Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 546.65:66.02:548

На правах рукописи

ЖОЛДАС ЕРАСЫЛ АЙДОСҰЛЫ

Синтез люминесцентных материалов в системе $R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3$ (R = Sc, Y, Ce, Eu, Tb, Yb; Me = Sr, Ba; M = Na, K)

8D07104 - Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (Ph.D.)

Научные консультанты:
Ph.D., ведущий научный сотрудник, Болатов А.К.

д.т.н., главный научный сотрудник, Кох А.Е.
Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, Россия

Республика Казахстан
Алматы, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 4
ВВЕДЕНИЕ 5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9
1.1 Общие сведения о боратах и их строении 9
1.1.1 Физико-химические свойства бора и геохимические аспекты 9
1.1.2 Структурно-химические особенности боратов 12
1.1.3 Классификация боратов 14
1.2 Методы синтеза боратов 17
1.2.1 Твердофазный синтез 17
1.2.2 Раствор-расплавный рост кристаллов 18
1.2.2.1 Спонтанная кристаллизация 19
1.2.2.2 Метод роста с использованием затравки 19
1.2.3 Метод соосаждения 20
1.2.4 Золь-гель метод 21
1.3 Люминесцентные свойства боратов 22
1.3.1 Общие сведения о люминесценции 22
1.3.2 РЗЭ в качестве активаторов для люминесцентных материалов 24
1.3.3 Люминесценция боратов 27
1.4 Люминесцентные материалы в системе R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 28
1.5 $MMeR(BO_3)_2$: особенности структуры и оптических свойств 30
1.5.1 Структурное-фазовые особенности $MMeR(BO_3)_2$ 30
1.5.2 Оптические свойства $MMeR(BO_3)_2$ 35
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 39
2.1 Электронагревательная печь для проведения синтеза боратов 39
2.2 Получение исследуемых соединений боратов 39
2.2.1 Твердофазный синтез 39
2.2.2 Раствор-расплавный рост 40
2.2.2.1 Спонтанная кристаллизация 40
2.2.2.2 Метод роста с использованием затравки 41
2.3 Методы физико-химического анализа 41
2.3.1 Рентгенофазовый анализ 41
2.3.2 Структурное исследование монокристаллов 42
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия 43
2.3.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ 44
2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 44
2.3.6 Спектры возбуждения и фотолюминесценции 45
2.4 Особенности синтеза соединений 45
2.4.1 Составы исходных веществ соединений на основе $KSrY(BO_3)_2$ легированных ионами тербия, церия, европия и иттербия 45
2.4.2 Составы исходных веществ соединений на основе $NaBaSc(BO_3)_2$, легированных ионами европия и тербия 47
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ 48

3.1 Получение и люминесцентные свойства люминофоров на основе $KSrY(BO_3)_2$ ... 48
3.1.1 Легирование $KSrY(BO_3)_2$ ионами тербия ... 48
3.1.1.1 Степени окисления тербия в кристаллах $KSrTb(BO_3)_2$ ... 53
3.1.1.2 Фазовые переходы соединений ... 56
3.1.1.3 Характеристики люминесценции и цветности ... 59
3.1.2 Легирование $KSrY(BO_3)_2$ ионами церия ... 62
3.1.2.1 Люминесцентные свойства ... 63
3.1.3 Легированное ионами европия ... 65
3.1.3.1 Люминесцентные свойства ... 67
3.1.4 Легированное ионами иттербия ... 67
3.2 Получение и люминесцентные свойства люминофоров на основе $NaBaSc(BO_3)_2$ ... 69
3.2.1 Легирование ионами европия ... 69
Люминесцентные свойства ... 72
3.2.2 Легирование ионами тербия ... 73
Люминесцентные свойства ... 77
3.3 Разработка прототипа светодиода ... 78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ... 81
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ... 83

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Barium borate (β-BaB_2O_4, BBO)	Борат бария (β-BaB_2O_4, BBO)
Ultraviolet (UV), near-ultraviolet (NUV)	Ультрафиолет (УФ), близкий ультрафиолет (БУФ)
Nonlinear optics (NLO)	Нелинейная оптика (НЛО)
Self-frequency doubling (SFD)	Самоудвоение частоты
Visible range (VIS)	Видимый диапазон (ВИД)
Near-infrared range (NIR)	Ближний инфракрасный диапазон (БИК)
Photoluminescent excitation spectrum (PLE)	Спектр возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ)
Photoluminescent spectrum (PL)	Спектр фотолюминесценции (ФЛ)
Charge transfer (CT)	Перенос заряда (ПЗ)
Second-harmonic generation (SHG)	Генерация второй гармоники (ГВГ)
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)
Scanning electron microscopy (SEM)	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)
Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)
Electron paramagnetic resonance (EPR)	Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)
The Landé factor (or Landé g-factor), g_{eff} (effective g-factor)	Множитель Ланде (или фактор Ланде), g_{eff} (эффективный g-фактор)
Relative standard deviation (RSD)	Относительное стандартное отклонение (ОСО)
Termogravimetry (TG)	Термогравиметрия (ТГ)
Differential scanning calorimetry (DSC)	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)
X-ray phase analysis, X-ray diffraction patterns	Рентгенофазовый анализ (РФА)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена получению новых люминесцентных материалов на основе редкоземельных боратов. Исследованы различные подходы к синтезу соединений в системе R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 в виде мелкокристаллических порошков и объемных кристаллов. Определены оптимальные условия синтеза, легирования, а также влияние особенностей кристаллической структуры $KSrY(BO_3)_2$ и $NaBaSc(BO_3)_2$ на параметры люминесценции.

Актуальность темы исследования. Современное поколение светодиодных ламп повторяет принцип газоразрядных устройств: последовательно происходят процессы генерации УФ-излучения, накачки люминофора и переизлучение в видимый диапазон света. Преимущество светодиодного освещения заключается в более высоком КПД, а также экологичности. Дальнейшая оптимизация работы светодиодных устройств заключается в поиске все более эффективных люминофоров, способных генерировать видимый свет с наименьшими потерями. В системе R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 обнаружено семейство сложных боратов с общей формулой $MMeR(BO_3)_2$, проявляющие люминесцентные свойства и привлекшие внимание как матрицы для получения люминесцентных материалов. Кристаллическая структура этих боратов обеспечивает оптимальные расстояния между люминесцентными центрами, что, в свою очередь, приводит к высокому выходу люминесценции. Кроме того, их относительно низкая температура синтеза и превосходные механическая и химическая стабильность делают их перспективными кандидатами для использования в качестве матриц для новых люминесцентных материалов при изготовлении LED и PDP.

Степень разработанности темы.

Целью диссертационной работы является получение новых люминофоров на основе боратных матриц $NaBaSc(BO_3)_2$ и $KSrY(BO_3)_2$ с изучением взаимосвязи между их кристаллической структурой и люминесцентными свойствами.

Задачи исследования:

1. Твердофазный и раствор-расплавный синтез соединений на основе щелочно-редкоземельных боратов.
2. Определение фазового состава и структурных характеристик синтезированных соединений в зависимости от катионного набора и типа/концентрации легирующей примеси.
3. Исследование люминесцентных и колориметрических свойств полученных соединений.
4. Определение процедуры синтеза и оптимального состава люминофора для создания прототипа светодиодной матрицы.

Объекты исследования: порошки и кристаллы сложных боратов $KSrY_{1-x}Ce_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x}Yb_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x}Eu_x(BO_3)_2$, $KSrY_{1-x-y}Tb_xYb_y(BO_3)_2$, $NaBaSc_{1-x}Eu_x(BO_3)_2$. $NaBaSc_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, $NaBaSc_{1-x}Yb_x(BO_3)_2$, $NaBaSc_{1-x-y}Eu_xTb_y(BO_3)_2$.

Предмет исследования: твердофазный и раствор-расплавный синтез боратов, содержащих ионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, а также изучение их морфологии, фазового состава и люминесцентных свойств.

Методы исследования: при выполнении исследования по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и анализа: твердофазный и раствор-расплавный синтез, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной приставкой, термический анализ, фотолюминесцентные измерения.

Научная значимость работы заключается в установлении кристаллохимических особенностей формирования новых боратных соединений, содержащих катионы I-, II- и III-валентности, а также в выявлении влияния условий синтеза на структурные и люминесцентные свойства полученных соединений. Эти результаты расширяют фундаментальные представления о механизмах фазообразования и люминесценции в боратных матрицах.

Практическая значимость исследования заключается в том, что установленные условия синтеза позволяют получать материалы с заданными спектральными характеристиками, фазовой чистотой и контролируемыми структурными параметрами. Это обеспечивает возможность их использования в составе люминесцентных компонентов оптических систем, фотонных устройств и других прикладных технологиях. Научная новизна исследования:

- Изучен ряд семейств новых боратных соединений, содержащих катионы I-, II- и III-валентности.
- Установлены кристаллохимические принципы формирования устойчивых структур с участием щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, позволяющие целенаправленно конструировать матрицы с заданным составом и концентрацией люминесцентных центров.
- Систематически исследованы люминесцентные свойства синтезированных соединений и выявлена их зависимость от химического состава и условий получения.

Основные результаты исследования:

1. Установлено, что только термообработка в атмосфере водорода с последующим медленным охлаждением со скоростью 5°C/ч приводит к монотонному изменению β-угла в структуре твёрдых растворов $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ в зависимости от содержания тербия.

2. Выявлено, что максимальная интенсивность зелёного излучения тербия (λ = 552 нм) достигается для образца состава $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$, синтезированного твёрдофазным методом с последующим отжигом в восстановительной атмосфере и контролируемым режимом охлаждения.

3. Показано, что быстрое охлаждение образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ приводит к частичному фазовому переходу в низкотемпературную модификацию, тогда как при медленном охлаждении формируется исключительно низкотемпературная фаза с пространственной группой $P2_1/m$.

4. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено замещение ионов стронция ионами тербия в структуре $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$.

Личный вклад диссертанта заключался в анализе литературных данных по теме диссертации, постановке экспериментов по твердофазному и раствор-расплавному синтезу, участии в проведении физико-химических анализов (таких как рентгенофазовый, термический, спектроскопический и другие), а также в интерпретации полученных результатов.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами. Диссертационная работа выполнялась в рамках проектов грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан: «Кристаллохимический дизайн новых люминофоров на основе боратов щелочно-редкоземельных элементов» (ИРН AP08855427) и «Кристаллохимия и оптические свойства функциональных ортоборатов с иттербием» (ИРН AP19575956).

Основные положения, выносимые на защиту:

- Среди использованных методов синтеза монотонное изменение параметра элементарной ячейки (β-угла) в твердых растворах $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ в зависимости от состава образца обеспечивается только отжигом в атмосфере водорода с последующим медленным охлаждением со скоростью 5°С/ч.
- В изученных боратах $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ максимальная интенсивность люминесценции тербия при длине волны 552 нм наблюдается для образца состава $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$, полученного методом твердофазного синтеза с последующим отжигом в атмосфере водорода и медленным охлаждением со скоростью 5°С/ч.
- Изменение скорости охлаждения после отжига в атмосфере водорода образцов $KSrY_{0,1}Tb_{0,9}(BO_3)_2$ и $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$ приводит к изменению цветовой характеристики люминесценции при УФ-возбуждении (λ_{ex} = 375 нм) от зеленой к синей области спектра.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на международных конференциях и симпозиумах:

1. 7-я Европейская конференция по выращиванию кристаллов (Париж, Франция);
2. 8-й Азиатский симпозиум по передовым материалам (Новосибирск, Россия);
3. Международная конференция «Фараби әлемі» (Алматы, Казахстан).

Публикации: Результаты диссертационной работы отражены в 4 научных трудах и 1 патенте.

– Artem B. Kuznetsov, Yerassyl Zholdas, Liudmila A. Gorelova, Anastasiya Dmitrievna Fedorenko, Alexey A. Ryadun, Yurii V. Seryotkin, Vyacheslav S. Shevchenko, Aleksander E. Kokh, Alexandr O. Klimov, Konstantin Kokh, Synthesis, growth and luminescence properties of rare earth borates $KSrY(BO_3)_2$: Tb^{3+}, Tb^{4+} // Crystal Growth & Design, DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00140 (IF = 6,3, Q1, первый квартиль в БД Web of Science). Личный вклад докторанта в подготовку публикации заключался в проведении экспериментальных работ по получению

кристаллов $KSrY(BO_3)_2$: xTb (x = 0 – 1, с шагом 0,1); в участии в характеризации кристаллов $KSrY(BO_3)_2$: xTb (x = 0 – 1, с шагом 0,1), а также в участии в интерпретации полученных результатов.

– A.Y. Jamous, V.A. Svetlichnyi, A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, N.G. Kononova, I.N. Lapin, A. Bolatov, Y.A. Zholdas, A.E. Kokh, Linear and nonlinear optical properties of trigonal borate crystals $K_7MIn_{2-x}Yb_x(B_5O_{10})_3$ (M = Ca, Sr, Ba; x=0…2) with isolated B5O10 units // Journal of Alloys and Compounds 935 (Issue 21):167912. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167912 (IF= 6.371, Q1, первый квартиль в БД Web of Science).

– Жолдас Е.А., Болатов А.К., Кузнецов А.Б., Кох К.А., Уралбеков Б.М., Кох А.Е., Синтез и люминесценция легированного ионами церия $KSrY(BO_3)_2$ // Химический журнал Казахстана. Личный вклад докторанта в подготовку публикации заключался в проведении экспериментальных работ по получению кристаллов $KSrY(BO_3)_2$: xCe (x = 0,02, 0,05 и 0,07); в участии в характеризации кристаллов $KSrY(BO_3)_2$: xCe (x = 0,02, 0,05 и 0,07), а также в участии в интерпретации полученных результатов.

– Е.А. Жолдас, А.Б. Кайрова, А.Б. Кузнецов, А.М. Бахадур, М.И. Рахманова, А.К. Болатов, К.А. Кох, Синтез и исследование люминесцентных характеристик $GaBO_3$: Yb^{3+} // Химический журнал Казахстана. Вклад докторанта в подготовку публикации включал выполнение экспериментальных работ по синтезу соединений в системе $YbBO_3$-$GaBO_3$, участие в их характеристике и анализе полученных результатов.

– Патент на полезную модель по теме диссертации: Болатов А.К., Жолдас Е.А., Оразов Ж.Қ., Уралбеков Б.М., Шевченко В.С., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Кузнецов А.Б., Кох К.А., «Способ получения люминесцентных материалов на основе сложного бората, легированного ионами тербия и европия» // 2021/0208.2.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 20 таблиц, 44 рисунков.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о боратах и их строении

1.1.1 Физико-химические свойства бора и геохимические аспекты

Бор является химическим элементом 13-й группы периодической системы. Радиус нейтрального атома бора составляет 0,88 Å, а ионный радиус B^{3+} зависит от значений координационных чисел (КЧ): при КЧ = 3 радиус равен 0,15 Å, при КЧ = 4 – 0,25 Å, а при КЧ = 6 – 0,41 Å [1].

Электронная конфигурация атома бора – $1s^2 2s^2 2p^1$. Поскольку p-подуровень включает три орбитали (p_x, p_y, p_z), у атома бора одна p-орбиталь частично заполнена одним неспаренным электроном, а две остальные p-орбитали вакантны, что делает атом бора склонным к образованию химических связей по донорно-акцепторному механизму.

Для атома бора наиболее характерны два типа гибридизации:

- При sp^2-гибридизации атома бора формируются плоские треугольные анионы $[BO_3]^{3-}$, в которых углы между связями O-B-O составляет приблизительно 120°.
- При sp^3-гибридизации атома бора формируются тетраэдрические анионы $[BO_4]^{5-}$, в которых бор координируется четырьмя атомами кислорода, образуя ковалентные связи тетраэдрической геометрии.

Благодаря наличию вакантных орбиталей как в случае sp^2-, так и sp^3-гибридизации, а также малому ионному радиусу, атом бора является одним из наиболее эффективных акцепторов электронных пар. Это позволяет ему легко принимать электронные пары от других атомов, например, кислорода, образуя устойчивые донорно-акцепторные связи.

Ковалентный радиус бора составляет 82 пм, ионный радиус – 20 пм, потенциал ионизации – 800,0 кДж/моль, электроотрицательность – 2,0 [2]. Бор существует в аморфной и кристаллической формах. Аморфный бор представляет собой коричнево-чёрный порошок с относительной плотностью 2,3 г/см^3. Кристаллический бор – очень твёрдый чёрный материал с температурой плавления выше 2000°C и относительной плотностью 2,34-2,37 г/см^3. Известны две основные кристаллические модификации бора при нормальном давлении: α-ромбоэдрический бор (α-B, рисунок 1.1) и β-ромбоэдрический бор (β-B, рисунок 1.2). Считается, что последняя термодинамически стабильна при высоких температурах, тогда как α-B иногда называют низкотемпературной формой. Превращение из α-B в β-B не доказано, хотя различные температуры синтеза подтверждают эту классификацию (α-B синтезируется при T<1300 K, а β-B – при температуре выше 1400 K) [3].

Также известны еще две аллотропных модификации элементарного бора: тетрагональный бор I (t-I) и тетрагональный бор II (t-II), ранее обозначавшиеся как α-тетрагональный и β-тетрагональный бор. Кроме того, выделяется модификация высокого давления γ-B_{28}, которая согласно теоретическим расчётам, состоит из частично положительно заряженных и частично отрицательно заряженных структурных единиц [4,5]. Известны и другие полиморфы бора, полученные при высоком давлении, однако их структура до

сих пор не полностью установлена. Так Еремец и соавторы [6] обнаружили переход бора в сверхпроводящее состояние при давлениях выше 160 ГПа с критической температурой в диапазоне от 6 К (при 175 ГПа) до 11,2 К (при 250 ГПа). Большинство кристаллических фаз бора основаны на структурных единицах – икосаэдрах B_{12}, которые соединяются между собой либо непосредственно, либо через промежуточные атомы бора, не входящие в состав икосаэдров. При таком строении атомы бора характеризуются различными координационными числами, такими как 4, 5 и 6. Бор является полупроводником с шириной запрещённой зоны 1,53 эВ и обладает диамагнитными свойствами.

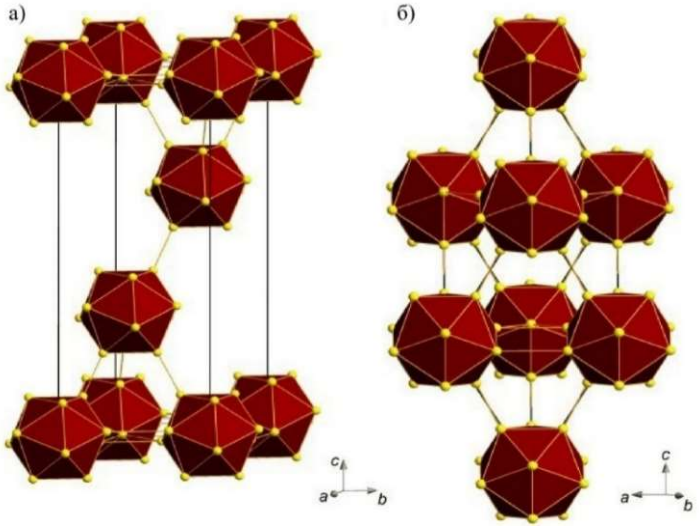


Рисунок 1.1 – Элементарные ячейки α-B: а) гексагональная, б) ромбоэдрическая (Рисунок воспроизведён из [3] с разрешения издательства John Wiley & Sons)

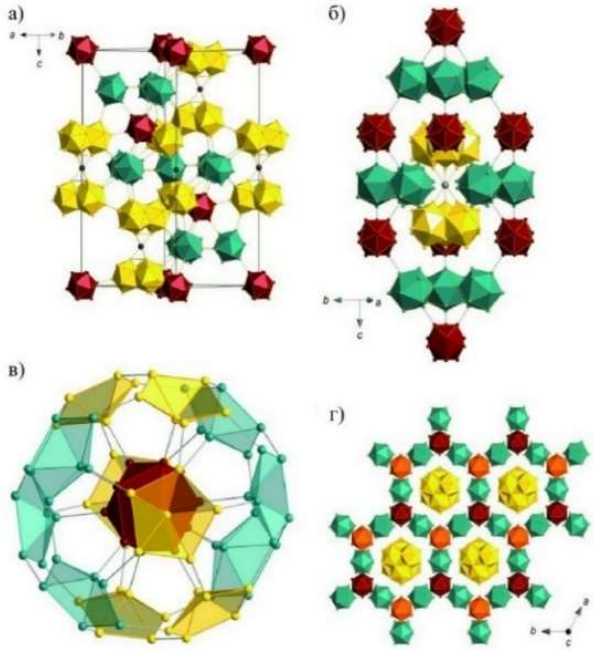


Рисунок 1.2 – Элементарные ячейки β-B: а) гексагональный вид, б) ромбоэдрический вид; в) блок B_{84}, г) Сетка Кагоме из икосаэдров (Рисунок воспроизведён из [3] с разрешения издательства John Wiley & Sons)

С химической точки зрения бор проявляет двойственную природу, обладая свойствами как металлов, так и неметаллов. Подобно металлам, он образует оксиды (например, B_2O_3) и соли (например, $B_2(SO_4)_3$), но одновременно, подобно неметаллам, способен образовывать кислоты (например, борную кислоту H_3BO_3). Бор способен связываться с другими элементами, образуя структуры с тетраэдрической или треугольной плоской геометрией. При этом тригональные плоские структуры (например, BO_3) отличаются высокой реакционной способностью в водных растворах, в то время как тетраэдрические структуры (например, BO_4) характеризуются химической стабильностью, способствуя образованию полимерных соединений или проявлению каталитической активности.

Кристаллический бор обладает высокой твёрдостью, высокой температурой плавления и кипения, вследствие чего его химическая активность при обычных условиях невысока. Аморфный бор, напротив, относительно химически активен и способен медленно окисляться на воздухе при комнатной температуре с образованием защитной плёнки B_2O_3, препятствующей дальнейшему окислению внутренней части вещества. При температуре около 700°C бор может самовоспламеняться, горя красным пламенем и приобретая зелёный оттенок пламени при испарении.

Бор практически не растворим в воде, соляной и плавиковой кислотах, а также в органических растворителях, таких как этанол и диэтиловый эфир. Однако он окисляется под действием концентрированных серной и азотной кислот. Элемент обладает способностью восстанавливать кислород из ряда термодинамически стабильных оксидов, включая SiO_2, P_2O_5 и даже H_2O, что делает его эффективным восстановителем. При сплавлении со смесью карбоната и гидроксида щелочного металла бор полностью окисляется. Скорость окисления зависит от степени кристалличности, размера частиц, чистоты вещества и температуры.

Карбид бора (B_4C) представляет собой тугоплавкое соединение с температурой плавления около 2360°C и твёрдостью, близкой к алмазу. Его структура основана на икосаэдрических кластеров, состоящих из 12 атомов бора.

Бор существует в природе в виде смеси двух стабильных изотопов – ^{10}B и ^{11}B, относительное содержание которых в природной изотопной смеси составляет 19,8% и 80,2% соответственно. Эти изотопы схожи по физико-химическим свойствам, однако существенно различаются по ядерно-физическим характеристикам: изотоп ^{10}B является эффективным поглотителем нейтронов, в то время как ^{11}B выступает хорошим отражателем и замедлителем нейтронов. Изотопы бора широко используются в геохимических исследованиях, например, для изучения гидротермальных процессов, состава и происхождения рудообразующих растворов, условий образования эвапоритов и рассолов, определения значений pH древних океанов, а также для выяснения процессов образования магматических пород и геохимической эволюции мантии [7].

Бор в свободном виде в природе не встречается. Несмотря на относительно низкое содержание бора в земной коре (около $1{,}2 \cdot 10^{-3}$%), он образует большое количество разнообразных соединений. Соединения бора распространены в морской воде, солёных озёрах, горячих источниках, грязевых вулканах, грунтовых водах и гидротермальных месторождениях полезных ископаемых. Мировые запасы борсодержащих полезных ископаемых превышают 1 млрд метрических тонн, а годовой объем добычи составляет около 4 млн тонн. В некоторых районах западной части Соединенных Штатов, Турции, Чили, России и Китае все еще имеется большое количество бора, высокие концентрации обнаружены в некоторых частях западной части Соединенных Штатов и в других местах, простирающихся от Средиземноморья до Казахстана [2].

