

## 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  $\text{Eu}^{3+}$  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 ( $\text{EMO}$ ) и молибдата гадолиния, легированного европием ( $\text{GMO}:\text{Eu}$ ), происходят значительные изменения их спектральных характеристик. В [4–9] установлено однозначное соответствие между структурным состоянием и спектральными характеристиками  $\text{EMO}$  и  $\text{GMO}:\text{Eu}$ . 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

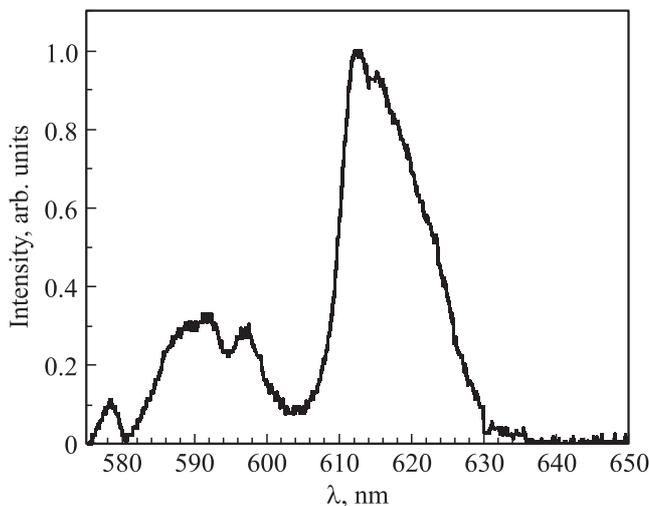
Исследуемые в настоящей работе литий-боратные системы представляли собой отожженные на воздухе при разных температурах смеси порошкообразных компонентов. Все стекла содержали три соединения, взятые в следующих соотношениях (wt.%):  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  — 41;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 52.5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 6.5. Четвертый компонент,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 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%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . 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).

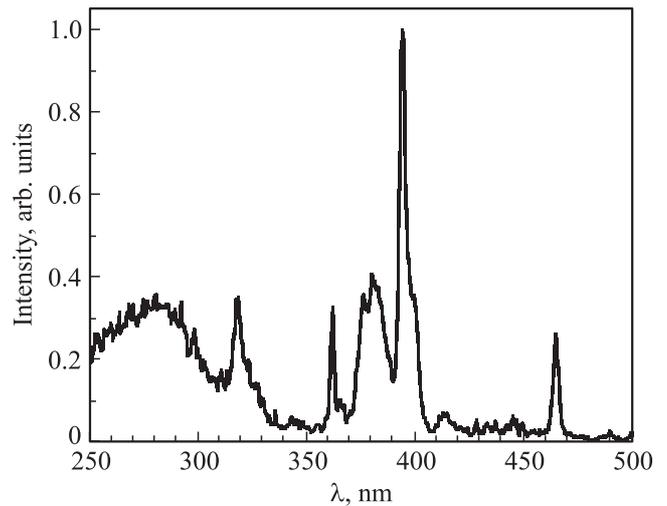
Спектральные характеристики — спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — лампы накаливания ДКСШ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон 200–1000 nm, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем 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

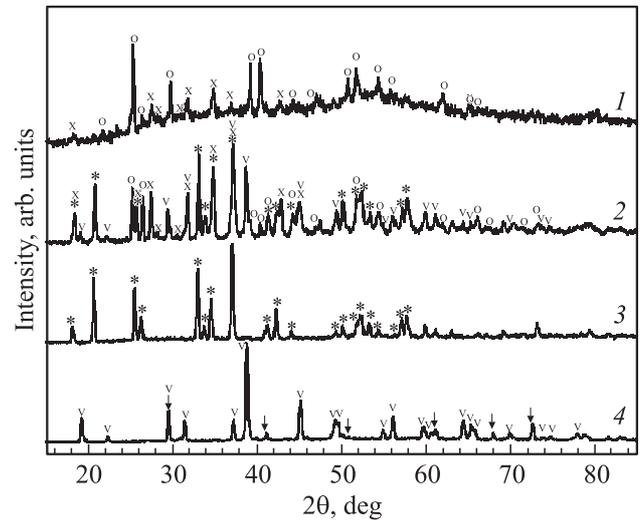
**3.1.** Спектры люминесценции (СЛ) исследуемых образцов, отожженных при температуре 600°C, содержат широкие бесструктурные полосы в областях длин волн 575–580, 580–605 и 605–630 nm (рис. 1). Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения с  $\lambda_{max} \sim 614$  и 592 nm содержат 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.

