.Н. Сигаев, Н.В. Голубев, Е.Х. Мамаджанова, А.В. Данильчик, А.В. Зубелевич, Е.В. Луценко. *Письма в ЖЭТФ* **93**, 8, 547 (2010).
- [14] B.S.R. Sastry, F.A. Hummel. *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 1, 7 (1958).
- [15] А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин. *Неорг. материалы* **35**, 11, 1349 (1999).
- [16] К.И. Портной, Н.И. Тимофеева. *Кислородные соединения редкоземельных элементов*. Металлургия, М. (1986). С. 121.
- [17] Б.Ф. Джурицкий, И.М. Беляев, И.В. Тананаев. *Неорг. материалы* **3**, 10, 1876 (1967).
- [18] Л.В. Некрасова, Н.И. Леонюк. *Кристаллография* **52**, 4, 756 (2007).
- [19] L.V. Nekrasova, N.I. Leonyuk. *J. Cryst. Growth* **311**, 1, 7 (2008).
- [20] A.D. Mills. *Inorg. Chem.* **1**, 960 (1962).
- [21] Н.И. Леонюк. *Кристаллография* **53**, 3, 546 (2008).