1.1.2 Структурно-химические особенности боратов

Атомы бора склонны преимущественно к образованию ковалентных связей, в результате чего они характеризуются высокой способностью формировать устойчивые комплексные соединения. Вследствие этого известен широкий спектр боратов, включающих в свой состав различные металлы и сложные анионные структурные фрагменты. Именно наличием характерных треугольных $[BO_3]^{3-}$ и тетраэдрических $[BO_5]^{4-}$ координационных полиэдров бораты существенно отличаются от таких классов соединений, как силикаты, фосфаты, нитраты и карбонаты.

В работе [8] авторы дополнили свои предыдущие исследования [9] данными рентгеноструктурного анализа и сформулировали ряд принципов, описывающих структурные особенности боратов. Как отмечают авторы, за счёт совместного использования вершин полиэдров BO_3 и/или BO_4 могут формироваться многоядерные анионные комплексы (полианионы), образующие так называемые островные группы. В таких островных группах атомы бора и кислорода локализованы в ограниченных полиэдрических фрагментах без формирования протяжённых цепочечных структур. Авторами подробно рассмотрен механизм образования гидратированных боратов. Согласно этому механизму, протоны первоначально связываются со свободными ионами O^{2-} в кристаллической структуре, образуя гидроксильные группы (OH^-). Затем протонируются кислородные атомы в тетраэдрах BO_4, после чего следует протонирование кислородных атомов в треугольных группах BO_3. Только при избытке протонов возможно дополнительное протонирование уже существующих OH^--групп с образованием молекул воды (H_2O). Полностью гидратированные боратные анионы, находясь в непосредственной близости друг к другу в кристалле, способны к последующей полимеризации за счёт отщепления молекул воды. В результате этого процесса происходит замещение гидроксильных групп дополнительными мостиковыми связями B-O-B, приводящее к формированию более сложных структур – цепей, слоёв или каркасных полимерных образований.

Концепция «фундаментального строительного блока» (FBB), развитая в работе [10], предполагает, что структуру любого боратного соединения можно представить через набор фундаментальных структурных единиц. Такой

единицей может быть отдельная изолированная группа (например, (например, BO_3-треугольник или BO_4-тетраэдр), а также кольцевые, цепочечные, слоистые структуры или фрагменты более сложных каркасов. Данные структурные элементы формируют своего рода «ядро» боратной структуры – анионную подсистему с избытком отрицательного заряда, что ранее было подчёркнуто Хеллером [11].

Значительный объём сведений о кристаллохимии боратов получен при изучении природных минералов, в структуре которых реализуются различные типы боратных анионных групп. Именно минералогические данные позволяют проследить взаимосвязь между типами анионных подсистем, степенью полимеризации и физико-химическими свойствами соединений.

Известно, что в силикатных соединениях, особенно высокотемпературных, степень полимеризации SiO_4-тетраэдров (образование цепей, слоёв и каркасных структур) напрямую влияет на физико-химические характеристики, такие как плотность упаковки, твёрдость, температура плавления и структурная устойчивость. Например, простейшие силикатные структуры – островные силикаты, такие как оливин $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, обычно характеризуются высокой плотностью, твёрдостью (по шкале Мооса > 5), высокими температурами плавления и слабо выраженной спайностью. В случае боратов, примером сходной по строению с оливином структуры является сингалит $AlMg(BO_4)$, также обладающий высокой твёрдостью и тугоплавкостью. В то же время флуровит $Ca[B(OH)_4]_2$, который также относится к ортоборатам на основе тетраэдров BO_4, напротив, обладает низкой твёрдостью, легко расщепляется и образуется при низких температурах.

Авторы работы [10] отмечают, что в боратных структурах степень полимеризации полиэдров BO_3 и BO_4 не оказывает столь существенного влияния на твёрдость, плотность и температуру плавления, как это характерно для силикатов. Поскольку фундаментальные строительные блоки боратов представляют собой анионную подсистему с избытком отрицательного заряда, её заряд компенсируется за счёт междоузельных катионов (Na, Ca, Mg, Al и др.), а также водородных связей. Таким образом, если фундаментальный строительный блок не формирует трёхмерный каркас, то для соединения всей структуры в кристалле важную роль играют именно указанные катионы и водородные связи, что приводит к менее плотной упаковке по сравнению с силикатами и, соответственно, к принципиально иным физическим свойствам.

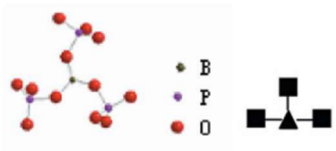
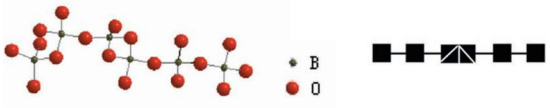
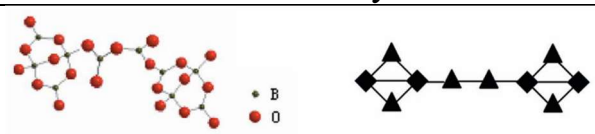
Также авторы работы [10] указвают на важное влияние водородного показателя (pH) на форму существования бора в растворах. При низких значениях pH преобладает борная кислота $B(OH)_3$, в то время как при высоком pH в наибольшей степени стабилен тетрагидроксоборат-ион $B(OH)_4^-$. При промежуточных значениях pH (около 8) возможно образование более сложных полиборатных комплексов, например $B_3O_3B(OH)_4^-$, $B_4O_4^{2-}$ и др. Следовательно, если боратные минералы формируются из раствора, тип фундаментального строительного блока в их структуре может напрямую отражать доминирующие виды борсодержащих комплексов в растворе, которые, в свою очередь, зависят

от pH. Таким образом, структура минерала «сохраняет» информацию о кислотно-щелочных условиях среды, при которых происходил его рост.

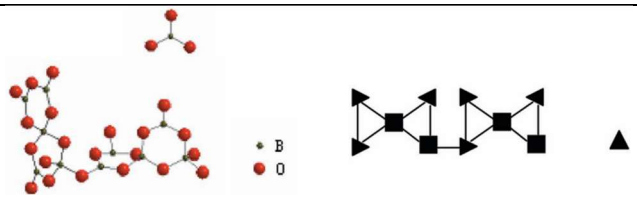
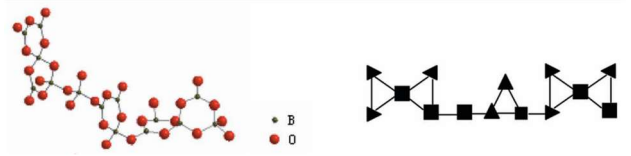
1.1.3 Классификация боратов

В ряде современных работ предпринимались попытки систематизации боратных соединений на основе их структурных особенностей. Особенно значимый вклад в развитие классификации боратов внесли исследователи Гуанхуэй Юань и Донфэн Сю [12], разработавшие новую топологически ориентированную схему. На основе анализа более 800 боратов из базы ICSD, все FBB были сгруппированы в шесть универсальных топологических типов: одиночные треугольники BO_3 (Δ) или тетраэдры BO_4 (T), ветвящиеся структуры, кольца, мостиковые кольца, структуры с формой «восьмёрки», а также комбинированные кольцевые образования (таблица 1.1). Предложенная классификация охватывает всё разнообразие известных боратных структур, включая как природные минералы, так и синтетические соединения. Кроме того, в работе была разработана оригинальная алгебраическая система обозначений, позволяющая кодировать не только состав FBB, но и характеристики их связности – такие как количество полиэдров, наличие колец, степень полимеризации и тип межполиэдральных связей.

Таблица 1.1 – Структуры и топологии фундаментальных строительных блоков (FBB) в некоторых боратах (Рисунки воспроизведёны из [12] с разрешения Международного союза кристаллографов)

№	Тип фундаментального строительного блока (FBB)	Соединения
1	2	3
1	Одиночные треугольники BO_3 (Δ) или тетраэдры BO_4 (T)	 K_2LiBO_3 (Δ) и $LiGeBO_4$ (T)
2	Ветвящиеся структуры	 $Cr_2BP_3O_{12}$
3	Кольца	 кольцо B_2O_2 в $Dy_4B_6O_{15}$
4	Мостиковые кольца	 $Pb_6B_{10}O_{21}$

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
5	Структуры с формой «восьмёрки»	 $Sr_2B_{11}O_{16}(OH)_5(H_2O)$
6	Комбинированные кольцевые образования	 $Rb_3B_7O_{12}$

На рисунке 1.3 отражено основное деление боратов по типу фундаментального строительного блока (одиночные, кольцевые, ветвящиеся и пр.), а также дополнительное разветвление по степени полимеризации (изолированные, цепочечные, слоистые, пространственные), симметрии и числу атомов бора в формуле.

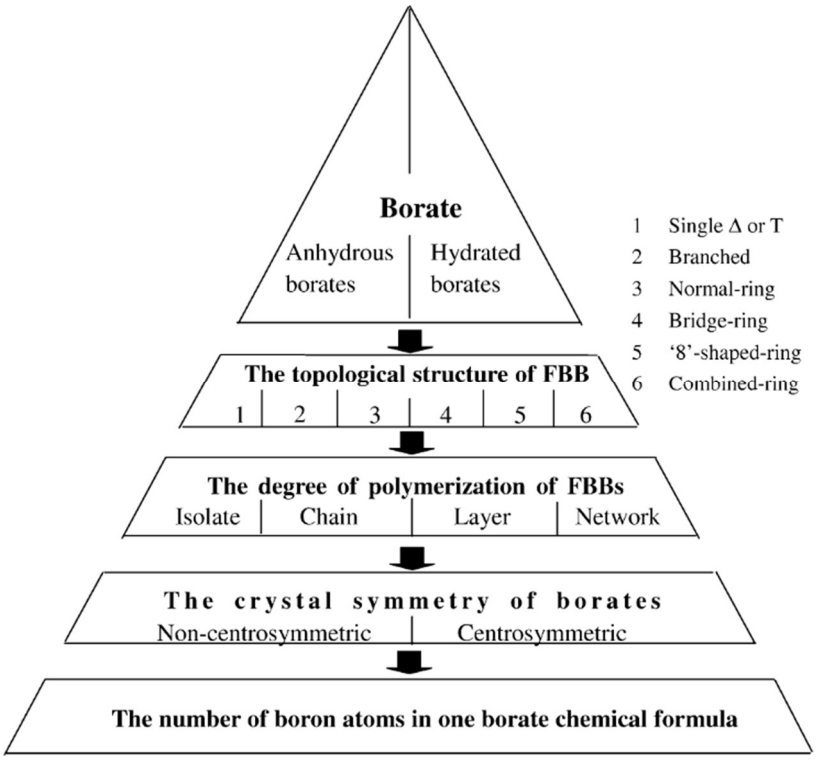


Рисунок 1.3 – Систематическая классификация боратов на основе топологических типов FBB (Рисунок воспроизведён из [12] с разрешения Международного союза кристаллографов)

Таким образом, в отличие от предыдущих подходов, где соединения с одинаковыми фундаментальными группами, но разной связностью могли

попадать в разные категории, классификация в работе [12] устраняет эту проблему, рассматривая такие соединения как принадлежащие к одной группе, с дальнейшим делением по степени полимеризации.

В работе [13] предложен обобщённый подход к классификации безводных боратных соединений, основанный на анализе 965 структур, зарегистрированных в базе ICSD по состоянию на конец 2019 года. Впервые в классификации данного уровня были учтены не только классические B-O-группы, но и фторсодержащие боратные группы, такие как $[BO_3F]$, $[BO_2F_2]$, $[BOF_3]$, $[BF_4]$. Это позволило авторам включить в рассмотрение этот широкий класс – перспективных соединений для создания нелинейно-оптических и прозрачных в глубоком УФ-диапазоне материалов, ранее остававшихся за пределами систематических обзоров. Одной из характерных особенностей боратных структур, подчёркнутой в данном обзоре, является их высокая доля нецентросимметричных кристаллических упаковок. Согласно обобщённым статистическим данным, доля нецентросимметричных структур среди известных боратов достигает почти 35%, что существенно превышает аналогичный показатель для неборатных соединений (примерно 15%). Эта особенность делает боратные материалы особенно привлекательными для применения в НЛО-системах, где отсутствие центра симметрии является обязательным условием. На рисунке 1.4 представлено распределение боратных структур по типам симметрии.

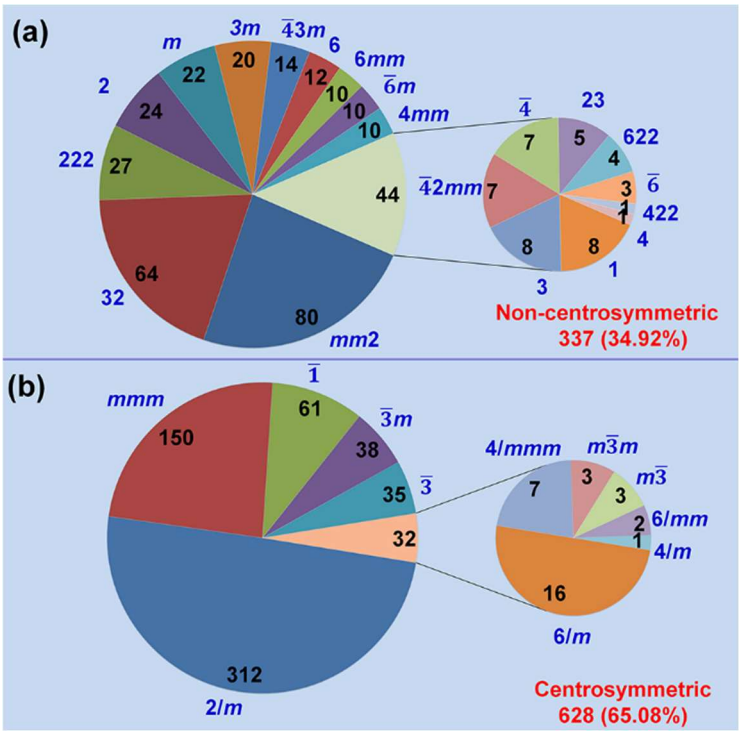


Рисунок 1.4 – Распределение известных безводных боратов по симметрии кристаллических структур: нецентросимметричные (a) и центросимметричные (b) (Рисунок воспроизведён из [13] с разрешения Американского химического общества)

Кроме того, в рамках работы [13] впервые на уровне классификационного анализа была акцентирована роль гибридизации атома бора. Благодаря способности атома B образовывать связи в гибридных состояниях (sp, sp^2 и sp^3), формируются различные типы B-O и B-F фрагментов, от линейных $[BO_2]$ до тетраэдрических $[BO_{4-x}F_x]$ (x = 1-4) (рисунок 1.5). На основе обобщения данных кристаллографической базы ICSD был выделен набор из семи устойчивых структурных единиц: $[BO_2]$, $[BO_3]$, $[BO_4]$, $[BO_3F]$, $[BO_2F_2]$, $[BOF_3]$, $[BF_4]$. Эта типология, впервые охватывающая широкий спектр B-F-содержащих соединений, позволяет глубже рассматривать взаимосвязь между координацией, электронными свойствами и потенциальной функциональностью боратов в качестве оптических материалов.

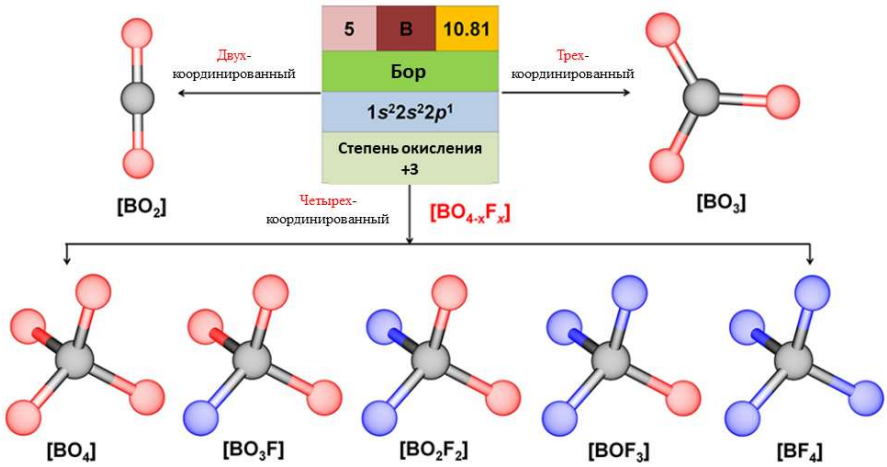


Рисунок 1.5 – Семь доступных базовых элементов B – O/F в боратах обозначаются следующим образом: черный цвет указывает на атомы B, красный – на атомы O, а синий – на атомы F (Рисунок воспроизведён из [13] с разрешения Американского химического общества)

Новизна классификации, предложенной в работе [13], заключается также в систематическом учёте размерности анионной подсистемы – от изолированных групп (0D) до трёхмерных каркасов (3D) (рисунок 1.6).

1.2 Методы синтеза боратов

1.2.1 Твердофазный синтез

Метод основывается на диффузионном смешивании прекурсоров при высокой температуре без плавления компонентов. Твердофазный метод является эффективным для синтеза неорганических соединений, однако требует длительного времени реакции и проведения в восстановительной среде – например, при необходимости контроля степени окисления редкоземельных ионов (рисунок 1.7).

Температура синтеза определяется химической реакционноспособностью материалов: для алюминатов и нитратов требуются температуры свыше 1500°C [14–16], в то время как фосфаты можно синтезировать примерно при 1000°C [17–19]. Кроме того, большинство люминофоров на основе алюминатов, фосфатов и силикатов требуют спекания в восстановительной атмосфере,

чтобы избежать разложения или окисления (например, восстановить Eu^{3+} до Eu^{2+} или сохранить Ce^{3+}) [20–23].

Несмотря на привлекательность твердофазной реакции, её применение ограничивается необходимостью длительного спекания для достижения фазовой однородности, которое не всегда может быть реализовано. Как правило, высокий квантовый выход люминесценции связан с высокой кристалличностью фазы, таким образом, спекание проводят зачастую при высоких температурах, вблизи температуры плавления.

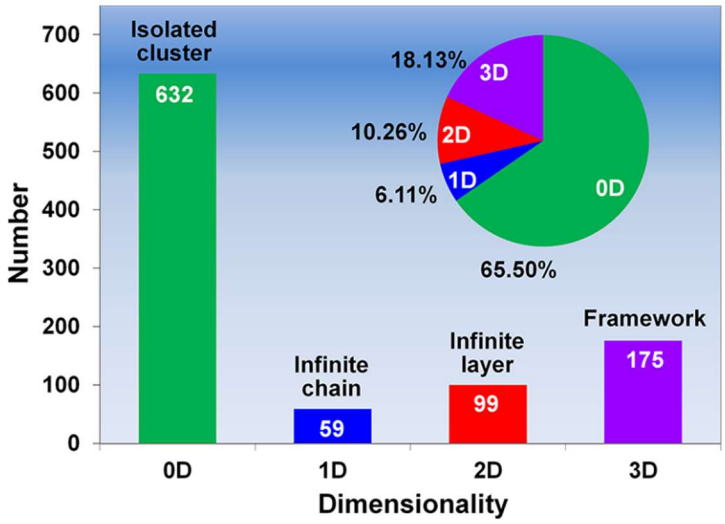


Рисунок 1.6 – Распределение боратов в зависимости от размерности анионной структуры на основе B–O/F связей (вставка: доли в процентах) (Рисунок воспроизведён из [13] с разрешения Американского химического общества)

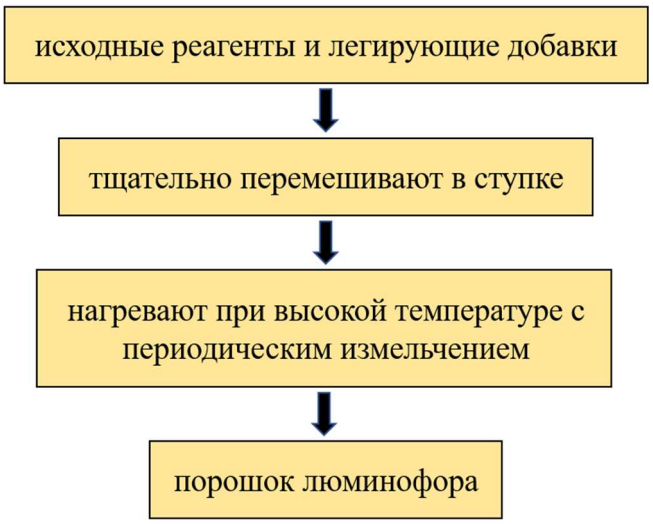


Рисунок 1.7 – Обобщённая блок-схема твердофазного синтеза люминесцентных боратов системы R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3

1.2.2 Раствор-расплавный рост кристаллов

Раствор-расплавный рост кристаллов (или рост из расплава с использованием флюса) является одним из наиболее эффективных методов получения боратных соединений, в том числе легированных редкоземельными

ионами. Метод основан на растворении твёрдого вещества в флюсе при высокой температуре и последующем осаждении вещества из пересыщенного раствора-расплава при контролируемом охлаждении. Основное назначение флюса заключается в снижении температуры плавления системы и предотвращении разложения целевого соединения [24–29].

В зависимости от способа инициирования кристаллизации различают два основных подхода: спонтанная кристаллизация и рост на затравке (top-seeded solution growth, TSSG). Первый применяется преимущественно для первичного получения соединения и отбора отдельных кристаллов для структурного анализа, второй – для выращивания объемных монокристаллов, пригодных для спектроскопических и прикладных исследований.

1.2.2.1 Спонтанная кристаллизация

Спонтанная кристаллизация реализуется при медленном охлаждении пересыщенного раствора, в котором кристаллы формируются без внешней затравки. Зародыши возникают самопроизвольно на стенках тигля, на поверхности расплава или на введённых инертных элементах (например, платиновой проволоке с петлёй). Такой метод является простым в реализации и не требует специального оборудования [30–33].

К основным преимуществам спонтанной кристаллизации относятся:

- возможность получения первых кристаллов неизвестного соединения без необходимости наличия предварительной затравки;
- минимальные технологические затраты.

Ограничением метода является отсутствие контроля над направлением и ориентацией роста, а также ограниченный размер кристаллов, который редко превышает доли миллиметра. Также возможны срастания нескольких зародышей, приводящие к поликристаллическим.

Метод получил широкое распространение при исследовании боратов с участием щелочных, щёлочноземельных и редкоземельных элементов. Например, спонтанная кристаллизация из флюса на основе KF и B_2O_3 была успешно применена при выращивании кристаллов $KSrR(BO_3)_2$ (R = Y, Tb, Yb) [24].

1.2.2.2 Метод роста с использованием затравки

Метод TSSG (Top-Seeded Solution Growth) представляет собой управляемый процесс кристаллизации, при котором заранее подготовленная монокристаллическая затравка контактирует с пересыщенным расплавом и служит единственным центром роста. Это позволяет избежать спонтанного зарождения новых кристаллов и обеспечивает направленный рост монокристалла [34–37].

Преимуществами TSSG являются:

- получение монокристаллов с заданной кристаллографической ориентацией;
- масштабируемость процесса (возможность выращивания кристаллов размером в несколько сантиметров и более);
- высокая степень оптической однородности кристаллов;

- возможность контролируемого введения легирующих ионов.

Ограничения метода связаны с его необходимостью наличия затравки и длительностью процесса.

Метод успешно применяется для выращивания боратов с редкоземельными элементами, обладающих потенциалом в области люминесцентных и нелинейно-оптических материалов. Так, кристаллы $KSrY_{1-x}Er_x(BO_3)_2$ были получены методом TSSG из флюса KF, при этом была достигнута высокая прозрачность центральной зоны кристаллов размером до 3 × 3 × 3 мм^3, что позволило провести спектроскопические исследования и уточнение фазовых переходов [38].

1.2.3 Метод соосаждения

Этот метод представляет собой эффективный способ получения люминофоров, обеспечивающий гомогенное распределение активаторов в растворе и, как следствие, их равномерное внедрение в кристаллическую решётку при последующей термической обработке. К его основным преимуществам относятся низкая температура первой стадии, простота оборудования и высокая энергетическая эффективность, что делает данный подход особенно перспективным для получения люминофоров с высокой светоотдачей [39–43].

Тем не менее, различие в скоростях осаждения компонентов может привести к фазовой неоднородности и формированию примесей, а остаточные соли и продукты гидролиза – к снижению люминесцентных характеристик. Это требует жёсткого контроля pH, температуры, концентраций реагентов – а также обязательных стадий промывания, сушки и прокаливания осадка для удаления примесей и получения чистой фазы.