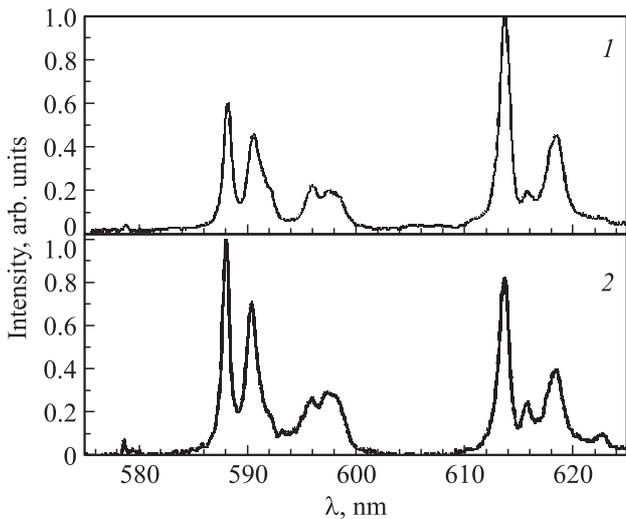


**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов, отожженных при разных температурах: 1 —  $T = 600^\circ\text{C}$ , 2 —  $700^\circ\text{C}$ , 3 —  $900^\circ\text{C}$ , 4 —  $1050^\circ\text{C}$ . (o- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; x- $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ; \*- $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ ; v- $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ; ↓- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

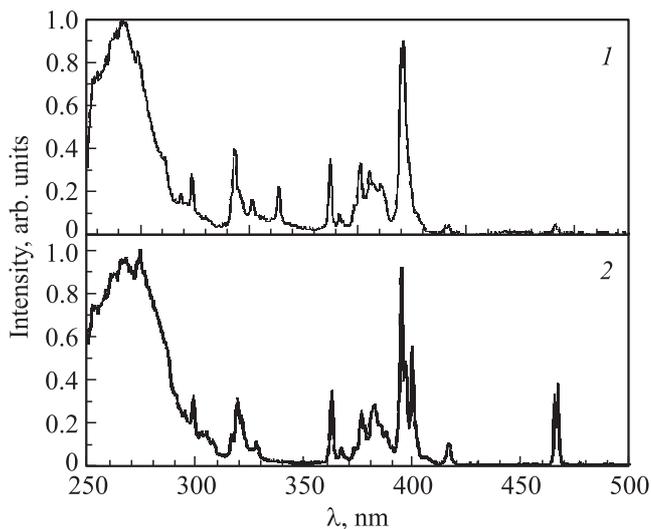
уширены, тонкая структура полос 395 и 466 nm не наблюдается.

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  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (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).

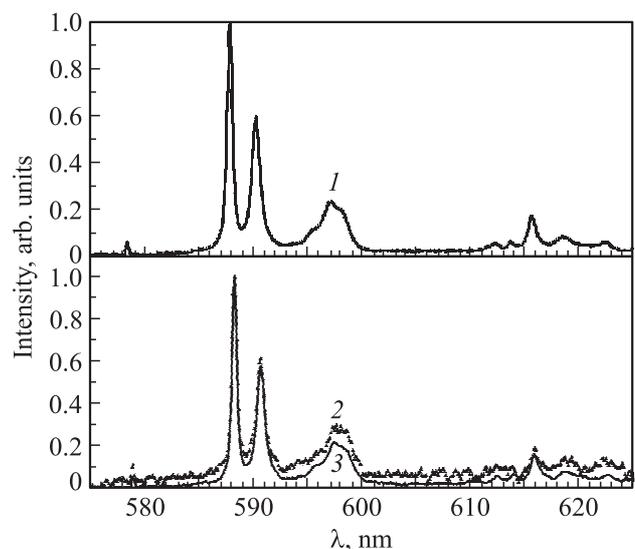
Спектры возбуждения наиболее интенсивных полос люминесценции, находящихся в интервалах длин волн 585–600 нм и 610–625 нм, заметно отличаются (рис. 5). Как видно из рис. 5, на котором представлены СВЛ с  $\lambda_{\text{max}} = 613$  и 588 нм, интенсивность полосы 466 нм в спектрах возбуждения свечения 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  $\text{Eu}^{3+}$  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:  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$  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,

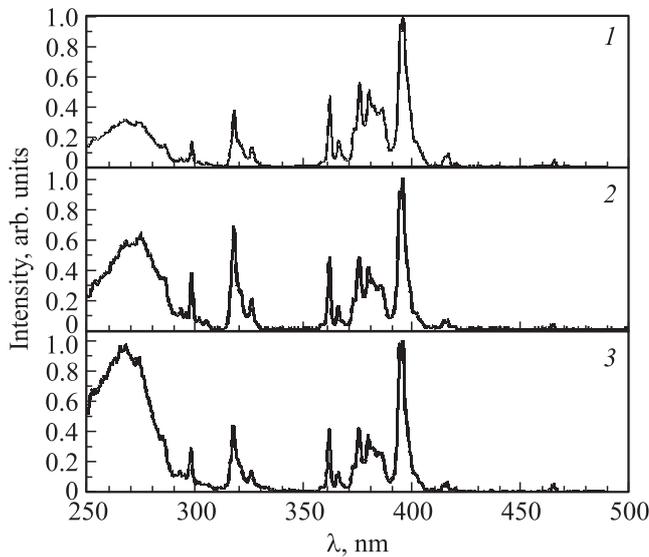


**Рис. 6.** Спектры люминесценции отожженных образцов: 1 —  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм, 2 и 3 —  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  и 395 нм соответственно.