Метод активно применяется при синтезе боратных люминофоров, легированных ионами редкоземельных элементов, включая как простые, так и многокомпонентные системы (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Различные люминофоры на основе боратов, синтезированные методом соосаждения

№	Люминофор	Размер/диапазон частиц	Морфология	Необходимая температура для второго этапа синтеза	Ссылка
1	α-$Zn(BO_2)_2$: Eu^{3+}	530-850 нм	монодисперсные наночастицы	800°C	[39]
2	YBO_3: Eu^{3+}	20-40 нм	сферические частицы	800°C	[40]
3	$(Y,Gd)BO_3$: Eu^{3+}	не сообщалось	не сообщалось	950°C	[41]
4	YBO_3: Eu^{3+}	250-400 нм	не сообщалось	900°C	[42]
5	Y_2O_3: Eu^{3+}	30-125 нм	сферические частицы	800°C	[43]
6	YBO_3: Sm^{3+}	96-102 нм	сферические частицы	1200°C	[44]
7	CaB_4O_7: Mn	9 нм	сферические частицы	80°C	[45]
8	$NaBaPO_4$: Gd^{3+}	не сообщалось	не сообщалось	800°C	[46]

1.2.4 Золь-гель метод

Золь-гель метод представляет собой один из классических подходов к мокрому химическому синтезу оксидных материалов, основанный на гидролизе и поликонденсации прекурсоров в растворе с последующим образованием коллоидного геля. Благодаря высокой подвижности компонентов в жидкой фазе и взаимодействию с органическими агентами (например, лимонной кислотой, этиленгликолем или поливиниловым спиртом), обеспечивается высокая степень химической однородности.

Одним из ключевых преимуществ метода является возможность получения материалов с заданной морфологией и размером частиц при относительно низких температурах, что облегчает введение легирующих ионов и позволяет синтезировать фазы, нестабильные при более высоких температурах. Преобразование геля в оксидный продукт, как правило, осуществляется при 400-800°C, однако для повышения кристалличности может использоваться прокалка до 1200-1500°C. Использование жидких или летучих алкоксидов – соединений металлов с органическими алкоксигруппами – позволяет повысить чистоту конечных оксидных продуктов за счёт их высокой реакционной способности и летучести.

К ограничениям метода относятся сложности при сушке геля, необходимость использования высокочистых реагентов, а также высокая чувствительность к параметрам среды (pH, концентрация, температура), что требует тщательного контроля условий проведения эксперимента.

В таблице 1.3 обобщены литературные данные, подтверждающие эффективность золь-гель метода при получении боратных люминофоров. Среди публикаций, относящихся к системе, рассматриваемой в данной диссертации, имеется работа, посвящённая синтезу нанолюминофора $NaBaY_{0,7}Eu_{0,3}(BO_3)_2$ золь-гель методом [47].

Таблица 1.3 – Различные люминофоры на основе бората, синтезированные золь-гель методом

№	Люминофор	Размер/диапазон частиц	Морфология	Необходимая температура синтеза	Ссылка
1	$REAl_3(BO_3)_4$: Eu^{3+}/Tb^{3+} (RE = Y, Gd)	230-300 нм	агломерированные частицы	950°C	[48]
2	$Sr_3RE_2(BO_3)_4$: Tb^{3+}	40 нм	агломерированные частицы	900°C	[49]
3	$Sr_3Y_2(BO_3)_4$: Eu^{3+}	100-300 нм	агломерированные частицы	900°C	[50]
4	$Gd_{0,9}Eu_{0,1}BO_3$	150-250 нм	поверхности с высокой степенью огранки и гладкостью	1200°C	[51]
5	RE_3BO_6: Eu^{3+}/Tb^{3+} (RE = Y, Gd)	200 нм	вспененная форма материала	1000°C	[52]
6	$MBaY_{1-x}Eu_x(BO_3)_2$ (M = Na, K)	50 нм	шарообразные частицы	850°C	[47]

1.3 Люминесцентные свойства боратов

1.3.1 Общие сведения о люминесценции

Люминесценция представляет собой процесс испускания света веществом в результате его возбуждения внешним источником энергии, например, ультрафиолетовым излучением (фотолюминесценция), электронным пучком (катодолюминесценция) и другие. В отличие от теплового свечения, возникающего при высоких температурах, люминесценция происходит за счёт переходов между квантово-ограниченными энергетическими уровнями без значительного нагрева материала [53]. В таблице 1.4 приведены примеры различных приложений люминесценции, что позволяет лучше понять, как эти материалы используются на практике [54].

Таблица 1.4 – Классификация люминесценции по источнику возбуждения и областям применения [54]

Тип люминесценции	Источник возбуждения	Область применения
Фотолюминесценция	Фотоны	Флуоресцентные лампы, фотолюминесцентный жидкокристаллический дисплей, плазменные дисплеи, лазеры, краски
Электролюминесценция	Электрическое поле	Светодиоды, экранные дисплеи на основе электролюминесценции, лазеры на диодах
Радиолюминесценция	Ионизирующие излучения, такие как рентгеновские лучи или гамма-лучи	Рентгеновская визуализация, сцинтилляторы, дозиметрия
Оптически стимулированная люминесценция	Видимые фотоны	Рентгенография, дозиметрия
Лиолюминесценция	Химическая реакция	Детекторы, аналитические приборы, лиолюминесцентная дозиметрия
Хемилюминесценция	Химическая реакция	Аналитическая химия
Биолюминесценция	Биохимическая реакция	Аналитическая химия
Триболюминесценция	Механическая энергия	Машиностроение, энергетика, биологический мониторинг, датчики.
Сонолюминесценция	Ультразвук	Оценка экстремальных температур, возникающих в пузырьках во время взрыва

Твердые люминесцентные материалы, известные как люминофоры, состоят, из двух основных компонентов: кристаллической решётки-матрицы и

активатора – центра, способного поглощать энергию и эффективно преобразовывать её в светоизлучение [55]. В качестве активаторов часто выступают ионы переходных металлов 3d-группы или редкоземельных элементов 4f-группы. Процесс люминесценции включает последовательные стадии поглощения энергии активатором, его релаксации с минимальными тепловыми потерями и последующего испускания фотона при возвращении системы в основное энергетическое состояние.

Одним из важнейших показателей качества люминесцентных материалов является их световая эффективность, рассчитываемая как отношение испускаемой энергии к поглощённой. Минимизация тепловых потерь при релаксации и эффективное использование энергии возбуждения становятся решающими факторами при проектировании новых люминофоров. Особую роль в этом процессе играют кристаллохимические свойства решётки, такие как симметрия координационной среды активатора и наличие дефектов, способных инициировать безызлучательные процессы [56].

Широкий спектр применений люминесцентных материалов охватывает как повседневные технологии, например, источники белого света на основе светодиодов, так и специализированные области, включая лазерные системы, биомедицинскую диагностику и устройства хранения информации. Актуальность получения новых люминофоров обусловлена стремлением к повышению энергоэффективности, расширению цветовой гаммы, увеличению срока службы и обеспечению экологической безопасности применяемых материалов [57–62].

В современных условиях предъявляются следующие основные требования к люминесцентным материалам:

- высокая квантовая эффективность люминесценции, особенно при возбуждении в области ближнего ультрафиолета или синего света;
- устойчивость к термическому, фотохимическому и механическому воздействию в течение длительного времени эксплуатации;
- возможность точной настройки спектра излучения за счёт выбора типа активатора и контроля локальной структуры кристаллической решётки;
- экологическая безопасность, включая снижение содержания токсичных веществ;
- совместимость с промышленными методами синтеза и нанесения покрытий.

Одним из ключевых направлений развития технологий в освещении в последние десятилетия стало создание белых светодиодов (wLEDs), которые постепенно вытеснили традиционные источники света, такие как лампы накаливания и люминесцентные газоразрядные лампы. Это обусловлено их очевидными преимуществами, включающими высокую энергоэффективность, длительный срок службы и экологическую безопасность. В то же время стремление к повышению качества освещения поставило перед исследователями ряд задач, связанных с совершенствованием самих люминофоров.

На сегодняшний день основная часть коммерчески доступных белых светодиодов основана на технологии преобразования света (pc-WLEDs), где синее излучение полупроводникового чипа InGaN (обычно с максимумом около 460 нм) частично конвертируется в жёлтое с помощью люминофора $Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+} (YAG: Ce^{3+}). Однако такая комбинация обладает определёнными недостатками. Основными проблемами являются высокая коррелированная цветовая температура (CCT > 4500-7700K) и низкий индекс цветопередачи (CRI < 75-80), что обусловлено нехваткой красной составляющей в спектре излучения. Это ограничивает возможности применения таких источников в областях, где требуется естественная цветопередача, например, в жилых помещениях и в области художественного освещения [63].

Альтернативные подходы предусматривают использование источников ультрафиолетового или ближнего ультрафиолетового диапазона (n-UV, 350-410 нм) в сочетании с трёхцветными люминофорами (красными, зелёными и синими). Несмотря на потенциальные преимущества в плане расширения спектрального диапазона и повышения цветопередачи, данные решения также имеют ряд ограничений. Среди них – низкая эффективность преобразования, проблемы с согласованностью деградации различных компонентов и сложности в управлении стабильностью цветовых характеристик [59,64].

1.3.2 РЗЭ в качестве активаторов для люминесцентных материалов

Особенностью ионов лантаноидов является экранирование 4f-электронов заполненными 5s и 5p оболочками, в результате чего их энергетические уровни слабо зависят от воздействия кристаллического поля [65], что может обуславливать специфические оптические свойства. Реализация внутренних 4f переходов обеспечивает стабильность положения полос излучения, что особенно ценно для создания люминофоров с заданными цветовыми характеристиками. В то же время каждый из ионов редкоземельных элементов обладает уникальным набором энергетических уровней и демонстрирует характерную для него спектральную область свечения.

Редкоземельные ионы, как активаторы люминофоров, находят широкое применение в различных областях. Они востребованы в трёхцветных люминесцентных лампах (La, Y, Ce, Tb, Eu), медицинской технике (Lu, Gd, Ce), телевизионной технике (Y, Ce, Tb, Eu), светоаккумулирующих покрытиях, устройствах аварийной сигнализации, в источниках белого света на основе светодиодов, а также в сельскохозяйственных и других прикладных сферах [66].

Особенно важным остаётся вопрос создания эффективных красных люминофоров. Ранее применявшиеся соединения, такие как Eu^{3+}-допированные сульфиды или оксисульфиды (например, SrY_2S_4: Eu^{3+}, Y_2O_2S: Eu^{3+}), а также фториды, демонстрировали либо низкую химическую стабильность, либо сложности в синтезе, что препятствовало их массовому внедрению. Хотя ионы Eu^{3+} активно исследуются в качестве красных активаторов, их наиболее интенсивное возбуждение обычно приходится на ультрафиолетовую область, что ограничивает совместимость с ближним УФ-диапазоном и синими светодиодами. Дополнительным ограничением является слабая интенсивность

f-f переходов в ближнем УФ-диапазоне, связанная с их запрещённым характером. Однако известен способ повышения вероятности таких переходов путём введения Eu^{3+} в кристаллические матрицы с отсутствием центра инверсии, что может способствовать усилению возбуждения в нужной области спектра [67–71].

Европий может находиться в двух окислительных состояниях – Eu^{3+} и Eu^{2+}, что обусловливает разнообразие их люминесцентных характеристик. Eu^{3+} традиционно отвечает за узкополосное красное излучение, чувствительное к симметрии окружающей кристаллической среды. В свою очередь, Eu^{2+} демонстрирует широкополосную эмиссию (переход $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$), расположенную в синей, зелёной или красной областях в зависимости от кристаллического поля [72].

Церий играет важную роль в создании люминофоров для твердотельного освещения благодаря способности формировать интенсивное и широкополосное излучение в видимой области спектра. Особенно примечательны соединения на его основе, демонстрирующие высокую квантовую эффективность фотолюминесценции, такие как YAG: Ce^{3+} и некоторые более современные материалы, в которых достигаются показатели PLQY, близкие к 100% [73–75]. Тем не менее, достижение стабильных и воспроизводимых оптических характеристик в таких системах остаётся серьёзной задачей. На их свойства оказывает влияние целый ряд факторов, включая концентрацию легирующих элементов, их распределение в матрице, условия синтеза и размеры частиц. Особое значение приобретает валентное состояние активаторов. В случае церия наличие двух возможных форм – Ce^{3+} (люминесцентной) и Ce^{4+} (нелюминесцентной) – требует особого подхода к синтезу материалов. Как правило, для стабилизации Ce^{3+} в процессе синтеза используют восстановительные атмосферы. Однако, как показывают исследования, даже при таких условиях полное восстановление не всегда достигается [76–80].

Анализ, выполненный методами диффузного отражения и XANES в работе [81], позволил установить, что на начальных этапах восстановления рост доли Ce^{3+} приводит к значительному усилению люминесценции. Однако при достижении определённого предела интенсивность свечения начинает снижаться, несмотря на дальнейшее увеличение содержания Ce^{3+}. Данный эффект был объяснён возникновением концентрационного тушения, связанного с усилением вероятности некогерентной релаксации в результате локальных искажений кристаллической решётки. Он возникает тогда, когда расстояние между ионами активатора становится настолько малым, что возрастает вероятность их энергетического взаимодействия. В результате часть возбуждённой энергии не реализуется в виде фотонного излучения, а передаётся на соседние ионы или дефекты решётки, что приводит к её безызлучательной релаксации. Дополнительно было установлено, что в структуре $CaSc_2O_4$ ионы Ce^{3+} и Ce^{4+} занимают различные позиции, замещая соответственно Ca^{2+} и Sc^{3+}. Это приводит к формированию системы с гомогенным распределением ионов разной валентности, что существенно

влияет на оптические характеристики материала.

В свою очередь, для получения качественного зелёного свечения особый интерес вызывают люминофоры на основе Tb^{3+}, демонстрирующие узкополосную эмиссию, что выгодно для повышения цветопередачи [82–87]. На этой основе были изучены свойства новых материалов $K_4SrSi_3O_9$, легированных Tb^{3+}. Выбор в пользу данного соединения обусловлен тем, что Tb^{3+} способен замещать Sr^{2+} в кристаллической решётке благодаря близким радиусам ионов, при этом для сохранения заряда в решётке дополнительно вводился K^+. XANES-спектроскопия подтвердила, что Tb^{3+} в образцах представлен преимущественно в трёхвалентной форме, что является оптимальным для возбуждения и свечения. Оптические измерения выявили наличие как f-f, так и f-d переходов. Последние играют ключевую роль в процессе возбуждения, особенно в ближнем УФ-диапазоне. Основное свечение связано с переходами между уровнями $^5D_4$ и ^7F_J, среди которых преобладает линия, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, отвечающая за зелёное свечение. При этом обнаружено, что с увеличением концентрации Tb^{3+} интенсивность свечения с уровня $^5D_3$ падает, тогда как эмиссия с $^5D_4$ возрастает. Такой эффект объясняется реализацией перекрёстной релаксации (cross relaxation, CR), приводящей к частичному перераспределению электронов в пользу уровней $^5D_4$. Особое внимание уделено термической стабильности материалов. Показано, что при нагревании до 500К интенсивность свечения остаётся на уровне около 76% от исходного значения, что подтверждает высокую устойчивость материала к термической деградации.

Особое место в области разработки новых люминесцентных материалов занимает иттербий (Yb^{3+}), который широко применяется в качестве сенсибилизатора в апконверсионных люминофорах. Благодаря выраженной способности эффективно поглощать инфракрасное излучение вблизи 980 нм, этот ион выступает в роли ключевого посредника, обеспечивающего передачу энергии к другим редкоземельным активаторам (Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}). Это позволяет реализовать процесс последовательного возбуждения и достичь генерации фотонов с более высокой энергией в видимой области спектра. Таким образом, Yb^{3+}-содержащие люминофоры активно исследуются для решения задач не только в области общего освещения, но и в специализированных сферах, таких как оптическое датирование, биомедицина и фотокатализ [88]. Апконверсионные свойства $CsNa_2Ln_2(BO_3)(PO_4)_2$ (Ln = Ho, Er, Tm, Yb) подтверждают возможность эффективного возбуждения в ИК-области и получения зелёного и красного свечения за счёт энергии, передаваемой от Yb^{3+} к Er^{3+}.

Подобный механизм реализации апконверсии был выявлен и в молибдатных системах $Gd_{0,5}Na_{0,5}MoO_4$, легированных Ho^{3+}/Yb^{3+}. Здесь Yb^{3+} также выступает сенсибилизатором, обеспечивая интенсивные зелёные и красные переходы Ho^{3+}. При этом варьирование температуры прокаливания позволяет управлять кристалличностью и симметрией решётки, что прямо отражается на эффективности люминесценции [89].

1.3.3 Люминесценция боратов

Бораты привлекают внимание исследователей как перспективные матрицы для создания люминесцентных материалов. Это связано с их высокой термической и химической стабильностью, прозрачностью в ультрафиолетовой области, включая вакуумный УФ. Такая совокупность свойств делает бораты особенно актуальными при разработке материалов для современных источников света, включая плазменные панели (PDP) и светодиоды (LED). Простые допированные бораты, такие как YBO_3: Sm^{3+} [90], обладают важным преимуществом – возможностью возбуждения в ближнем ультрафиолете (например, 406 нм), что позволяет использовать их в комбинации с доступными источниками возбуждения. При этом излучение связано с разрешёнными f-f переходами самария, формируя спектр в области оранжево-жёлтого цвета. Дополнительным достоинством является формирование сферических частиц с относительно малыми размерами (около 100-200 нм), что положительно сказывается на равномерности светораспределения. Однако уже на начальном этапе изучения подобных систем было установлено, что интенсивность излучения (например, YBO_3: Sm^{3+}) недостаточна для практического применения в белых светодиодах. Это обусловлено как неэффективным переносом энергии в кристаллической решетке, так и ограничениями, связанными с концентрационным тушением.

Работа [40] посвящена синтезу и исследованию люминесцентных свойств нанодисперсного бороата YBO_3, активированного ионами Eu^{3+}. Синтез наночастиц YBO_3: Eu^{3+} был осуществлён методом соосаждения, что позволило получить порошки с размером частиц порядка 20-40 нм после термообработки при 800°C. Структурный анализ показал формирование гексагональной фазы YBO_3: Eu^{3+}, при этом ширина рефлексов свидетельствовала о нанокристалличности материала и низкой степени кристалличности. Тем же подтверждаются и результаты ТЕМ, продемонстрировавшие образование сферических частиц с частичной агрегацией. Низкая степень кристалличности в данном случае сыграла ключевую роль в изменении оптических свойств. Фотолюминесцентные исследования выявили характерные для Eu^{3+} полосы излучения, соответствующие переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (оранжевое свечение) и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (красное свечение). В отличие от материалов, полученных в виде крупных кристаллов с высокой степенью упорядоченности. Сравнительный анализ с данными по YBO_3: Eu^{3+}, полученными методами гидротермального [91] и золь-гель синтеза [92], показал, что именно соосаждение с последующим получением наночастиц обеспечивает наибольшее улучшение цветовой чистоты. Координаты цветности (x = 0,655; y = 0,345), рассчитанные для образца, соответствуют требованиям к красным компонентам для дисплейных технологий. Тем не менее, несмотря на повышение цветовой чистоты, наночастицы продемонстрировали более низкую интегральную интенсивность излучения по сравнению с крупнокристаллическими образцами [93]. Это связано с увеличением доли безызлучательных процессов релаксации, что обусловлено пониженной кристалличностью и большим числом дефектов в наноструктурированном материале.

Исследования люминесцентных свойств системы $Ba_3Gd(BO_3)_3$: Ce^{3+} [94] демонстрируют наглядный пример подобного поведения. При низких концентрациях ионы Ce^{3+} преимущественно занимают более объёмные координационные позиции в кристаллической решётке (Gd(1)), что обеспечивает эффективное излучение с характерным временем жизни возбуждённого состояния. Однако по мере увеличения содержания активатора начинается заселение координационных позиций с меньшим объёмом (Gd(2)), где межионные расстояния сокращаются. Это изменение приводит не только к увеличению кристаллических искажений, но и к формированию условий для межионного переноса энергии. Возбуждённые состояния Ce^{3+} становятся чувствительны к наличию соседних ионов, что способствует возникновению некогерентных процессов передачи энергии, в том числе на так называемые центры тушения. Такая динамика отражается в изменении спектральных характеристик. В частности, наблюдается снижение интенсивности люминесценции, увеличение доли широких полос в эмиссионном спектре и сокращение времени жизни возбуждённого состояния. Всё это указывает на то, что плотное расположение ионов Ce^{3+} в кристаллической решётке действительно создаёт условия для тушения люминесценции за счёт межионного взаимодействия.

В работе [95] было показано, что в борсодержащих соединениях содержание редкоземельных активаторов существенно влияет на эффективность люминесценции. В случае стехиометрического состава $EuBO_3$ или $TbBO_3$, активаторы занимают все доступные позиции в кристаллической решётке, что приводит к их плотному размещению и развитию процессов концентрационного тушения. Напротив, в разбавленных составах редкоземельные ионы значительно удалены друг от друга, что обеспечивает высокую интенсивность люминесценции за счёт минимизации межионных взаимодействий. Однако такие материалы характеризуются меньшей степенью кристалличности, а спектры излучения характеризуются более широкими полосами. В соединениях типа $EuBO_3$ и $TbBO_3$ структура целиком сформирована из ионов редкоземельных элементов, которые занимают все катионные позиции в кристаллической решётке. Это обуславливает высокую стоимость таких материалов, поскольку редкоземельные элементы относятся к дорогостоящим компонентам. Введение столь большого количества активатора оказывается нерациональным с технологической и экономической точек зрения, особенно с учётом того, что избыточная концентрация ионов приводит к снижению эффективности люминесценции за счёт развития концентрационного тушения.

1.4 Люминесцентные материалы в системе $R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3$

Система $R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3$ охватывает широкий класс боратных соединений, в которых щёлочные (M), щёлочноземельные (Me) и редкоземельные (R) элементы участвуют в формировании разнообразных кристаллических структур. Одним из направлений исследования боратных соединений системы $R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3$ является анализ влияния

кристаллохимических особенностей на люминесцентные свойства активаторов. В частности, в соединениях типа $LiCaRE_5(BO_3)_6$ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) показано, что уменьшение радиуса редкоземельного иона приводит к последовательному сжатию кристаллической структуры и усилению искажений координационного окружения активных центров. Это, в свою очередь, отражается на спектральных свойствах, в частности на соотношении интенсивностей переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ у ионов Eu^{3+} [96]. Более выраженные искажения симметрии локальной среды способствуют увеличению относительной интенсивности электрически дипольного перехода, что указывает на рост асимметрии в кристаллической решётке.

К числу боратных соединений системы R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 с высокой концентрацией редкоземельных ионов относится $LiSrTb_2(BO_3)_3$ [97], характеризующийся тригональной кристаллической структурой и пространственной группой $P\bar{3}m1$. Его структура построена на слоистом расположении TbO_8-полиэдров, соединённых треугольными BO_3^{3-}-группами. Исследование аналогов, полученных путём замещения Tb^{3+} на другие ионы лантанидов, подтвердило закономерности лантаноидного сжатия. Фотолюминесцентные свойства материала определяются переходами $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в ионах Tb^{3+}, а диапазон инфракрасной прозрачности 500-1500 нм открывает перспективы его применения в оптических устройствах.

Среди боратных соединений системы R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 выделяются $LiSr_4La_3(BO_3)_6$ и $NaSr_4La_3(BO_3)_6$, кристаллизующиеся в ромбоэдрической сингонии с пространственной группой *R*-3 [98]. Их структура построена на основе чередующихся слоёв BO_3-групп и металлополиэдров с образованием туннелей вдоль оси c, в которых располагаются щёлочные и щёлочноземельные ионы. Оптические характеристики, включая широкую зону прозрачности и низкий уровень поглощения в ультрафиолетовой области, позволяют рассматривать данные соединения как перспективные матрицы для создания лазерных и материалы, обладающие эффективным Раман-рассеянием.

Кристаллы состава $K_6ACaSc_2(B_5O_{10})_3$ (A = Li, Na, $Li_{0,7}Na_{0,3}$), относящиеся к пространственной группе *R*32, построены на основе трёхмерного анионного каркаса $[Sc_2(B_5O_{10})_3]^{9-}$, в котором группы ScO_6 чередуются с пентаборатными группами B_5O_{10} [99]. Соединения характеризуются высокой термической стабильностью (до ~900°C), коротким краем пропускания в области <200 нм и умеренной эффективностью генерации второй гармоники (~0,4×KDP). Теоретический анализ показал, что основной вклад в нелинейно-оптические свойства вносят группы BO_3 и ScO_6, тогда как участие BO_4-тетраэдров и катионов является минимальным. Наличие изолированных BO_3-групп, высокая степень упорядоченности структуры и широкая зона прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне определяют перспективность этих соединений в качестве нелинейно-оптических материалов.

В числе изученных боратных материалов системы R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 находятся соединения $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ (R = Nd, Yb), кристаллизующиеся в тригональной сингонии с пространственной группой *R*32 [100]. Их структура включает цепочки R-Ca-R-K ориентированные вдоль винтовой оси третьего

порядка и соединённые трёхмерной сеткой из групп B_5O_{10}, состоящих из четырёх треугольных BO_3- и одной тетраэдрической BO_4-групп. Синтез соединений был осуществлён методом твёрдофазной реакции с последующим ростом кристаллов из раствора-расплава в системе K_2O-B_2O_3-CaF_2. Измеренные спектры поглощения демонстрируют характерные переходы Nd^{3+} и Yb^{3+}, а люминесцентные свойства образцов указывают на возможность их использования в лазерах с квазитрёх- и квази-четырёхуровневыми схемами. Также была зарегистрирована генерация второй гармоники, однако её эффективность оказалась ниже, чем у кристаллов KDP и ранее изученного соединения $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ [101], принадлежащего к тому же структурному типу. Структурная стабильность, широкая оптическая прозрачность и выявленные люминесцентные свойства делают данные соединения перспективными для оптоэлектронных применений.

Боратные соединения системы R_2O_3 – MeO – M_2O – B_2O_3 охватывают широкий диапазон химических формул и кристаллических структур. Особый интерес представляют соединения состава $MMeR(BO_3)_2$, характеризующиеся структурой, основанной на изолированных группах $(BO_3)^{3-}$. Сохранение упорядоченной и стабильной кристаллической структуры, а также фазовой чистоты достигается при строго контролируемом содержании редкоземельных ионов-активаторов. Особенностью данных соединений является наличие в структуре разбавляющих катионов – щелочных (M^+) и щёлочноземельных (Me^{2+}) металлов, которые заполняют часть катионной подрешётки, тем самым увеличивая расстояние между ионами редкоземельных элементов.

1.5 $MMeR(BO_3)_2$: особенности структуры и оптических свойств

1.5.1 Структурное-фазовые особенности $MMeR(BO_3)_2$

В рамках изучения возможности получения сложных боросодержащих соединений на основе скандия и иттрия в системах типа M_2O_3-BaO-Na_2O-B_2O_3 (где M = Sc, Y), были проведены эксперименты по спонтанной кристаллизации в расплавах с использованием эвтектической смеси на основе BaB_2O_4 и $NaBO_2$. Первоначальной задачей исследований, представленных в работе [26], являлся рост известных фаз MBO_3 (в частности $ScBO_3$ и YBO_3). Однако в результате взаимодействия компонентов раствора с исходными оксидами были получены новые соединения – $BaNaSc(BO_3)_2$ и $BaNaY(BO_3)_2$. Это открытие сопровождалось детальным рентгеноструктурным исследованием, подтвердившим слоистую природу новых соединений и их принадлежность к пространственной группе $R\bar{3}$.

Позднее соединение $ScBaNa(BO_3)_2$ было вновь получено в ходе изучения растворимости $ScBO_3$ в эвтектической системе BaB_2O_4-$NaBO_2$. Хотя синтез $ScBO_3$ в условиях плавления в присутствии Ba^{2+} и Na^+ не был успешен, наблюдение образования новой борной структуры позволило авторам сделать вывод о склонности системы к образованию тройных боросодержащих соединений. Далее, в последующих исследованиях этого же авторского коллектива, внимание было сосредоточено уже на целенаправленном синтезе и исследовании физических свойств $ScBaNa(BO_3)_2$. Было установлено, что

применение предварительной механохимической активации позволило существенно снизить температуру получения соединения до 700°C, а также сократить длительность процесса с нескольких суток до двух часов. Помимо этого, были охарактеризованы температурные характеристики кристаллов, включая температуру плавления (~1190°C) и коэффициенты теплового расширения [28,102].

Термическое поведение соединений $BaNaMe(BO_3)_2$ (Me = Sc, Y) было изучено методами высокотемпературной XRD и термического анализа [103]. Установлено, что при нагревании материал претерпевает полиморфный переход: модификация, характеризующаяся упорядоченными позициями ионов Ba^{2+} и Na^{+} в решётке переходит в разупорядоченное состояние, при котором оба катиона совместно занимают одну и ту же позицию. Этот переход сопровождается уменьшением параметра *c* вдвое и исчезновением дифракционных отражений с нечётными индексами l, что свидетельствует о потере упорядочения вдоль этой оси. Температуры начала перехода составляют ~775°C для Sc и ~375°C для Y. Полученные твердые растворы $(Ba,Na)Me(BO_3)_2$ (где Me = Sc, Y) сохраняются в ограниченном температурном интервале, после чего разлагаются с образованием оксидов Me_2O_3.

Интерес к возможностям варьирования катионного состава в боратных структурах $MMeR(BO_3)_2$ послужил отправной точкой и для получения соединений с участием других щелочных металлов. В работе [104] было описано соединение $KBaY(BO_3)_2$, что позволило реализовать принципиально иной тип упаковки. Полученный борат кристаллизуется в пространственной группе R-3m и отличается более высокой симметрией по сравнению с $NaBaY(BO_3)_2$, в частности за счёт статистического распределения катионов K^{+} и Ba^{2+} по одной позиции. Такая перестройка сопровождается упрощением структуры: в отличие от подслойных фаз типа $NaBaY(BO_3)_2$, где ионы Ba^{2+} и Na^{+} занимают раздельные узлы, в $KBaY(BO_3)_2$ наблюдается разупорядочение по щелочно-щелочноземельной подрешётке. Несмотря на отличия в симметрии и координации, соединение сохраняет общий мотив изолированных BO_3-групп, чередующихся с катионными слоями.

В рамках дальнейшего изучения соединений состава $NaBaR(BO_3)_2$, были предприняты попытки синтеза аналогов для элементов La, Nd, Gd и Yb [25]. Исходной гипотезой послужила изоструктурность ранее полученных соединений $NaBaSc(BO_3)_2$ и $NaBaY(BO_3)_2$, обладающих слоистой структурой с изолированными BO3-группами и пространственной группой $R\bar{3}$. Эксперимент показал, что для лёгких редкоземельных элементов (La, Nd, Gd) такие структуры не формируются: в условиях твёрдофазного синтеза и кристаллизации из флюса образуются известные двойные и простые бораты – $Ba_3La_2(BO_3)_4$, $Na_3Nd(BO_3)_2$, $GdBO_3$ и другие, при этом катионы натрия в реакциях почти не участвуют. Для Yb^{3+} удалось выделить новое соединение $NaBaYb(BO_3)_2$, изоморфное Sc- и Y-содержащим аналогам. Структура соединения подтверждена методом монокристального анализа; рамановские спектры указывают на выраженное структурное сходство в пределах подгруппы.

В поисках новых материалов с интересными оптическими свойствами внимание исследователей было обращено на расширение семейства боратов состава $MMeR(BO_3)_2$. В отличие от ранее описанных соединений, обладающих высокой симметрией ($R\bar{3}$), соединения $KSrR(BO_3)_2$ (R = Y, Tb, Yb), описанные в работе [24], кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$. Снижение симметрии по сравнению с аналогами обусловлено упорядоченным распределением ионов Sr^{2+} и K^+ по отдельным кристаллографическим позициям, что исключает наличие оси третьего порядка. Структура включает слои, образованные BO_3-группами и координированными ионами R^{3+}, между которыми чередуются отдельные слои с восьмикоординированными катионами K^+ и Sr^{2+}. В отличие от $KBaY(BO_3)_2$, где наблюдается разделение узла между катионами K^+ и Ba^{2+}, в $KSrR(BO_3)_2$ достигается упорядочение позиций, что отражается как на симметрии, так и на физических свойствах.

В продолжение систематического изучения боратных структур с участием щёлочных, щёлочноземельных и редкоземельных катионов были синтезированы новые соединения состава $KCaR(BO_3)_2$ (R = La, Pr, Nd), кристаллизующиеся в орторомбической сингонии с пространственной группой *Pbca* [105]. Кристаллическая структура данных соединений представляет собой двухслойную упаковку, в которой один тип слоёв формируют треугольные BO_3-группы и девятикоординированные ионы R^{3+}, а другой – октаэдрические CaO_6 и восьмикоординированные KO_8 полиэдры. Установлено, что в соединении с Nd^{3+} наблюдается частичное перекрытие катионных позиций между ионами кальция и неодима, что может указывать на склонность катионной подсистемы к разупорядочению при близких ионных радиусах. В сравнении с ранее описанными боратами $KBaR(BO_3)_2$ ($R\bar{3}m$) и $KSrR(BO_3)_2$ ($P2_1/m$), соединения $KCaR(BO_3)_2$ демонстрируют дальнейшее снижение симметрии, что подтверждает влияние размера щёлочноземельного иона на пространственную группу и координационную геометрию.

В стремлении расширить известные структурные типы редкоземельных боратов авторы работы [106] предложили новый ряд соединений $NaSrR(BO_3)_2$ (где R = Ho-Lu, Y, Sc), основанный на изоморфной замене катионов. В отличие от ранее описанных аналогов, в данной работе реализована комбинация щёлочного и щёлочноземельного металлов с меньшими ионами – Na^+ и Sr^{2+}, что позволило получить соединения с новыми типами упорядочения. В установленных структурах выделены две модификации: низкотемпературная (β) с пространственной группой $P2_1/m$ и высокотемпературная (α) с симметрией $R\bar{3}m$. Переход между высокотемпературной (α) и низкотемпературной (β) модификациями сопровождается не только изменением пространственной группы с $R\bar{3}m$ на $P2_1/m$, но и существенной перестройкой кристаллической решётки. В частности, объём элементарной ячейки в β-фазе увеличивается в два раза, что обусловлено симметрическим расщеплением атомных позиций и появлением упорядоченного распределения ионов Na^+ и Sr^{2+}. В α-модификации эти катионы совместно разделяют одну позицию, тогда как в β-структуре они пространственно разделены и локализуются в двух различных

кристаллографических узлах. Этот процесс упорядочивания подтверждён как результатами рентгеноструктурного анализа с уточнением по методу Ритвельда, так и расчётами функционала плотности (DFT).

Структурное развитие боратов типа $MMeR(BO_3)_2$ наглядно прослеживается на основе схемы, унаследованной от природного карбоната бючлиита $K_2Ca(CO_3)_2$ (рисунок 1.8) [106]. В рассматриваемых соединениях основой кристаллической упаковки служит каркас, образованный изолированными BO_3-группами и R^{3+}-ионами. Однако тип катионного распределения щелочных и щёлочноземельных ионов существенно влияет на симметрию и упорядочение в структуре. В высокосимметричных модификациях, таких как $KBaR(BO_3)_2$ и α-$NaSrR(BO_3)_2$ ($R\bar{3}m$), наблюдается частичная заполняемость одной катионной позиции смесью щелочных и щёлочноземельных ионов. Напротив, низкотемпературные модификации $KSrR(BO_3)_2$ и β-$NaSrR(BO_3)_2$ ($P2_1/m$) характеризуются чётким разделением катионов по различным узлам решётки, сопровождающимся понижением симметрии, но повышением локальной упорядоченности. Такая структурная эволюция подчёркивает важность ионного радиуса и заряда в формировании соединений и демонстрирует гибкость этой системы при целенаправленном дизайне кристаллохимических матриц с заданными свойствами.

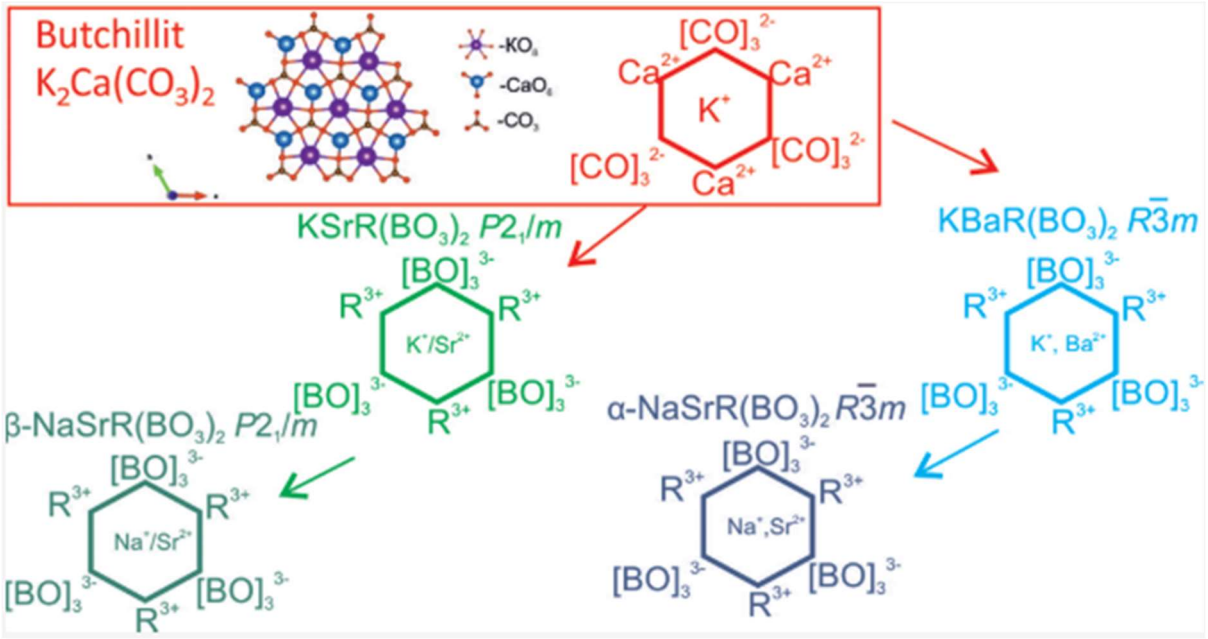


Рисунок 1.8 – Сравнительная схема структурных типов боратов $MMeR(BO_3)_2$ (Рисунок воспроизведён из [106] с разрешения Американского химического общества)

Анализ структурно-фазовых особенностей боратов типа $MMeR(BO_3)_2$ показывает, что характер распределения катионов и, тип пространственной группы зависят как от катионного состава, так и от параметров синтеза, включая температуру, атмосферу и метод получения (таблицы 1.5 и 1.6).

Таблица 1.5 – Соединения $MMeR(BO_3)_2$

№	Соединение	Кристаллическая структура, пространственная группа	Метод синтеза	Год получения	Источник
1	2	3	4	5	6
1	$NaBaSc(BO_3)_2$	Тригональная, $R\bar{3}$	Спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2010	[26]
		Тригональная, $R\bar{3}$	Двухстадийный твёрдофазный синтез, механохимическая активация, спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2011	[102]
		Фазовый переход установлен впервые для $NaBaSc(BO_3)_2$: упорядоченная ($R\bar{3}$)-разупорядоченная структура (повышение симметрии, (предположительно R-3m)	Двухстадийный твёрдофазный синтез, механохимическая активация, спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2012	[103]
2	$NaBaY(BO_3)_2$	Тригональная, $R\bar{3}$	Спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2010	[26]
		Тригональная, $R\bar{3}$	Двухстадийный твёрдофазный синтез, механохимическая активация, спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2011	[102]
		Тригональная, $R\bar{3}$	Твёрдофазный синтез, спонтанная кристаллизация	2011	[104]
		Фазовый переход установлен впервые для $NaBaY(BO_3)_2$: упорядоченная ($R\bar{3}$)-разупорядоченная структура (повышение симметрии, (предположительно R-3m)	Двухстадийный твёрдофазный синтез, механохимическая активация, спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2012	[103]
3	$KBaY(BO_3)_2$	Тригональная, R-3m	Твёрдофазный синтез, спонтанная кристаллизация	2011	[104]

Продолжение таблицы 1.5

4	$NaBaYb(BO_3)_2$	Тригональная, $R\bar{3}$	Твёрдофазный синтез, спонтанная кристаллизация	2013	[25]
5	$KSrR(BO_3)_2$	Моноклинная, $P2_1/m$	Твёрдофазный синтез, спонтанная кристаллизация	2017	[24]
6	$KCaR(BO_3)_2$ (R = La, Pr, Nd)	Орторомбическая, Pbca	Двухстадийный твёрдофазный синтез, спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2020	[105]
7	$NaSrR(BO_3)_2$ (R = Ho-Lu, Y, Sc)	Установлен фазовый переход для $NaSrR(BO_3)_2$: низкотемпературная β модификация, $P2_1/m$-высокотемпературная α модификация, $R\bar{3}m$	Двухстадийный твёрдофазный синтез, спонтанная кристаллизация из расплав-раствора	2022	[106]

Таблица 1.6 – Структурные особенности боратов $MMeR(BO_3)_2$

Соединение	$NaBaSc(BO_3)_2$	$KBaY(BO_3)_2$	$KSrY(BO_3)_2$	$KCaNd(BO_3)_2$
Пространственная группа	R-3	R-3m	$P2_1/m$	*Pbca*
Число формульных единиц в ячейке, Z	6	3	2	8
Позиции Me и M	Разные позиции – отдельные слои, MO_6, MeO_9	Общая позиция – $(Ba/K)O_9$	Разные позиции – отдельные слои, MO_9, MeO_9	Разные позиции – CaO_6, KO_8
Тип координации R	Два разных узла R – R(1) и R(2), с разными Y-O (YO_6) расстояниями	Один узел R, все Y-O = 2,249(3) Å (YO_6)	Y-O = 2,19-2,28 Å (YO_6)	Один узел, (NdO_9)

1.5.2 Оптические свойства $MMeR(BO_3)_2$

Для оценки оптических свойств боратов состава $KBaY(BO_3)_2$, в работе [104] было проведено исследование фотолюминесценции образцов, полученных методом твердофазного синтеза. Европий (5 мол. %) изоморфно замещал иттрий в кристаллической решётке за счёт близости ионных радиусов. В спектре возбуждения наблюдалась интенсивная полоса в области ~265 нм, интерпретируемая как переход с участием зарядового переноса от кислорода к Eu^{3+}. Спектр люминесценции содержал характерные линии, соответствующие переходам с уровня $^5D_0$ на уровни ^7F_J (J = 0-3), среди которых доминировал магнитный дипольный переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~592 нм). Подобная картина излучения указывает на локализацию Eu^{3+} в центре с инверсией симметрии, что

согласуется с кристаллохимическим положением замещаемого иона иттрия. Люминесцентные свойства были использованы авторами как спектроскопический метод верификации структурной модели, при этом эмиссия в оранжево-красной области подтверждает эффективность энергетического переноса в данной матрице.

Результаты измерений образцов $KSrTb(BO_3)_2$, полученных методом многостадийного твёрдофазного синтеза, показали наличие характерных полос возбуждения в области 200-320 нм с максимумом около 250 нм, обусловленных переходами 4f → 5d иона Tb^{3+} [24]. Спектр эмиссии включал типичные переходы $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3), среди которых доминировал зелёный пик в диапазоне 540-550 нм. Указано также, что высокоэнергетические переходы с уровня $^5D_3$ тушатся за счёт кросс-релаксации при высокой концентрации Tb^{3+}, что подтверждает эффективность доминирующего $^5D_4$-излучения. Цветовая координата излучения на диаграмме CIE соответствует чистому зелёному цвету, а расчётное расстояние между ближайшими ионами тербия (~5,37 Å) исключает эффективное обменное тушение.

Особенностью работы [107] является то, что синтез Ce^{3+}- и Ce^{3+}/Mn^{2+}-допированных боратов $KBaY(BO_3)_2$ осуществлялся в восстановительной атмосфере на основе оксида углерода. Применение восстановительной среды в таких системах обусловлено необходимостью стабилизации ионов церия в трёхвалентном состоянии (Ce^{3+}), поскольку при отсутствии контролируемой среды возможен частичный окислительный переход $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, сопровождающийся потерей люминесцентных свойств, связанных с переходами 5d-4f. В полученных порошках при возбуждении в ближнем УФ-диапазоне (370 нм) наблюдалась широкополосная люминесценция Ce^{3+} с максимумом около 440 нм, а при кодопировании Mn^{2+} дополнительная полоса жёлтого свечения, обусловленная переходами $^4T_1$ (4G) → $^6A_1$ (6S) у ионов марганца. Снижение интенсивности Ce^{3+}-излучения на фоне роста Mn^{2+}-эмиссии подтверждает наличие эффективного энергетического переноса. Анализ спектров и расчёт критического расстояния (16,52 Å) показали, что передача энергии реализуется по резонансному механизму типа диполь-диполь.

Среди первых публикаций, в которых восстановительная атмосфера, сформированная смесью водорода и азота, использовалась при получении боратов $KBaLn(BO_3)_2$ (Ln = Sc, Y, Lu, Gd), следует отметить работу [108], где данный подход применён для стабилизации ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} при отжиге. В то же время, для образцов с Eu^{3+} синтез осуществлялся в атмосфере воздуха. Анализ показал, что Ce^{3+} в октаэдрической координации проявляет характерную широкополосную эмиссию, обусловленную переходами $5d^1 \rightarrow 4f^1$, при этом энергетические параметры оставались практически неизменными при замене Ln^{3+} в кристаллической решётке. Аналогично, для Eu^{3+} наблюдались только магнитно-дипольные переходы $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, что обусловлено наличием центра инверсии (симметрия D_{3d}) в локальной позиции активатора. В случае Tb^{3+} были идентифицированы высоко- и низкоспиновые возбуждённые состояния, а величина обменного расщепления, отражающая ковалентность

связи Tb^{3+}-O^{2-}, оказалась стабильной и не зависела от природы редкоземельного иона в кристаллической матрице.

Работа [109] посвящена разработке спектрально настраиваемой люминофорной системы на основе $KBaY(BO_3)_2$ с тройным легированием ионами Ce^{3+}, Tb^{3+} и Eu^{3+}. Образцы были получены методом твёрдофазного синтеза с использованием восстановительной атмосферы на основе оксида углерода. Ce^{3+}-допированные соединения демонстрировали широкополосную люминесценцию в синей области спектра (~419 нм), обусловленную переходом 5d → 4f. Введение Tb^{3+} сопровождалось усилением характерных узких линий в зелёной области (544-553 нм), при этом интенсивность Ce^{3+}-свечения ослабевала, что указывает на наличие энергетического переноса. Механизм взаимодействия между Ce^{3+} и Tb^{3+} был проанализирован через зависимость отношения интенсивностей от концентрации акцептора, что позволило установить соответствие диполь-дипольному типу переноса. Временные характеристики Ce^{3+} дополнительно подтверждали эту передачу: по мере роста концентрации Tb^{3+} наблюдалось сокращение времени жизни возбуждённого состояния Ce^{3+} более чем в два раза. Добавление Eu^{3+} в Ce^{3+}/Tb^{3+}-содержащую матрицу при варьируемом содержании Tb^{3+} позволило зафиксировать последовательную передачу энергии с формированием каскадного механизма Ce^{3+} → Tb^{3+} → Eu^{3+}. При этом только при высоком содержании Tb^{3+} (не менее 80-90%) удавалось достичь эффективной активации красного излучения от Eu^{3+}, что связано с необходимостью пространственной близости донорно-акцепторных центров для реализации обменного переноса с участием Tb^{3+} как промежуточного «мостика». Увеличение концентрации Ce^{3+} сверх 1 мол. % приводит к снижению интенсивности синей люминесценции вследствие потери энергии при взаимодействии между соседними ионами. Похожее явление наблюдается и для Tb^{3+}: при содержании выше 30% зелёное излучение ослабевает, что связано как с передачей энергии между ионами Tb^{3+}, так и с её переносом к Eu^{3+}. В то же время Eu^{3+} вводился в небольшом количестве (1%), что позволяло избежать самотушения и при этом эффективно принимать энергию от Tb^{3+}. Переход цветовых координат от (0,173; 0,087) к (0,589; 0,374) на диаграмме CIE сопровождается визуальными изображениями излучающих порошков, что подчёркивает применимость данного материала в технологии УФ-светодиодов с регулируемым цветом излучения.