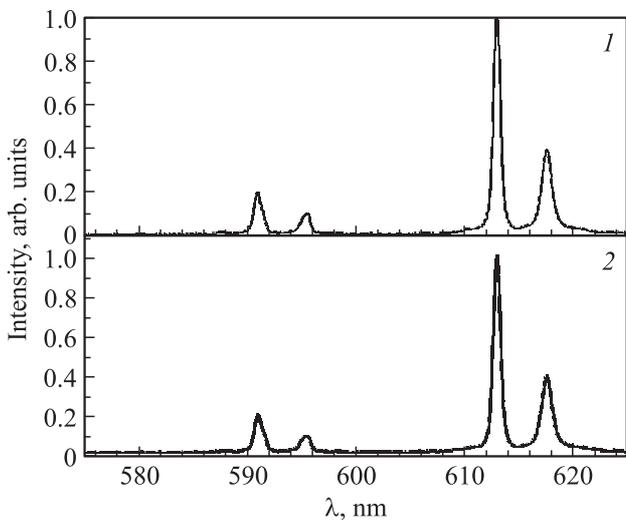
отжиг образца при  $T = 800$  и  $900^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению спектральных полос, характерных для одной из двух оптически активных структур, возникающих после отжига образца при  $700^\circ\text{C}$ .

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

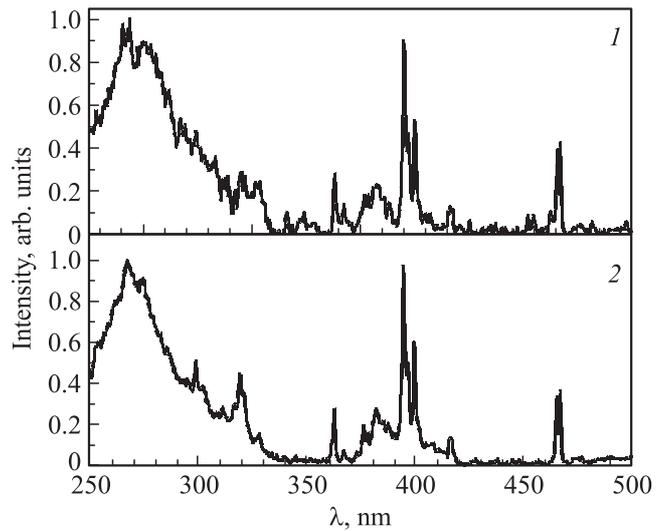
**3.4. Отжиг образца при температуре  $1050^\circ\text{C}$  приводит к кардинальному изменению спектра люминесценции (рис. 8). Исчезают полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 588, 590.5$  и  $616$  nm, наблюдавшиеся в образцах, отожженных при  $T = 800$**



**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  $1050^\circ\text{C}$  образца: 1 —  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  nm, 2 —  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm.



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

и  $900^\circ\text{C}$ . 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  $1050^\circ\text{C}$  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  $700^\circ\text{C}$  (рис. 3 (2)). Дифрактограмма содержит также максимумы, характерные для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 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  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  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  $600^\circ\text{C}$ , узких линий в интервале длин волн 575–630 нм, характерных для переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  [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 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ); 588, 590.5 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ); 616 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), и 591, 595.5 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ); 613, 618 нм ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) 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  $\lambda_{\text{max}} = 395$  нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) намного больше (более чем в 20 раз) интенсивности полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 466$  нм ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ). В то время как в СВЛ  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  амплитуда полосы 395 нм только лишь в 3 раза больше интенсивности полосы при  $\lambda \sim 466$  нм (рис. 11). Различается и тонкая структура полос 395 и 466 нм 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  $700^\circ\text{C}$  (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 нм соответствуют свечению  $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ , а линии 613 и 618 нм — люминесценции  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . В области длин волн 594–602 нм 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 нм) и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\lambda_{\text{max}} = 591, 595.5, 613$  и 618 нм) 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  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (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  $900^\circ\text{C}$ , совпадают с соответствующими полосами  $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$  (рис. 6, 7, 10, 11). РФА также

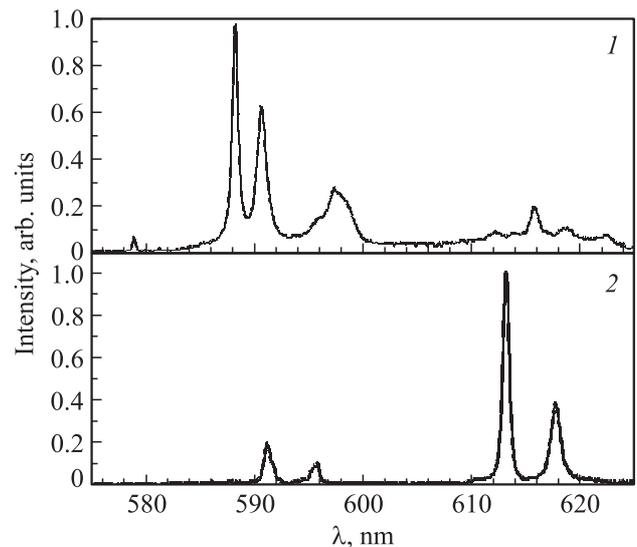


Рис. 10. Спектры люминесценции образцов при возбуждении светом с  $\lambda = 395$  нм: 1 —  $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ ; 2 —  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

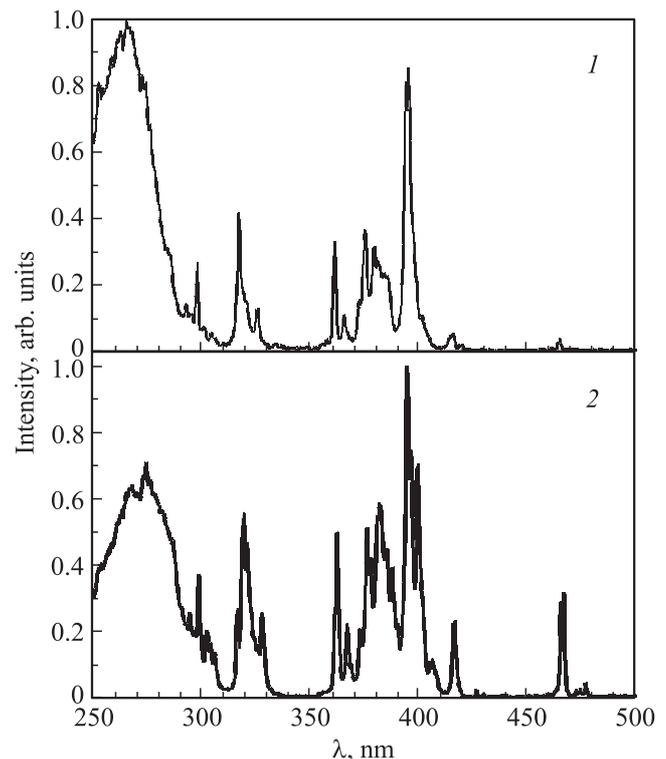


Рис. 11. Спектры возбуждения люминесценции: 1 —  $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 588$  нм; 2 —  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 613$  нм.

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

Отжиг образца при  $1050^\circ\text{C}$  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  $1050^\circ\text{C}$  кристаллы  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  воз-

никали и при отсутствии в исходной шихте  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{Eu}^{3+}$ -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 ( $\text{Re}^{3+}$ )-ионов в объеме образца можно получить, возбуждая люминесценцию редкоземельных ионов светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению  $\text{Re}^{3+}$ -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  $\text{Re}^{3+}$ -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  $395\text{ nm}$  мы получаем информацию о ближайшем окружении  $\text{Re}^{3+}$ -ионов соответственно в приповерхностном слое и в объеме образца.

Как уже отмечалось, спектры люминесценции (СЛ) образцов, отожженных при  $T = 800, 900$  и  $1050^\circ\text{C}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$ -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  $700^\circ\text{C}$ , отличаются (рис. 4). Это свидетельствует о неоднородности этих образцов, что представляется вполне естественным, так как в отожженных при  $700^\circ\text{C}$  образцах присутствуют, как отмечалось ранее, 4 различные поликристаллические структуры.

Итак, в отожженных при  $600^\circ\text{C}$  образцах доминирует оптически активная аморфная фаза, содержащая  $\text{Eu}^{3+}$ -ионы. Они содержат также два оптически не активных кристаллических соединения  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . После отжига образца при  $700^\circ$  остаются  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , 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  $900^\circ\text{C}$  исчезает европий-алюминиевый борат и остается только одно поликристаллическое соединение —  $\text{Eu}(\text{BO}_2)_3$ . Наконец, после отжига при  $1050^\circ\text{C}$  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.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). 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  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . При температурах ниже точек плавления  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  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  $700^\circ\text{C}$  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  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . 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.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) зависят от соотношения между  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Li}_2\text{O} - 2.52 \text{B}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $1.75 \text{B}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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).