В отличие от алюминатов-люминофоров [110], для которых установлена зависимость эффективности восстановления Eu^{3+} → Eu^{2+} и фазовой стабилизации от скорости охлаждения, ортобораты до настоящего времени практически не исследованы в этом контексте. Учитывая выраженный полиморфизм соединений серии $MMeR(BO_3)_2$, можно предположить, что режим охлаждения влияет не только на фазовый состав, но и на локальное окружение редкоземельных ионов-активаторов, определяющих люминесцентные свойства. Следовательно, изучение данного фактора представляет интерес как в фундаментальном, так и в прикладном отношении.

В этой связи в настоящей работе ставится цель установить, каким образом управляемая комбинация таких условий синтеза, как восстановительная

атмосфера и скорость охлаждения, может быть использована для направленного формирования заданной кристаллической модификации, регулирования β-угла как возможного структурного индикатора равновесности, а также для достижения максимальной интенсивности люминесценции. Указанные вопросы рассматриваются на примере соединения $KSrY(BO_3)_2$: Tb, для которого предполагается определить оптимальные условия формирования целевой модификации и получить максимальные люминесцентные характеристики.

В то время как в литературе подробно рассматриваются вопросы симметрии, координации и фазового упорядочения в различных системах $MMeR(BO_3)_2$, влияние режимов отжига и скорости охлаждения на структуру и фазовое состояние соединений $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ ранее не описывалось. В настоящей работе будет показано, что целенаправленное варьирование этих технологических параметров обеспечивает монотонное изменение параметров элементарной ячейки и степени катионного упорядочения. Как будет продемонстрировано в следующем разделе, эти структурные изменения тесно коррелируют с вариациями люминесцентных характеристик исследуемых материалов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Электронагревательная печь для проведения синтеза боратов

Синтез боратов проводился в лабораторной электропечи сопротивления собственного производства (рисунок 2.1), оснащённой спиральным нагревательным элементом (1) из жаропрочной проволоки (диаметром 1,5 мм), намотанным вокруг алундового цилиндрического муфеля (2). Такая конструкция обеспечивает равномерный прогрев рабочей зоны и температурную стабильность. Образцы помещались в платиновый тигель (3), устойчивый к высокотемпературным и агрессивным средам. Тигель устанавливался на подставке (4) из шамотного кирпича для обеспечения равномерного нагрева. Верхняя крышка печи (5) плотно закрывает муфель, препятствуя теплопотерям, и содержит центральное отверстие для ввода затравочного кристалла (6). Кварцевые смотровые окна в крышке позволяют контролировать процесс кристаллизации визуально. Контроль температуры осуществлялся с помощью ПИД-регулятора РПН-5, подключённого к термопаре Pt-Pt/6Rh. Такая система поддерживала температуру в рабочей зоне с точностью ±0,1°C, что критично для устойчивого роста кристаллов и воспроизводимого синтеза [111,112].

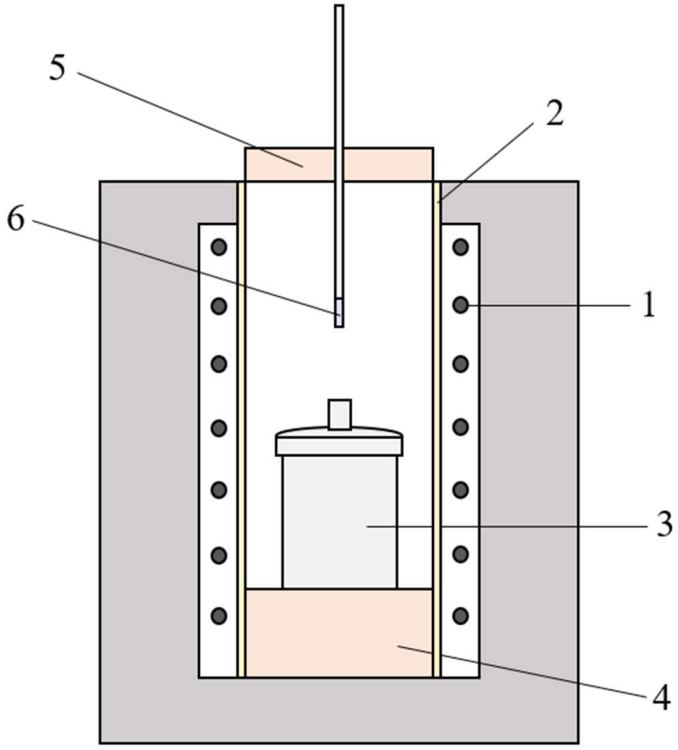


Рисунок 2.1 – Схема электронагревательной печи

2.2 Получение исследуемых соединений боратов

2.2.1 Твердофазный синтез

Синтез соединений $KSrY_{1-x}R_x(BO_3)_2$ и $NaBaSc_{1-x}R_x(BO_3)_2$ (где R = Ce^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}) осуществлялся в две стадии. В качестве исходных веществ

использовали карбонаты калия (K_2CO_3), натрия (Na_2CO_3), стронция ($SrCO_3$), бария ($BaCO_3$), борную кислоту (H_3BO_3), а также оксиды иттрия (Y_2O_3), скандия (Sc_2O_3) и соответствующих редкоземельных элементов (CeO_2, Tb_4O_7, Eu_2O_3, Yb_2O_3). Все реагенты имели чистоту не ниже аналитической. Смеси исходных веществ в стехиометрическом соотношении тщательно измельчали в агатовой ступке и помещали в платиновые тигли.

На первом этапе образцы нагревали при температуре 650-700°C в течение 5-12 часов для удаления летучих компонентов (CO_2 и H_2O) и разложения карбонатов и борной кислоты [113].

На втором этапе: для соединений $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ после повторного измельчения и прессования в таблетки образцы прокаливали при 900°C в течение 12 часов, после чего охлаждали на воздухе. Для соединений $KSrY_{1-x}Ce_x(BO_3)_2$, температура повышалась ступенчато с интервалом 50°C, с промежуточной перешихтовкой и рентгенофазовым контролем. Для соединений $NaBaSc_{1-x}R_x(BO_3)_2$ (R = Eu^{3+}, Tb^{3+} и Yb^{3+}), после первого этапа смеси повторно измельчали и нагревали при 850°C в течение 12 часов без ступенчатого повышения температуры.

Об успешном завершении синтеза свидетельствовало спекание порошка в плотную таблетку. После охлаждения до комнатной температуры полученную таблетку измельчали в порошок, пригодный для дальнейших исследований [114]. Фазовый состав и степень протекания твёрдофазной реакции контролировались с помощью рентгенофазового анализа [115].

2.2.2 Раствор-расплавный рост

2.2.2.1 Спонтанная кристаллизация

Для выращивания монокристаллов MMeR(BO3)2 методом спонтанной кристаллизации применяется растворитель. Исходные компоненты, включая $MMeR(BO_3)_2$ и растворитель, предварительно взвешиваются в соответствии с заданным молярным соотношением. Подготовленная смесь расплавляется в платиновом тигле, и выдерживается при данной температуре в течение 24 часов.

После выдержки в центральную часть поверхности расплава аккуратно вводилась платиновая проволока с петлёй, выполняющая функцию затравки. В момент её погружения происходило локальное переохлаждение расплава вблизи металла, что способствовало образованию первичных кристаллических зародышей на поверхности проволоки. Этот локальный центр кристаллизации служил начальной точкой для направленного роста кристаллов. Размещение затравки в центральной части тигля обеспечивало симметричное распределение температуры и способствовало равномерному росту кристаллов, снижая вероятность образования дефектов. Кроме того, проволока обеспечивала механическую фиксацию зародышей, предотвращая их смещение в процессе роста

Охлаждение системы осуществлялось по заданной программе с контролируемым снижением температуры. Скорость охлаждения подбиралась в зависимости от состава системы и характера растворителя с целью обеспечения устойчивого роста кристаллов и минимизации внутренних напряжений. По

завершении роста тигель охлаждали до комнатной температуры. Монокристаллы, сформировавшиеся на поверхности расплава и закреплённые на петле, извлекались вручную. Более детальное описание процессов спонтанной кристаллизации представлено в работах [24,105,106].

2.2.2.2 Метод роста с использованием затравки

Процесс выращивания кристаллов методом введения затравки сверху в высокотемпературный раствор (Top-seeded solution growth, TSSG) можно разделить на несколько последовательных этапов:

1. Подготовка затравочных кристаллов. В качестве затравок использовались небольшие кристаллы, спонтанно образовавшиеся в процессе предварительного роста из раствора-расплава. Для их получения исходные материалы, предварительно синтезированные твёрдофазным методом, смешивались с флюсом и нагревались до температуры, обеспечивающей полное растворение твёрдой фазы. После выдержки при этой температуре в течение нескольких часов проводилось медленное охлаждение раствора, в результате чего на стенках или дне тигля формировались кристаллы. Извлечённые кристаллы с подходящей формой и прозрачностью отбирались вручную и использовались в качестве затравок для направленного роста [116].

2. Этап роста на затравку. Исходные материалы взвешиваются и помещаются в платиновый тигель. Температура в печи повышается до уровня, соответствующего условиям для растворения исходных материалов (обычно выше температуры плавления, но конкретная величина варьируется в зависимости от соединения). Далее следует выдержка расплава в этом состоянии в течение суток для достижения полной гомогенизации. Температура понижается до значения, немного превышающего температуру насыщения раствора (обычно, около нескольких градусов выше температуры насыщения). Затравочный кристалл, прикрепленный к платиновому стержню, погружается в раствор с небольшой скоростью вращения (обычно около 10 об/мин). После соприкосновения с поверхностью раствора внешняя часть затравочного кристалла начинает растворяться. Для начала роста кристаллов температура медленно снижается с контролируемой скоростью. Продолжительность снижения температуры зависит от желаемого размера кристаллов. По окончании роста кристалл извлекается из раствора и охлаждается до промежуточной температуры, что позволяет устранить внутренние напряжения. После этого кристалл выдерживается при данной температуре в течение нескольких часов, затем его охлаждают до комнатной температуры [100,117,118].

2.3 Методы физико-химического анализа

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

При проведении рентгенофазового анализа особое внимание уделялось получению гомогенного, мелкодисперсного порошка исследуемого образца, что обеспечивает случайную ориентацию кристаллитов и, соответственно, регистрацию отражений от всех возможных плоскостей. Если оставить материал в виде крупных кристаллов, ориентация отдельных зёрен может

повлиять на дифракционную картину: рентгеновские лучи будут взаимодействовать преимущественно с определёнными кристаллографическими плоскостями, что может привести к искажению результатов [119]. Однако в ряде случаев, особенно при наличии выраженной спайности, измельчённые частицы могут ориентироваться преимущественно вдоль определённых направлений. Это приводит к эффекту текстурирования, при котором наблюдаются аномальные интенсивности пиков, поэтому при подготовке образцов важно учитывать морфологию кристаллов и стараться минимизировать влияние текстурирования.

Порошковые рентгенограммы синтезированных и выращенных образцов $KSrY(BO_3)_2$, легированных тербием, были получены с использованием дифрактометра TD-3700 (Tongda, Китай) в геометрии Брэгга-Брентано, реализующей симметричную θ-2θ-схему измерений. Образцы предварительно измельчали в агатовой ступке до получения однородного порошка и наносили на кварцевый держатель. Для обеспечения точности измерений дифрактометр калибровали с использованием эталонного образца Al_2O_3, что позволило скорректировать возможные смещения по углу и повысить надёжность результатов фазового анализа. Данная конфигурация обеспечивает высокую точность определения положения дифракционных пиков и является оптимальной для анализа порошковых образцов. Параметры элементарных ячеек образцов были уточнены методом Ле Бэйл [120,121] в рамках программы GSAS-II [120].

Для улучшения качества рентгеновских данных применялся специальный двойной K-бета фильтр, который отсекает нежелательное излучение. В рентгенофазовом анализе рентгеновская трубка генерирует рентгеновское излучение, содержащее несколько спектральных линий, в том числе линии K-альфа и K-бета. Линия K-альфа является наиболее полезной для дифракционных измерений, так как она создает более четкие пики на дифрактограмме, а линия K-бета создает паразитные пики, которые могут ухудшить точность данных. Двойной K-бета фильтр поглощает K-бета излучение и пропускает только K-альфа линию, тем самым снижая уровень шума и улучшая разрешение дифракционных пиков.

Точность определения фазового состава с использованием метода уточнения по Ле Бэйл оценивалась на основе анализа дубликатов; относительное стандартное отклонение (%RSD) составляло менее 5%. Правильность определения фазового состава с использованием метода Ле Бэйл оценивалась по результатам анализа синтетических минеральных смесей с заранее известным составом: арагонит (PDF 00-041-1475) – кальцит (PDF 00-066-0867); витерит ($BaCO_3$, PDF 96-100-0034) – виллиомит (NaF, PDF 96-900-8680) – стронцианит ($SrCO_3$, PDF 96-500-0094). Отклонение измеренных значений от контрольных не превышало 10%.

2.3.2 Структурное исследование монокристаллов

Для определения атомной структуры соединения $KSrTb(BO_3)_2$ [116] применялась методика монокристаллической рентгеновской дифракции.

Исследования проводились на четырёхкружном дифрактометре XtaLAB Synergy-S (λ = 0,71073 Å, 50 кВ, 1 мА) с использованием системы FMB Oxford для in situ нагрева на воздухе. Монокристалл размером 0,02 × 0,05 × 0,07 мм был закреплён на кварцевом волокне и помещён в капилляр диаметром 0,3 мм и толщиной стенки 0,01 мм [122], обеспечивающий защиту и минимальное фоновое рассеяние.

Данные собирались детектором HyPix-6000HE при температурах 27°C, 500°C, 600°C и после охлаждения снова при 27°C. Сбор проводился с шириной кадра 0,2° (ω, φ) и экспозицией 0,35 с/кадр. После объединения данных выполнена коррекция фоновых, лоренцевых и поляризационных эффектов, а также эмпирическая коррекция поглощения с использованием сферических гармоник (SCALE3 AB-SPACK в составе CrysAlisPro) [123].

Уточнение параметров элементарной ячейки проводилось методом наименьших квадратов, структурные расчёты – в пакете SHELXL [124].

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Химический состав образцов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия), оснащённого энергодисперсионным анализатором INCA EDS 450. Для подготовки к анализу кристаллы закрепляли в эпоксидной смоле и полировали до получения ровной, зеркальной поверхности. Смола выполняла функцию фиксации образца, предотвращая его повреждение при шлифовке и обеспечивая стабильное положение в держателе.

ЭДС-анализ проводился на участках поверхности, свободных от остатков смолы, что позволяло получать достоверные данные о распределении элементов. Полированная поверхность снижала влияние микрорельефа и дефектов, повышая точность как визуального наблюдения, так и аналитических измерений.

Для проведения качественного элементного анализа использовалась встроенная в программное обеспечение база данных Aztec Energy, содержащая эталонные спектры основных химических элементов. Калибровка прибора выполнялась с использованием стандартного образца кобальта с полированной поверхностью, что обеспечивало относительную погрешность не более 2% при количественном определении состава.

Погрешность измерений содержания лёгких элементов, таких как H, He, Li и B, а также элементов с атомным номером выше 92, может достигать 25% и более. Лёгкие элементы обладают низкой массой и малой энергией характеристического излучения, что затрудняет их детектирование при ЭДС-анализе в СЭМ. В частности, бор (Z = 5) отличается высокой поглощаемостью своего излучения и часто даёт завышенные или заниженные значения в зависимости от матрицы и условий съёмки, поэтому его количественное определение сопровождается значительной неопределённостью и требует осторожной интерпретации. В СЭМ используется взаимодействие электронов с атомами в образце. Когда электроны сталкиваются с атомами, они могут вызывать выбивание других электронов или генерацию рентгеновского излучения. Однако низкая вероятность взаимодействия с легкими элементами

приводит к недостаточной чувствительности и высокому уровню погрешности при измерениях их содержания. Элементы с порядковым номером более 92 относятся к актиноидам и трансурановым элементам (например, уран, плутоний и т.д.). Эти элементы, как правило, имеют высокую плотность и сложные электронные структуры, что может также влиять на точность их анализа. Увеличение сложности спектров и возможность образования дополнительных рентгеновских линий из-за взаимодействия с окружающей средой делают измерения менее надежными для этих тяжелых элементов.

Энергетическая дисперсионная спектроскопия (ЭДС, или EDS) позволяет получать данные о химическом составе материалов в сочетании с СЭМ. ЭДС используется для определения элементного состава образца. Она измеряет рентгеновское излучение, возникающее в результате взаимодействия электронного пучка, с атомами в образце. Каждому элементу соответствует уникальный спектр рентгеновских линий, что позволяет идентифицировать и количественно оценить содержание элементов. В то время как СЭМ предоставляет информацию о морфологии и структуре поверхности образца, ЭДС добавляет химическую информацию. Это позволяет исследователям получить более полное представление о свойствах материала, так как можно одновременно анализировать как его структуру, так и состав.

Измерения на СЭМ с приставкой ЭДС проводились в разных участках образца для учета возможной неоднородности структуры и состава исследуемого материала.

2.3.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ

В ходе исследования [116] термических свойств кристаллов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ (x = 0, 0,1, 0,3 и 1) использовался дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) с моделью 449 F5 Jupiter, разработанной компанией Netzsch (Германия). Порошкообразный образец весом 50 мг помещался в платиновый тигель и подвергался нагреву в атмосфере аргона, который служил защитным газом, при фиксированной скорости $10°C \cdot мин^{-1}$, начиная с комнатной температуры и достигая 1300°C. Платиновый тигель был выбран в качестве контейнера для образца, поскольку платина обладает высокой термостойкостью и инертностью. Это исключает взаимодействие тигля с образцом, что могло бы исказить результаты. Аргон использовался для создания инертной атмосферы, что предотвращает окисление образца и обеспечивает стабильность условий эксперимента. Это особенно важно при высоких температурах, чтобы избежать нежелательных химических реакций. В качестве стандарта использовался пустой платиновый тигель. Это необходимо для корректировки измерений, так как он позволяет учесть вклад тигля в общее тепло и обеспечить более точные результаты.

2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для определения степени окисления тербия в $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, или XPS). Спектры были сняты на системе FlexPS (Specs GmbH, Германия) с анализатором PHOIBOS 150, используя монохроматическое излучение AlKa с

энергией 1486,71 эВ. Высокое разрешение спектров обеспечивалось энергией прохождения 20 эВ и шагом 0,05 эВ [116]. Обзорный спектр охватывал диапазон энергий от -5 до 1250 эВ с энергией прохождения 50 эВ и шагом 1,00 эВ. Для обработки спектров использовали свертку функции Гаусса-Лоренца, а фоновая коррекция выполнялась с применением алгоритма Ширли. Энергии связи были откалиброваны относительно пика C-C при 285,0 эВ для корректного выравнивания спектров.

FlexPS (Flexible Photoelectron Spectroscopy) – это универсальная система для проведения спектроскопических исследований, которая включает в себя различные модули и детекторы, позволяющие настраивать её для разных типов экспериментов. В данном случае она используется для XPS. Система FlexPS обеспечивает работу всего комплекса, включая рентгеновское излучение, вакуумное окружение, подготовку образцов и управление экспериментом. PHOIBOS 150 – это электронный анализатор, входящий в состав системы FlexPS, и его основная задача – измерение энергии фотоэлектронов, выбитых из поверхности образца под действием рентгеновского излучения. Этот анализатор непосредственно связан с рентгеновской трубкой системы FlexPS, которая генерирует излучение

2.3.6 Спектры возбуждения и фотолюминесценции

Спектрофотометр Horiba Fluorolog 3 использовался для измерения люминесценции, возбуждения и времени жизни люминесценции синтезированных соединений на основе $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$. Устройство оснащено ксеноновыми лампами непрерывного и импульсного действия мощностью 450 Вт в качестве источников света, а также охлаждаемым детектором и монохроматорами для регистрации возбуждения и люминесценции.

Для остальных образцов были получены с использованием спектрофлуориметра с ксеноновой лампой SOLAR CM 2203 (Беларусь) [112]. Пределы $\Delta p\lambda$ абсолютной погрешности спектрофлуориметра заданной длины монохроматоров возбуждения и люминесценции составляют ±1,0 нм. Подготовка порошков к измерению люминесцентных свойств сводилась к прессованию в таблетки с использованием гидравлического пресса модели ПГР-400. Процесс осуществлялся при усилии до 1 т/см^2. Для оценки воспроизводимости измерения перед анализом серии образцов была проведена проверка точности по дубликатам. При выбранном способе подготовки образцов и их геометрии размещения в спектрофлуориметре относительное стандартное отклонение (%RSD) интенсивности в максимуме люминесцентного пика составляло менее 5%.

2.4 Особенности синтеза соединений

2.4.1 Составы исходных веществ соединений на основе $KSrY(BO_3)_2$ легированных ионами тербия, церия, европия и иттербия

После фотолюминесцентных измерений образцы $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ (x = 0 – 1, с шагом 0,1) дополнительно отжигались в атмосфере водорода при 700°C с целью восстановления ионов тербия, оказывающих влияние на флуоресцентные свойства. Процесс отжига проходил в течение 30 минут при скорости потока

5,5 л/ч и давлении H_2 0,05 изб. дав. На следующем этапе прекращали подачу водорода, продували печь аргоном и герметизировали ее. Для охлаждения печи до комнатной температуры использовались два разных метода. Скорость охлаждения для метода II составляла 50°C/мин, а скорость охлаждения для метода III составляла 5°C/ч. Спектры люминесценции не изменились даже при увеличении времени отжига в два раза. Предполагается, что 30 минут при выбранной температуре достаточно для завершения перехода степени окисления Tb из 4+ в 3+. Дополнительно некоторые образцы были отожжены в водороде при температуре 900°C.

Таблица 2.1 содержит состав шихты и условия твердофазного синтеза $KSrY(BO_3)_2$, легированных ионами Ce^{3+}. Соединение $KSrY_{0,95}Ce_{0,05}(BO_3)_2$ было помещено в проточный кварцевый реактор с внешним диаметром 24 мм и внутренним диаметром 19 мм, где водород поступал из генератора водорода. Поток водорода поддерживался в кварцевом реакторе на уровне 15 л/ч. Прогревание осуществлялось в центре реактора при температуре 900°C в течение 8 часов. Контроль за температурой образца осуществлялся с использованием термопары типа S, размещенной внутри реактора.

Таблица 2.1 – Состав шихты и условия твердофазного синтеза $KSrY(BO_3)_2$, легированных ионами Ce^{3+}

Соединение	**Условия синтеза**	**Состав шихты (в молях)**				
		K_2O	**SrO**	**Y_2O_3**	**B_2O_3**	**Ce_2O_3**
$KSrY_{0,95}(BO_3)_2$: $0,05Ce^{3+}$	950°C, 12 ч, восстановительная среда	1	2	0,95	2	0,05
$KSrY_{0,98}(BO_3)_2$: $0,02Ce^{3+}$	950°C, 12 ч	1	2	0,98	2	0,02
$KSrY_{0,95}(BO_3)_2$: $0,05Ce^{3+}$	950°C, 12 ч	1	2	0,95	2	0,05
$KSrY_{0,93}(BO_3)_2$: $0,07Ce^{3+}$	950°C, 12 ч	1	2	0,93	2	0,07

Образцы $KSrY_{1-a}(BO_3)_2$: aEu^{3+} (a = 0,2, 0,5 и 0,7) и $KSrY_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bYb^{3+} (a = 0,05; b = 0,02, 0,05 и 0,07) получены методом твердофазного синтеза. Для проведения синтеза $KSrY_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bYb^{3+} исходные реагенты взвешивались в соответствии с мольными соотношениями компонентов реакции: K_2O : SrO : Y_2O_3 : B_2O_3 : Tb_2O_3 : Yb_2O_3 = 1 : 2 : 1-a-b : 2 : a : b. В таблице 2.2 приведены состав и условия твердофазного синтеза $KSrY(BO_3)_2$, легированного ионами Eu^{3+}.

Таблица 2.2 – Состав шихты и условия твердофазного синтеза образцов $KSrY(BO_3)_2$, легированных ионами Eu^{3+}

Соединение	**Условия синтеза**	**Состав шихты (в молях)**				
		K_2O	**SrO**	**Y_2O_3**	**B_2O_3**	**Eu_2O_3**
$KSrY_{0,8}(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$	950°C, 12 ч	1	2	0,8	2	0,2
$KSrY_{0,5}(BO_3)_2$: $0,5Eu^{3+}$	950°C, 12 ч	1	2	0,5	2	0,5
$KSrY_{0,3}(BO_3)_2$: $0,7Eu^{3+}$	950°C, 12 ч	1	2	0,3	2	0,7

2.4.2 Составы исходных веществ соединений на основе $NaBaSc(BO_3)_2$, легированных ионами европия и тербия

Расчеты концентраций для соединений $NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2$: aEu^{3+} (a = 0,03; 0,05; 0,07, 0,2, 0,5, и 0,7), $NaBaSc_{1-b}(BO_3)_2$: bTb^{3+} (b = 0,03; 0,05 и 0,07), $NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2$: aYb^{3+} (a = 0,05), $NaBaSc_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bEu^{3+} (a = 0,05, b = 0,03; 0,05; 0,07) были проведены по реакциям (1-3):

$$Na_2O + 2BaO + 2B_2O_3 + (1-a)Sc_2O_3 + aEu_2O_3 = 2NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2: aEu^{3+} \quad (1);$$

$$Na_2O + 2BaO + 2B_2O_3 + (1-a)Sc_2O_3 + aTb_2O_3 = 2NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2: aTb^{3+} \quad (2);$$

$$Na_2O + 2BaO + 2B_2O_3 + (1-a-b)Sc_2O_3 + aTb_2O_3 + bEu_2O_3 = 2NaBaSc_{1-a-b}(BO_3)_2: aTb^{3+}, bEu^{3+} \quad (3).$$

Сведения о составе шихты и условиях проведения твердофазного синтеза соединений $NaBaSc(BO_3)_2$, легированных ионами Tb^{3+} и Eu^{3+}, приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Условия твердофазного синтеза $NaBaSc(BO_3)_2$, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+}

Соединение	Условия синтеза	Состав шихты (в молях)						
		Na_2O	BaO	Sc_2O_3	B_2O_3	Tb_2O_3	Eu_2O_3	Yb_2O_3
$NaBaSc_{0,97}(BO_3)_2$: $0,03Tb^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,97	2	0,03	0	0
$NaBaSc_{0,95}(BO_3)_2$: $0,05Tb^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,95	2	0,05	0	0
$NaBaSc_{0,93}(BO_3)_2$: $0,07Tb^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,93	2	0,07	0	0
$NaBaSc_{0,97}(BO_3)_2$: $0,03Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,97	2	0	0,03	0
$NaBaSc_{0,95}(BO_3)_2$: $0,05Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,95	2	0	0,05	0
$NaBaSc_{0,93}(BO_3)_2$: $0,07Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,93	2	0	0,07	0
$NaBaSc_{0,5}(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,8	2	0	0,2	0
$NaBaSc_{0,5}(BO_3)_2$: $0,5Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,5	2	0	0,5	0
$NaBaSc_{0,3}(BO_3)_2$: $0,7Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,3	2	0	0,7	0
$NaBaSc_{0,92}(BO_3)_2$: $0,05Tb^{3+}$, $0,03Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,92	2	0,05	0,03	0
$NaBaSc_{0,90}(BO_3)_2$:$0,05Tb^{3+}$, $0,05Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,90	2	0,05	0,05	0
$NaBaSc_{0,88}(BO_3)_2$:$0,05Tb^{3+}$, $0,07Eu^{3+}$	850°C, 12 ч	1	2	0,88	2	0,05	0,07	0

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Получение и люминесцентные свойства люминофоров на основе $KSrY(BO_3)_2$

3.1.1 Легирование $KSrY(BO_3)_2$ ионами тербия

На рисунке 3.1 показаны кристаллы, выращенные из расплава состава KF-$KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ (x = 0, 0,1, 0,3 и 1). Полученные кристаллы имеют диапазон цветов от прозрачных ($KSrY(BO_3)_2$) до темно-коричневых ($KSrTb(BO_3)_2$), в зависимости от содержания Tb. Отжиг кристаллов при температуре 900°C на воздухе приводит к уменьшению содержания Tb^{4+} до Tb^{3+}. Однако коричневатый оттенок сохраняется даже после многократного отжига при высоких концентрациях тербия в соединении.

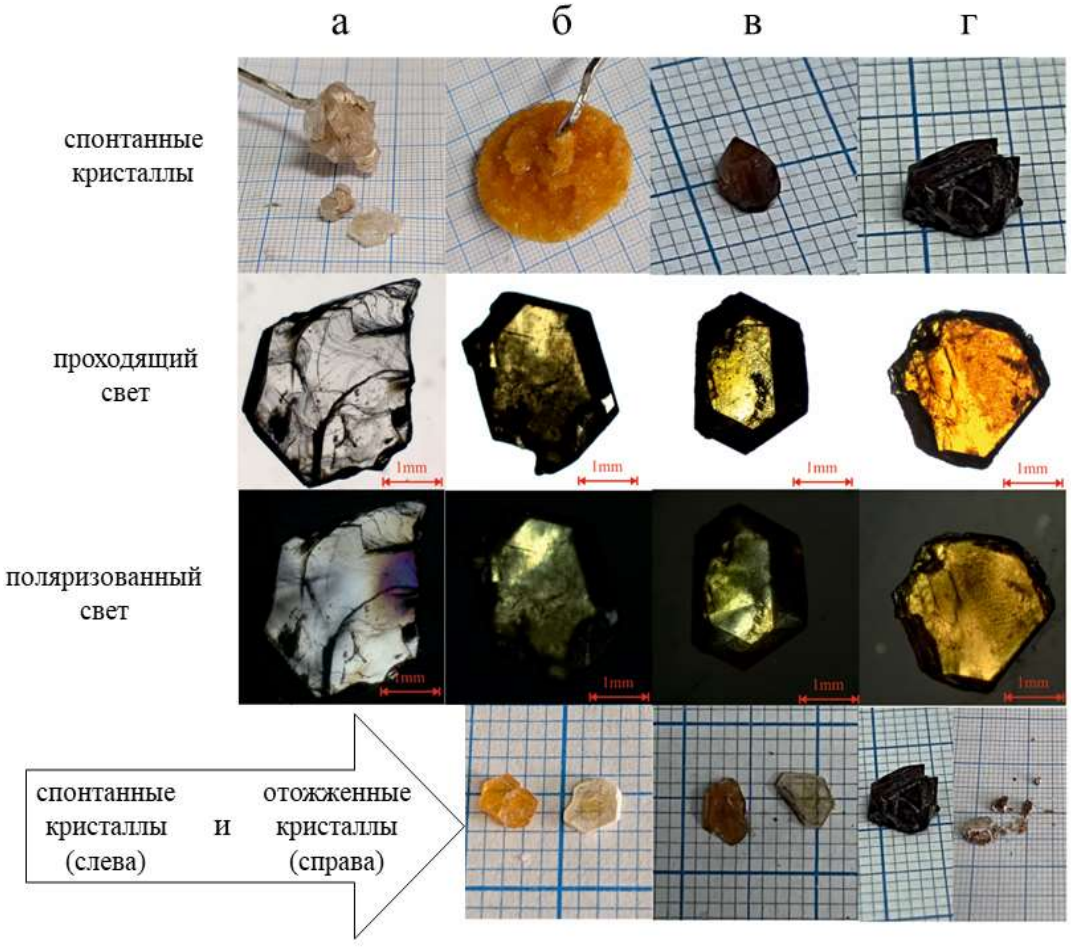


Рисунок 3.1 – $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ в виде выращенных кристаллов и отжига на воздухе при 900 °C а) x = 0, б) x = 0,1, в) x = 0,3 и г) x = 1 [116]

Состав выращенных и отожжённых кристаллов можно увидеть в таблице 3.1. Согласно проведенным уточнениям структуры (рисунок 3.2), все кристаллы (в том числе отожжённые) кристаллизуются в низкотемпературной модификации $P2_1/m$ с параметрами элементарной ячейки, указанными в таблице 3.1.

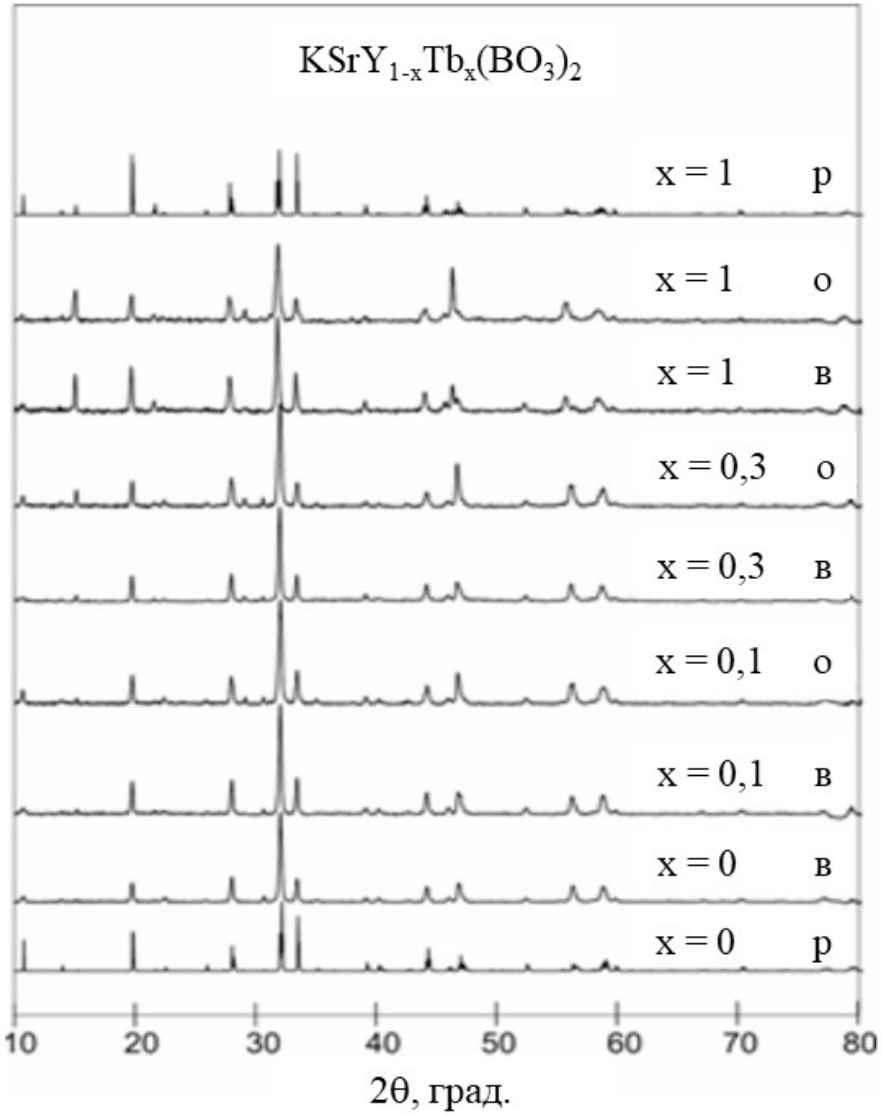


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы выращенных (в), отожжённых кристаллов (о) и рассчитанных (р) для $KSrY(BO_3)_2$/$KSrTb(BO_3)_2$ [116]

Таблица 3.1 – Состав и параметры элементарной ячейки выращенных кристаллов

№	Состав расплава	Измеренный состав выращенных/отожженных кристаллов	Параметры элементарной ячейки
1	2	3	4
1	$KSrY(BO_3)_2$	$KSrY(BO_3)_2$	*a* = 6,5766(3), *b* = 5,3544(7), *c* = 8,5142(1), β = 105,42(2)
2	$KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$	$K_{1,06}Sr_{1,07}Y_{0,78}Tb_{0,08}(BO_3)_2$/ $K_{1,06}Sr_{1,07}Y_{0,76}Tb_{0,1}(BO_3)_2$	*a* = 6,5032(3), *b* = 5,3755(8), *c* = 8,5556(9), β = 105,62(4)

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4
3	$KSrY_{0,7}Tb_{0,3}(BO_3)_2$	$K_{1,04}Sr_{1,05}Y_{0,65}Tb_{0,26}(BO_3)_2$/ $K_{1,04}Sr_{1,06}Y_{0,62}Tb_{0,28}(BO_3)_2$	a = 6,5983(7), b = 5,3727(4), c = 8,5490(9), β = 105,60(6)
4	$KSrTb(BO_3)_2$	$KSr_{0,98}Tb_{1,02}(BO_3)_2$/ $KSr_{0,99}Tb_{1,01}(BO_3)_2$	a = 6,6359(1), b = 5,3835(5), c = 8,5737(5), β = 105,83(5)

Образцы, синтезированные твердофазным методом (метод I), демонстрируют характеристики, сравнимые с характеристиками выращенных кристаллов. Повышенная концентрация тербия в соединении приводит к потемнению образца, что, возможно, связано с увеличением содержания Tb^{4+} (рисунок 3.3).

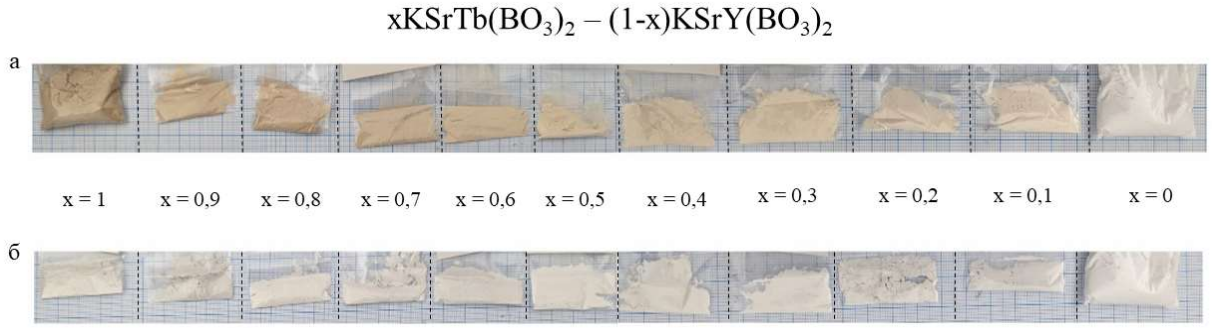


Рисунок 3.3 – Внешний вид образцов $KSrY_{(1-x)}Tb_x(BO_3)_2$:
а) на воздухе при температуре 900°C, б) в H_2 при температуре 700°C [116]

Было обнаружено, что отжиг при температуре 900°C приводит к осветлению, в то время как последующий отжиг при температуре 600°C на воздухе приводит к восстановлению более темного цвета (рисунок 3.4).

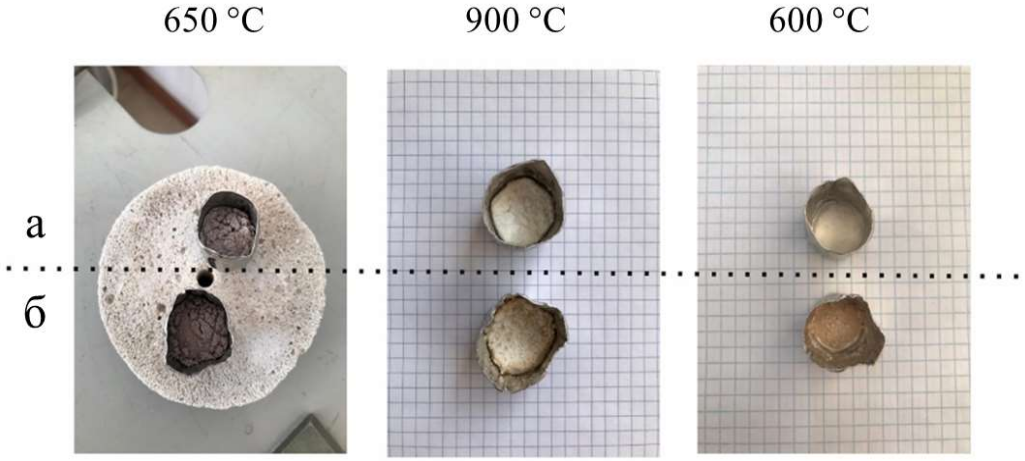


Рисунок 3.4 – а) $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$ и б) $KSrY_{0,8}Tb_{0,2}(BO_3)_2$, отоженных при 650°C – 900°C – 600°C [116]

Уточнение стркутуры образцов (рисунок 3.5) показал, что синтезированные на воздухе (метод I) и в атмосфере водорода (методы II, III), имеют пространственную группу $P2_1/m$ с параметрами элементарной ячейки, представленными на рисунке 3.5, таблицах 3.2 – 3.4. Примесь соединения $Sr_3(Tb,Y)_2(BO_3)_4$ присутствует на рентгенограммах образцов, отожженных при 900°C в атмосфере водорода. Вследствие этого синтезированные образцы подвергались дальнейшему отжигу при температуре 700°C. Рассчитанные параметры элементарной ячейки могут быть использованы для оценки равновесия образцов.

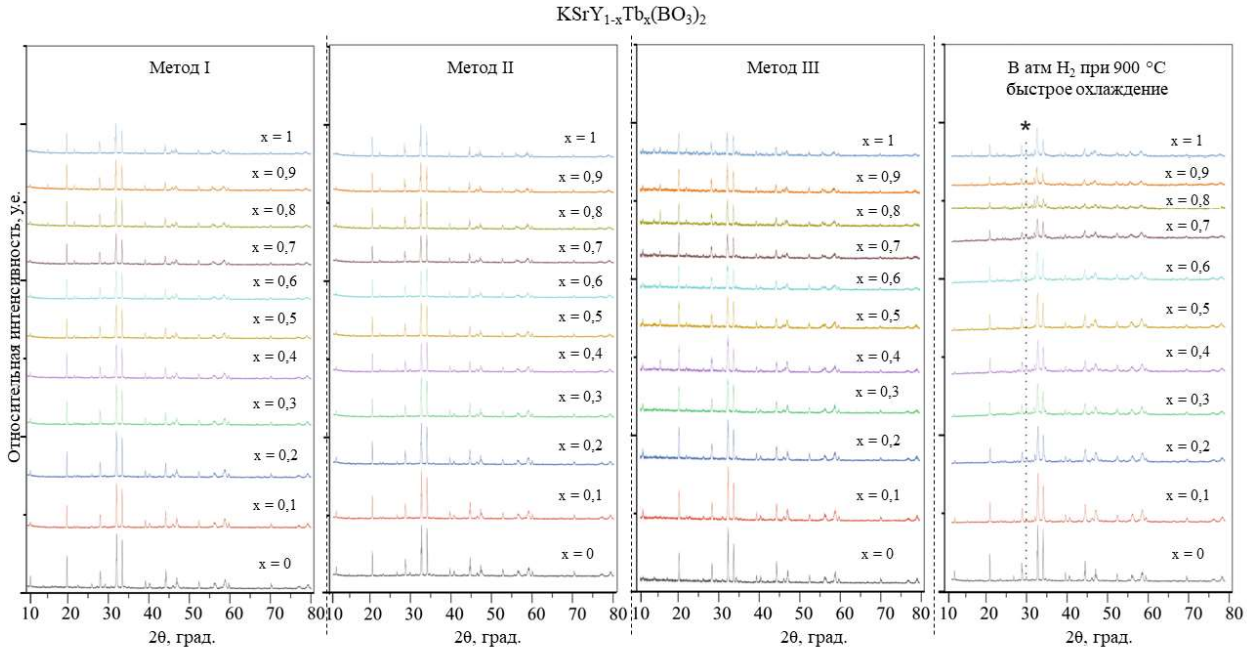


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, полученные методами I, II, III и после отжига при 900°C в атм H_2 (* – дифракционный пик $Sr_3(Tb,Y)_2(BO_3)_4$) [116]

Таблица 3.2 – Параметры элементарной ячейки образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, синтезированных методом I

№	Состав	a	b	c	β
1	$KSrY(BO_3)_2$	6,5766(3)	5,3544(7)	8,5142(1)	105,42(2)
2	$KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$	6,5783(5)	5,3564(8)	8,5197(7)	105,57(1)
3	$KSrY_{0,8}Tb_{0,2}(BO_3)_2$	6,5840(7)	5,3572(9)	8,209(9)	105,65(3)
4	$KSrY_{0,7}Tb_{0,3}(BO_3)_2$	6,5933(2)	5,3543(2)	8,5377(6)	105,66(1)
5	$KSrY_{0,6}Tb_{0,4}(BO_3)_2$	6,5940(9)	5,3529(9)	8,5372(1)	105,67(2)
6	$KSrY_{0,5}Tb_{0,5}(BO_3)_2$	6,6046(8)	5,3728(5)	8,5567(4)	105,69(8)
7	$KSrY_{0,4}Tb_{0,6}(BO_3)_2$	6,6007(3)	5,3560(6)	8,5387(3)	105,85(5)
8	$KSrY_{0,3}Tb_{0,7}(BO_3)_2$	6,6157(2)	5,3701(8)	8,5653(8)	105,89(4)
9	$KSrY_{0,2}Tb_{0,8}(BO_3)_2$	6,6216(3)	5,3749(9)	8,5660(3)	105,84(7)
10	$KSrY_{0,1}Tb_{0,9}(BO_3)_2$	6,6285(6)	5,3789(5)	8,5698(8)	105,85(4)
11	$KSrTb(BO_3)_2$	6,6342(9)	5,3828(5)	8,5788(9)	105,86(3)

Таблица 3.3 – Параметры элементарной ячейки образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, синтезированных методом II

№	Состав	a	b	c	β
1	$KSrY(BO_3)_2$	6,5766(3)	5,3544(7)	8,5142(1)	105,42(2)
2	$KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$	6,5865(7)	5,3619(6)	8,5269(1)	105,47(6)
3	$KSrY_{0,8}Tb_{0,2}(BO_3)_2$	6,5878(7)	5,3618(5)	8,5327(2)	105,50(3)
4	$KSrY_{0,7}Tb_{0,3}(BO_3)_2$	6,5948(3)	5,3625(8)	8,5419(8)	105,55(5)
5	$KSrY_{0,6}Tb_{0,4}(BO_3)_2$	6,5982(9)	5,3663(2)	8,5506(2)	105,62(7)
6	$KSrY_{0,5}Tb_{0,5}(BO_3)_2$	6,6072(1)	5,3662(2)	8,5542(5)	105,69(3)
7	$KSrY_{0,4}Tb_{0,6}(BO_3)_2$	6,6164(9)	5,3685(7)	8,5729(3)	105,75(5)
8	$KSrY_{0,3}Tb_{0,7}(BO_3)_2$	6,6279(8)	5,3714(6)	8,5756(6)	105,82(2)
9	$KSrY_{0,2}Tb_{0,8}(BO_3)_2$	6,6302(9)	5,3739(4)	8,5770(6)	105,83(1)
10	$KSrY_{0,1}Tb_{0,9}(BO_3)_2$	6,6343(5)	5,3740(5)	8,5791(8)	105,82(9)
11	$KSrTb(BO_3)_2$	6,6365(4)	5,3736(7)	8,5809(2)	105,83(2)

Таблица 3.4 – Параметры элементарной ячейки образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, синтезированных методом III

№	Состав	a	b	c	β
1	$KSrY(BO_3)_2$	6,5837(9)	5,3627(3)	8,5313(7)	105,49(30
2	$KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$	6,5870(4)	5,3641(7)	8,5350(9)	105,50(1)
3	$KSrY_{0,8}Tb_{0,2}(BO_3)_2$	6,5929(4)	5,3660(5)	8,5418(8)	105,54(4)
4	$KSrY_{0,7}Tb_{0,3}(BO_3)_2$	6,5974(6)	5,3662(9)	8,5458(2)	105,57(3)
5	$KSrY_{0,6}Tb_{0,4}(BO_3)_2$	6,6047(1)	5,3681(7)	8,5548(4)	105,62(5)
6	$KSrY_{0,5}Tb_{0,5}(BO_3)_2$	6,6084(6)	5,3693(5)	8,5584(5)	105,65(2)
7	$KSrY_{0,4}Tb_{0,6}(BO_3)_2$	6,6170(2)	5,3714(2)	8,5685(4)	105,71(6)
8	$KSrY_{0,3}Tb_{0,7}(BO_3)_2$	6,6225(4)	5,3729(8)	8,5752(5)	105,75(8)
9	$KSrY_{0,2}Tb_{0,8}(BO_3)_2$	6,6261(8)	5,3741(7)	8,5799(6)	105,78(3)
10	$KSrY_{0,1}Tb_{0,9}(BO_3)_2$	6,6304(2)	5,3760(9)	8,5854(9)	105,82(1)
11	$KSrTb(BO_3)_2$	6,6339(9)	5,3770(8)	8,5898(2)	105,84(6)

С одной стороны, близость радиусов Tb/Y приводит к небольшим изменениям параметров a, b и c, что делает их сравнение ненадежным. С другой стороны, изменение угла бета между крайними членами составляет около 0,3 градуса (рисунок 3.6). Таким образом, условия синтеза можно соотнести с линейностью графика угла бета. Предполагается, что значительные колебания угла бета для образцов, синтезированных методами I и II, являются следствием их неравновесности. Несмотря на быстрое охлаждение этих образцов, происходит частичный фазовый переход в низкотемпературную модификацию, о чем свидетельствуют рентгенограммы. На рисунке 3.5 видно, что дифрактограммы содержат пик при ~10°, который относится к низкотемпературной фазе. Отклонение значения угла бета для образцов, полученных методом III, от линейности составляет менее 1%, что свидетельствует о соблюдении закона Вегарда.

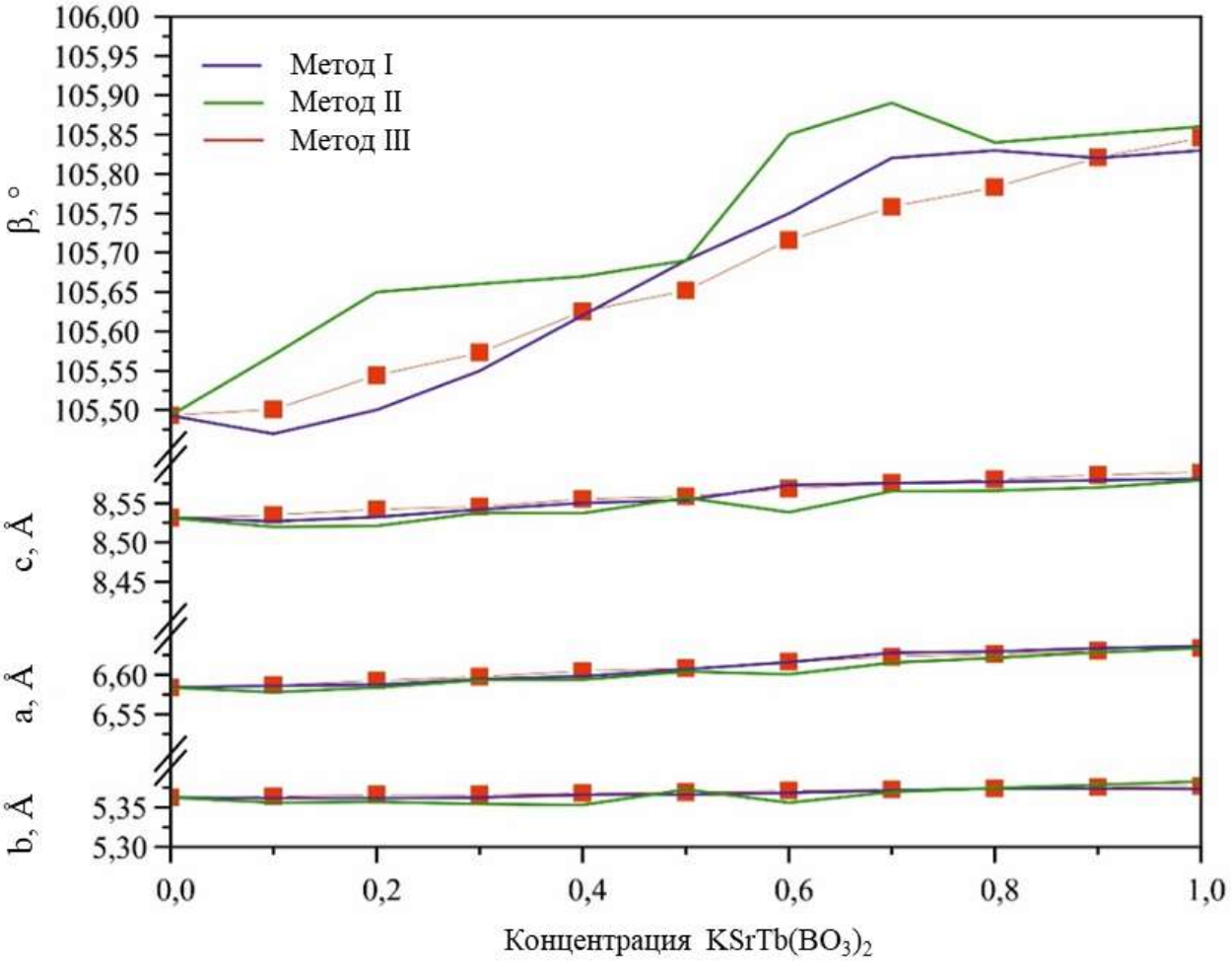


Рисунок 3.6 – Параметры элементарной ячейки синтезированных $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, полученных методами I – III [116]

3.1.1.1 Степени окисления тербия в кристаллах $KSrTb(BO_3)_2$

Катодолюминесцентный анализ показал зональное распределение Tb^{3+} в выращенных кристаллах. После отжига содержание Tb^{4+} снизилось, и неоднородности состава практически исчезли. (рисунок 3.7).

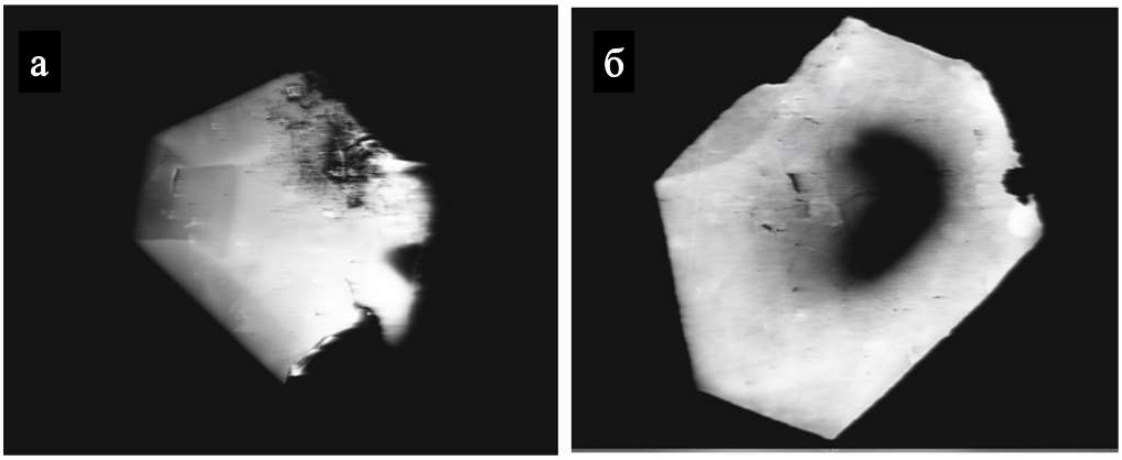


Рисунок 3.7 – Катодолюминесценция кристаллов $KSrTb(BO_3)_2$: а) выращенных, б) после отжига при 900°С на воздухе [116]

Было определено соотношение Tb^{3+} и Tb^{4+} для кристаллов $KSrTb(BO_3)_2$, подвергнутых последующему отжигу на воздухе. Сравнение спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) двух типов Tb, а именно $3d_{3/2}$ TbO_2 (Tb^{4+}) и $Na_3Tb(BO_3)_2$ (Tb^{3+}) со спектром $KSrTb(BO_3)_2$ показало, что в кристаллах содержится примерно 15% Tb^{4+} (рисунок 3.8).

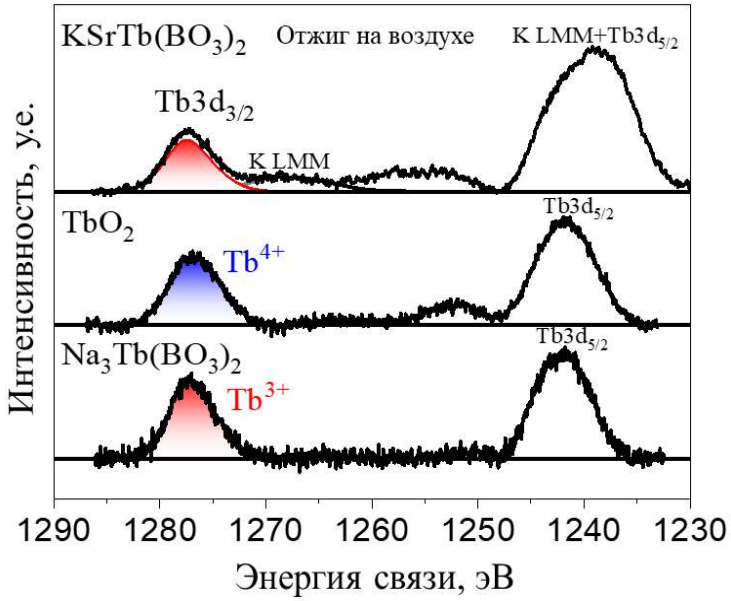


Рисунок 3.8 – Спектр РФЭС Tb3d для $KSrTb(BO_3)_2$ и стандартов TbO_2 и $Na_3Tb(BO_3)_2$ [116]

Наличие низкоэнергетической особенности в спектрах РФЭС для Tb4d $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ указывает на то, что ионы тербия обладают электронной структурой, отличной от структуры $Na_3Tb(BO_3)_2$, используемой в качестве стандарта (рисунок 3.9). Эта особенность наблюдается в 4d-спектрах Tb как кристаллов, так и порошка, прошедших отжиг в кислороде или водороде.

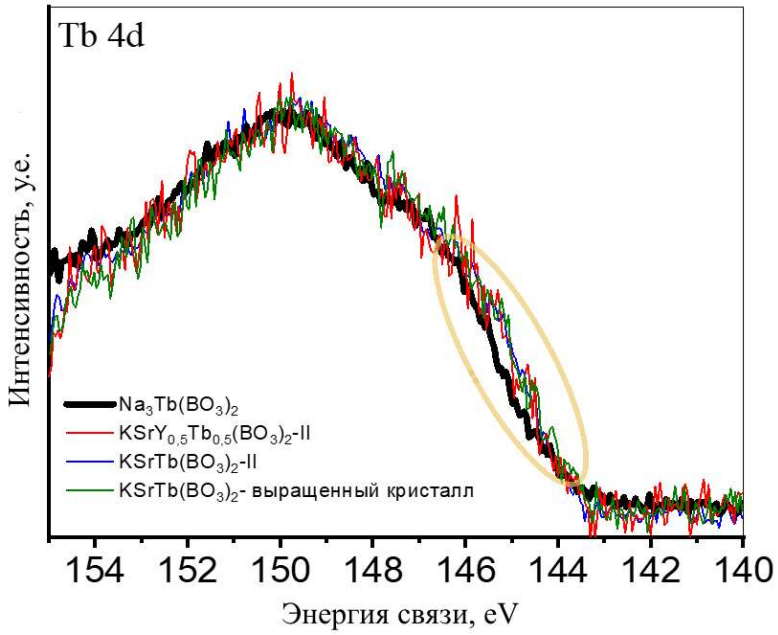


Рисунок 3.9 – Спектры РФЭС Tb4d для $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ [116]

В спектре РФЭС для Sr3d наблюдаются существенные различия для коричневого образца $KSrTb(BO_3)_2$, что может быть связано с разупорядочением ионов стронция (рисунок 3.10). Кроме того, в спектре Sr3d наблюдается еще одна низкоинтенсивная составляющая с интенсивностью 30%.

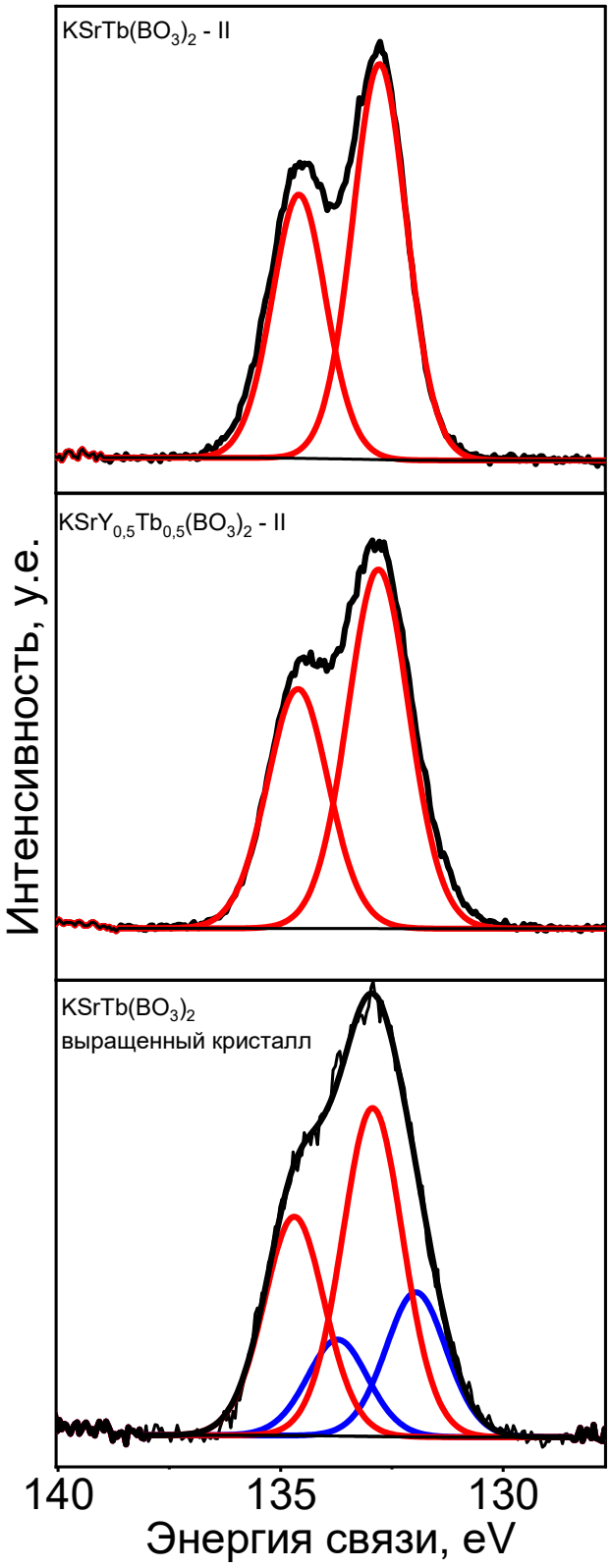


Рисунок 3.10 – Спектры РФЭС Sr 3d для $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ [116]

3.1.1.2 Фазовые переходы соединений

Данные ДСК для кристаллов $KSrTb(BO_3)_2$, $KSrY_{0,7}Tb_{0,3}(BO_3)_2$, $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$ и $KSrY(BO_3)_2$ представлены на рисунке 3.11. Во время нагревания все образцы демонстрируют два эндотермических пика при температурах приблизительно 585 и 1215°C. Вероятно, что высокотемпературные пики соответствуют инконгруэнтному плавлению. Можно заметить, что разложение и частичное улетучивание образца начинается при температуре около 1050°C, согласно кривой ТГ. Фазовый переход, аналогичный фазовому переходу семейства $NaSrR(BO_3)_2$, может быть причиной пика в диапазоне 575 (Y) – 591°C (Tb) [106]. Интересно, что эта температура перехода показывает немонотонное изменение в серии образцов. Например, при сравнении образцов с различными составами, такими как x = 0,3 и x = 1, практически не наблюдается заметной разницы (всего 1°C), что находится в пределах погрешности метода.

Согласно данным ДСК, рентгенофазового анализа порошков и монокристаллов, был обнаружен фазовый переход от высокотемпературной α-$KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ ($R\bar{3}m$) к низкотемпературному β-$KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ ($P2_1/m$) при температуре ниже 600°C.

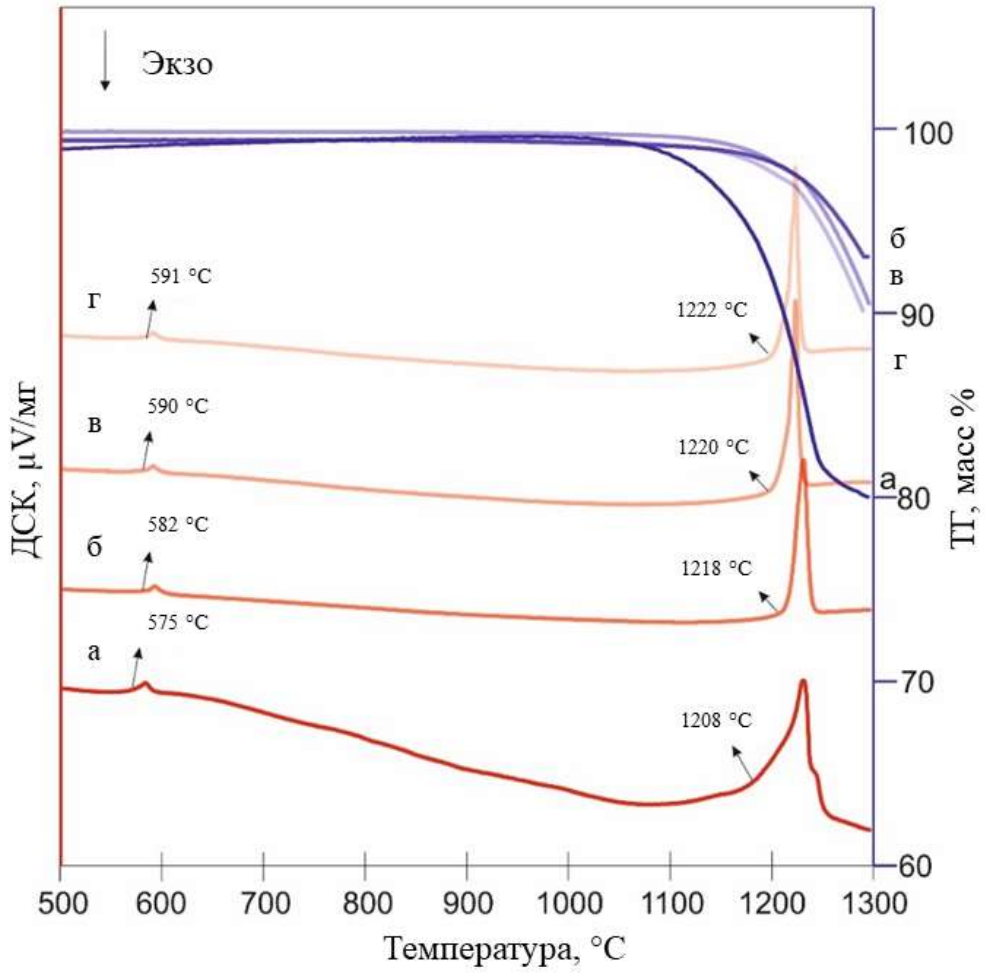


Рисунок 3.11 – Кривые ДСК и ТГ для кристаллов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ а) x=0, б) x=0,1, в) x=0,3, г) x=1, выращенных в растворителе [116]

Кристаллические структуры α-$KSrTb(BO_3)_2$ ($R\bar{3}m$) и β-$KSrTb(BO_3)_2$ ($P2_1/m$) и параметры элементарной ячейки для обеих модификаций приведены на рисунке 3.12 и в таблице 3.5.

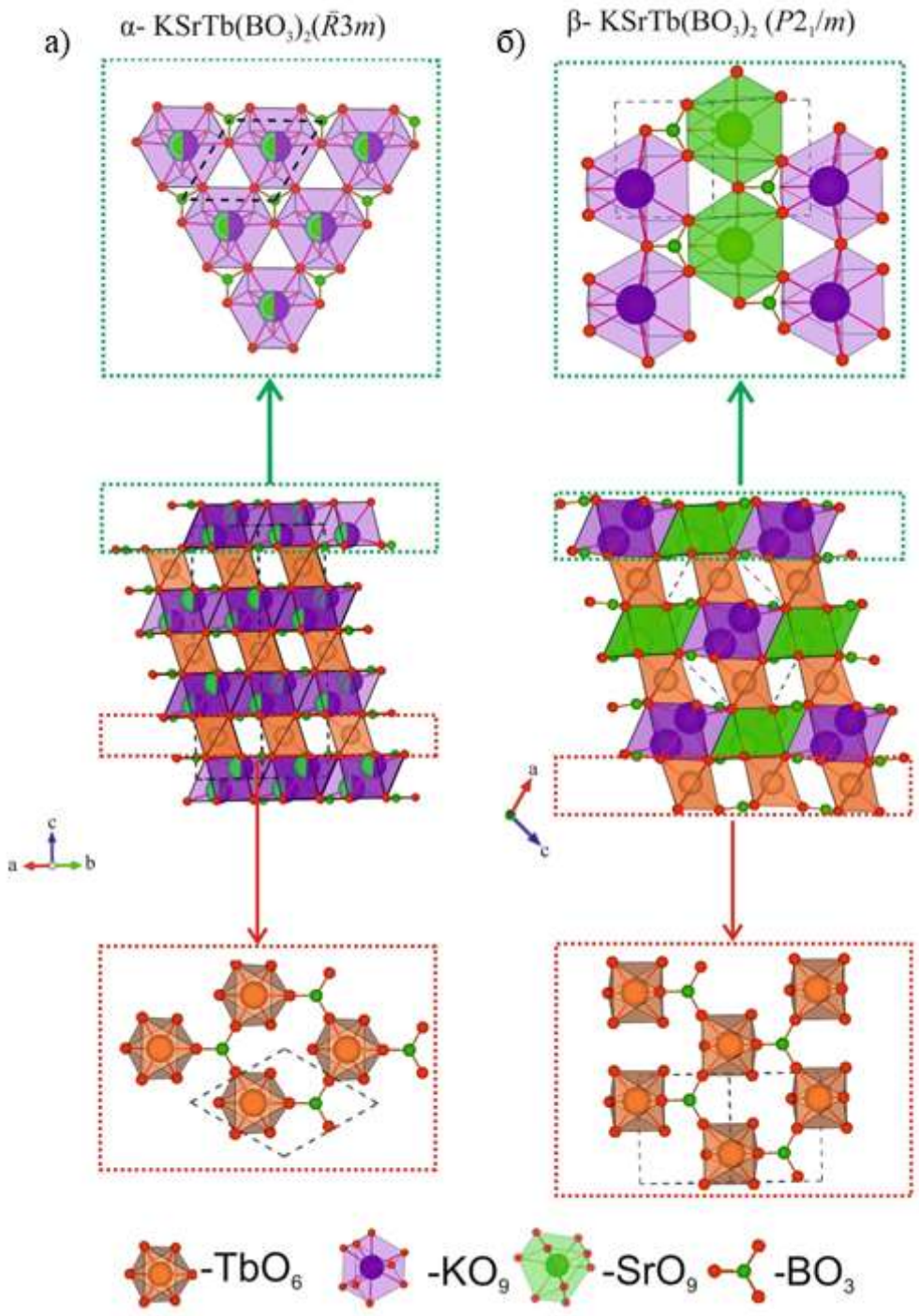


Рисунок 3.12 – Кристаллическая структура
а) высокотемпературной α-$KSrTb(BO_3)_2$ ($R\bar{3}m$) модификации и
б) низкотемпературной β-$KSrTb(BO_3)_2$ ($P2_1/m$) модификации [116]

Эти структуры образованы слоями плоских $[BO_3]^{3-}$ треугольников, октаэдров TbO_6, полиэдров KO_9 и SrO_9. Важно отметить, что слои $[BO_3]^{3-}$ имеют разное выравнивание между [001] и [010] для пространственных групп

$R\bar{3}m$ и $P2_1/m$. Эти полиморфные модификации имеют различное распределение катионов 1+ и 2+ в отличие от редкоземельных элементов, координированных восемью атомами кислорода и расположенных в слое. Крупные катионы калия (K^+) и стронция (Sr^{2+}) занимают одни и те же позиции в α-модификации. Однако в β-модификации они распределяются не отдельными слоями, как в α-модификации, а цепочками вдоль направления (010), что приводит к искажению всей структуры и снижению симметрии решетки. Степень искажения октаэдров тербия можно варьировать, изменяя температуру от 0,008 (27°C) до 0,010 (500°C) для моноклинной фазы [125]. В высокотемпературной фазе степень искажения составляет 0,011 при 600°C.

Таблица 3.5 – Параметры кристаллов, сбора данных и детали уточнения структуры $KSrTb(BO_3)_2$

Химическая формула	$KSr_{0,98}Tb_{1,02}(BO_3)_2$	$KSr_{0,98}Tb_{1,02}(BO_3)_2$	$KSr_{0,98}Tb_{1,02}(BO_3)_2$	$KSr_{0,98}Tb_{1,02}(BO_3)_2$
Температура (°C)	27	500	600	27 (после охлаждения)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Тригональная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$R\bar{3}m$	$P2_1/m$
a (Å)	6,6425(2)	6,6938(3)	5,4030(2)	6,6542(4)
b (Å)	5,3809(2)	5,4020(2)	5,4030(2)	5,3812(3)
c (Å)	8,5952(3)	8,6464(3)	17,8816(8)	8,5775(5)
β (°)	105,819(4)	106,100(4)	90	105,731(6)
γ			120	
V (Å^3)	295,580(18)	300,39(2)	452,07(4)	295,64(3)
Z	2	2	1	2
Рассчитанная плотность, D_x (г см$^{-3}$)	4,531	4,458	4,444	4,530
Размер кристалла (мм)	0,02 · 0,05 · 0,07			
Кристаллическая форма	Прямоугольное зерно			
Сбор данных				
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy, детектор HyPix			
Излучение; λ	MoK_α, 0,71073			
Диапазон данных θ (º); h, k, l	-9 < h < 9, -13 < k < 13, -15 < l < 11	-9 < h < 9, -7 < k < 4, -11 < l < 11	-7 < h < 7, -4 < k < 7, -23 < l < 23	-9 < h < 9, -7 < k < 7, -11 < l < 8
Количество измеренных отражений	2763	2866	1373	3427
Полные отражения (N_2) / наблюдаемые (N_1)	775	795	173	803
Критерий для наблюдаемых отражений	$I > 3\sigma(I)$			
R_{int} (%)	2,42	3,00	3,33	2,74
Уточнение				
R_1, wR_1 [$I > 3\sigma(I)$]	0,0198	0,0236	0,0180	0,0309
R_1, wR_1 [all]	0,0213	0,0262	0,0425	0,0425
GooF (хорошее соответствие)	1,105	1,115	1,139	1,151

3.1.1.3 Характеристики люминесценции и цветности

Спектры ВФЛ и ФЛ синтезированного методами I, II и III $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ показаны на рисунке 3.13. В спектрах ВФЛ присутствует ряд характерных полос, принадлежащих электронным переходам ионов тербия Tb^{3+}, подробно описанных в литературе [33,35,126]. Стоит отметить, что для возбуждения люминесценции материалов, легированных Tb, обычно используются УФ-светодиоды с длиной волны 370 – 380 нм. Это связано с f-f-переходами ионов Tb^{3+} из основного состояния ($^7F_6$) в состояния $^5D_2$ (360 нм), $^5L_{10}$ (368 нм) и $^5G_6$ (375 нм), которые приводят к появлению нескольких резких пиков ВФЛ в диапазоне от 320 до 380 нм.

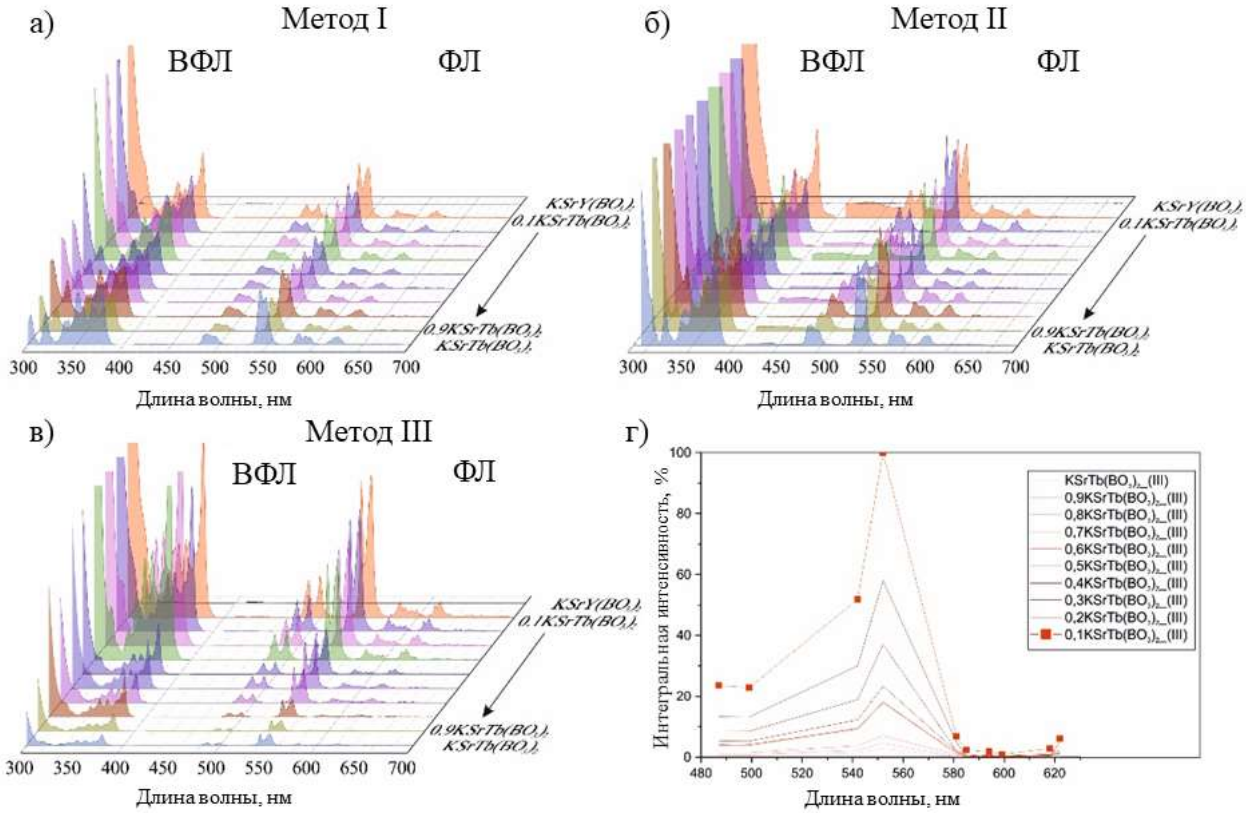


Рисунок 3.13 – Спектры ВФЛ и ФЛ образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, синтезированных методами а) I, б) II, в) III и г) Интегральная интенсивность ФЛ при λ_{ex} = 375 нм и λ_{em} = 546 нм для образцов, полученных методом III [116]

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) имеют выраженную полосу с максимумом при 552 нм ($^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$). Расщепление полос – обычная особенность соединений тербия [127], но иногда они могут сливаться в одну [35]. Кроме того, в спектре ФЛ идентифицировано несколько полос, в которых наблюдаются переходы от $^5D_4$ (360 – 470 нм) и $^5D_3$ (480 – 630 нм) к ^7F_i (I = 2, 3, 4, 5, 6).

Результаты свидетельствуют о том, что интенсивность люминесценции образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, синтезированных методами I и II, остается относительно стабильной. Это явление, вероятно, связано со сложным взаимодействием между распределением атомов тербия по различным

кристаллографическим позициям, изменением валентностей и неполным полиморфным переходом. Согласно рисунку 3.13г, максимальная интенсивность люминесценции, связанная с переходами $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$, наблюдается при содержании тербия x = 0,1. При высоких концентрациях Tb снижение интенсивности люминесценции происходит за счет взаимодействия между активными ионами, например, безызлучательных процессов. Таким образом, при высоких концентрациях ионов активатора происходит концентрационное тушение. Результаты исследования концентрационного тушения люминесценции согласуются с результатами исследования времени жизни возбужденного состояния, как показано на рисунке 3.14. Увеличение содержания Tb сопровождается уменьшением времени жизни для всех методов синтеза. Однако спектры времени жизни восстановленных образцов (метод II, III) имеют двуэкспоненциальный спад, что может указывать на две разных позиций Tb^{3+} в кристаллической структуре [127]. Такое поведение, скорее всего, связано с возможностью перехода тербия в положение стронция, что подтверждено химическим анализом и РФЭС (рисунок 3.9).

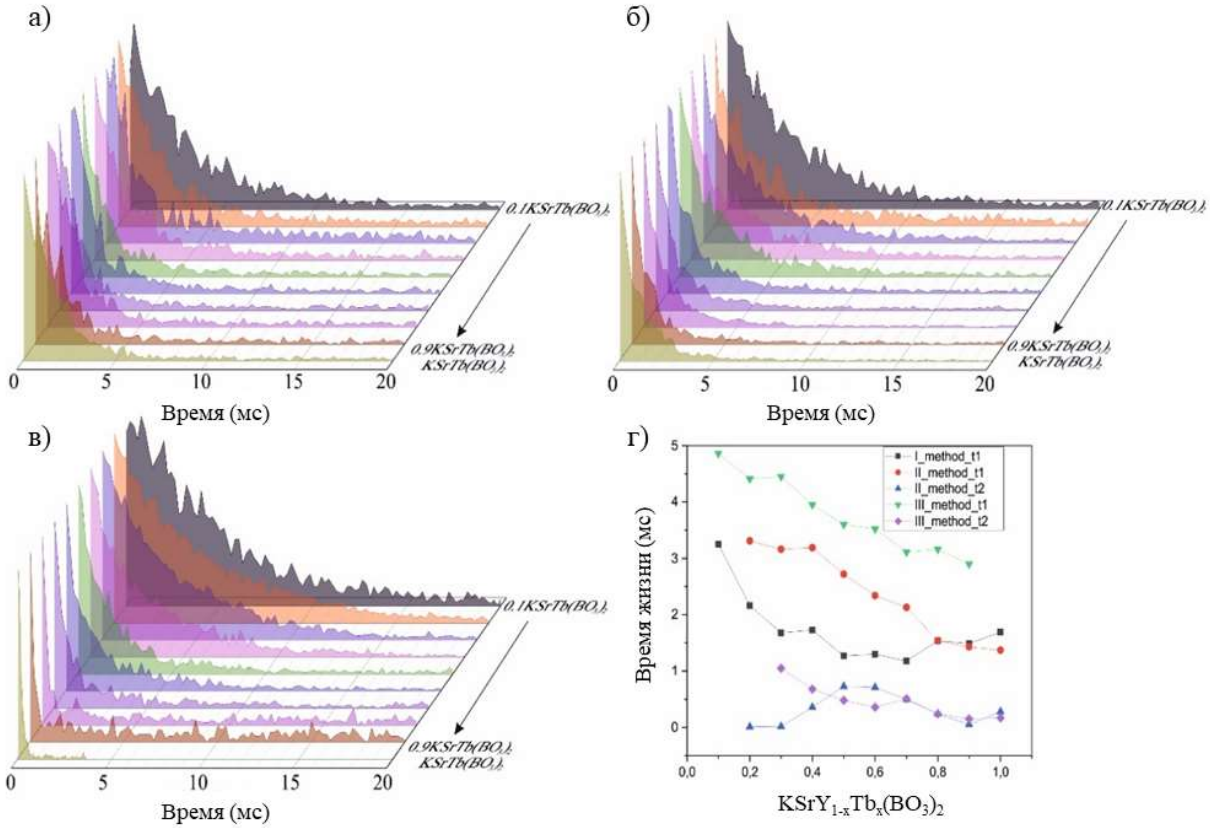


Рисунок 3.14 – Время жизни люминесценции образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$, полученных методами а) I, б) II, в) III и г) объединенные данные [116]

На рисунке 3.15 показаны диаграммы цветности CIE для возбуждения 375 нм $KSrY_{0,1}Tb_{0,9}(BO_3)_2$ и $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$, которые были синтезированы методами I, II и III. Интересно отметить, что координаты цветности CIE образцов, полученных методами I и II, попадают в зону зеленого излучения. Однако изменение метода приготовления (метод III) приводит к смещению

координат в зону синего излучения. Следовательно, изменяя способ синтеза, можно добиться регулируемого по цвету спектра излучения, охватывающего диапазон от зеленого до синего.

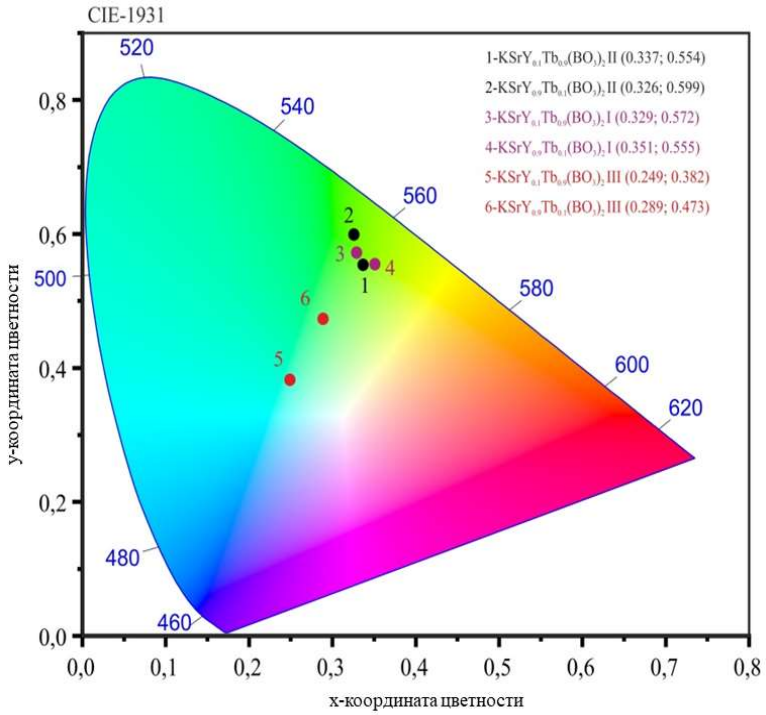


Рисунок 3.15 – Диаграммы CIE образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ после методов I, II и III, λ_{ex} = 375 нм, T = 300 K [116]

Спектры флуоресценции ВФЛ и ФЛ кристаллов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ показаны на рисунке 3.16. Образцы с x = 0,1, 0,3 и 1 сравнивались с точки зрения изменений, вызванных отжигом при 900°C на воздухе. В целом спектры ВФЛ и ФЛ хорошо согласуются со спектрами синтезированных образцов (рисунок 3.13). Было обнаружено, что в случае кристаллов отжиг на воздухе усиливает интенсивность свечения за счет превращения тербия 4+ в тербий 3+.

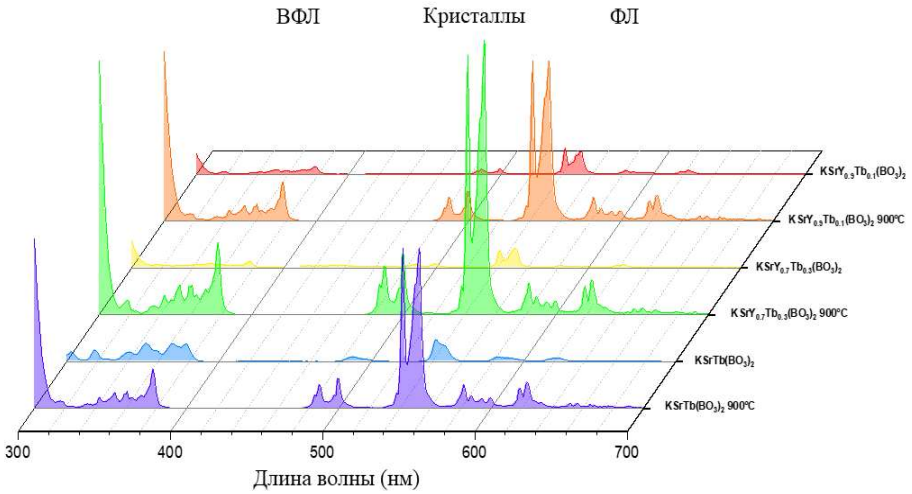


Рисунок 3.16 – Спектры ВФЛ и ФЛ кристаллов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ (x = 0,1, 0,3 и 1), выращенных и затем отожженных при 900°C на воздухе. λ_{ex} = 375 нм и λ_{em} = 546 нм [116]

3.1.2 Легирование $KSrY(BO_3)_2$ ионами церия

На рисунке 3.17 показаны рентгеновские дифрактограммы $KSrY(BO_3)_2$, легированного ионами церия с концентрациями 0,02, 0,05 и 0,07. Исследуемые сложные бораты демонстрируют изоструктурность с $KSrY(BO_3)_2$, что свидетельствует об их кристаллизации в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$. По дифрактограммам можно сделать вывод о том, что ионы церия с концентрациями 0,02 и 0,05 были внедрены в решетку. Было обнаружено, что ионы церия встраиваются в структуру, замещая ионы иттрия из-за близости их ионного радиуса и валентностей. Однако на дифрактограмме образца $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}07Ce^{3+}$ в интервале $2\theta = 34 – 35°$ наблюдаются небольшие пики, указывающие на формирование примесной фазы в виде $KSr_4(BO_3)_3$.

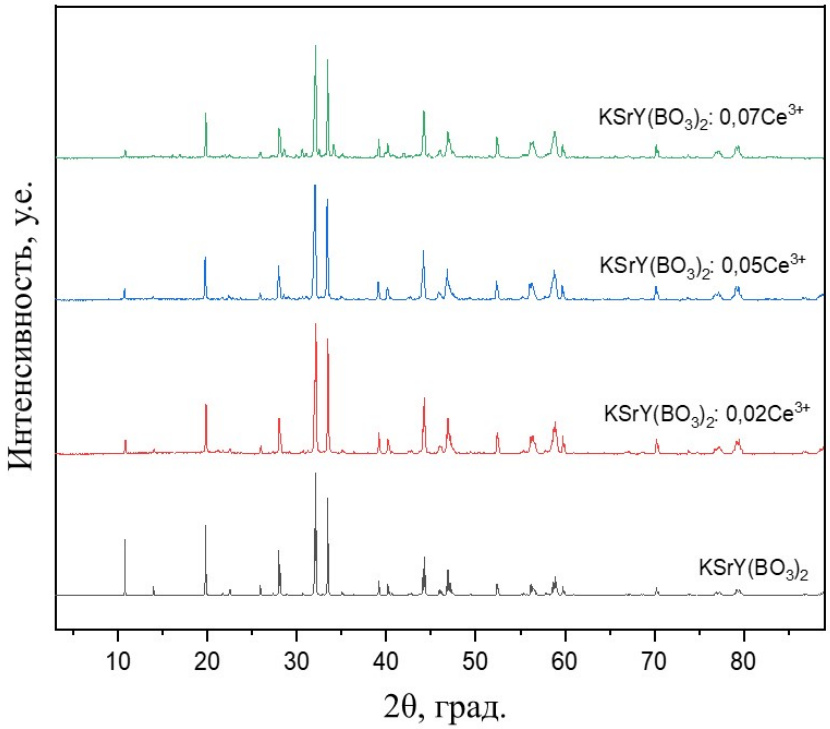


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы образцов $KSrY_{1-x}(BO_3)_2$: xCe (0,02, 0,05 и 0,07) [112]

Из дифрактограммы $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$ можно увидеть, что экспериментальные данные образца хорошо соответствуют расчетной дифрактограмме (рисунок 3.18).

Каждый атом бора в кристаллической структуре связывается с тремя атомами кислорода. Образовавшиеся плоские треугольники в виде $(BO_3)_3$ укладываются слоями в плоскости. А между слоями располагаются атомы иттрия окруженные шестью атомами кислорода формирующиеся в виде октаэдры. В кристаллической структуре между боратными слоями находятся по одному слою атомов. Рассчитанные параметры элементарной ячейки образца $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$, с уточнением по Ле Бэйлу (рисунок 3.18), приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Параметры кристаллической структуры для образцов $KSrY(BO_3)_2$ и $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$

	$KSrY(BO_3)_2$	$KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Параметры ячейки, Å	a = 9,2743(3) b = 5,35919(12) c = 6,5749(2)	a = 9,2861(3) b = 5,3654(6) c = 6,5854(14)
Объем ячейки V, $Å^3$	289,386(14)	289,7(1)

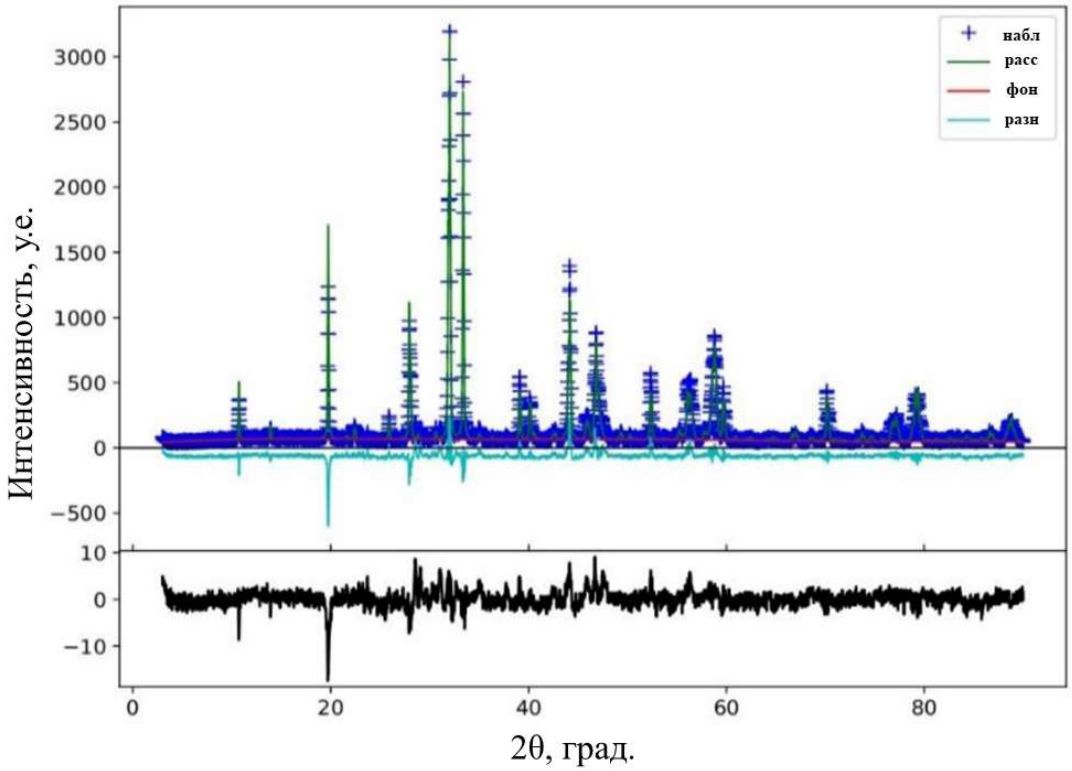


Рисунок 3.18 – Уточнённый по методу Le Bail результат образца $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$, экспериментальная (синяя) и расчетная (зеленая) дифрактограммы [112]

3.1.2.1 Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства были изучены для соединения $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$, поскольку рентгенофазовый анализ не обнаружил примесные фазы при данном содержании церия [112]. В спектре возбуждения видно $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$ имеет широкую полосу излучения на длине волны 342 нм, что отвечает за возбуждение иона церия из основного состояния $^2F_{7/2}$ в возбужденное состояние $^5D_1$ (рисунок 3.19).

Рисунок 3.20 демонстрирует спектр люминесценции соединения $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}05Ce^{3+}$ при длине волны 342, обусловленный электронными переходами от возбужденного состояния $^5D_1$ в основное состояние $^2F_{7/2}$. В течение 360 минут осуществлялось наблюдение за процессом восстановления с целью оценки устойчивости окисления ионов церия (+3). В спектре

люминесценции соединения $KSrY(BO_3)_2$: $0,05Ce^{3+}$, облучаемого при 342 нм, заметны электронные переходы от возбужденного состояния $^5D_1$ в основное состояние $^2F_{7/2}$. Широкая полоса, которая соответствует этому переходу, излучает синий цвет при длине волны 440 нм. Согласно рисунку 3.20, наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции во времени.

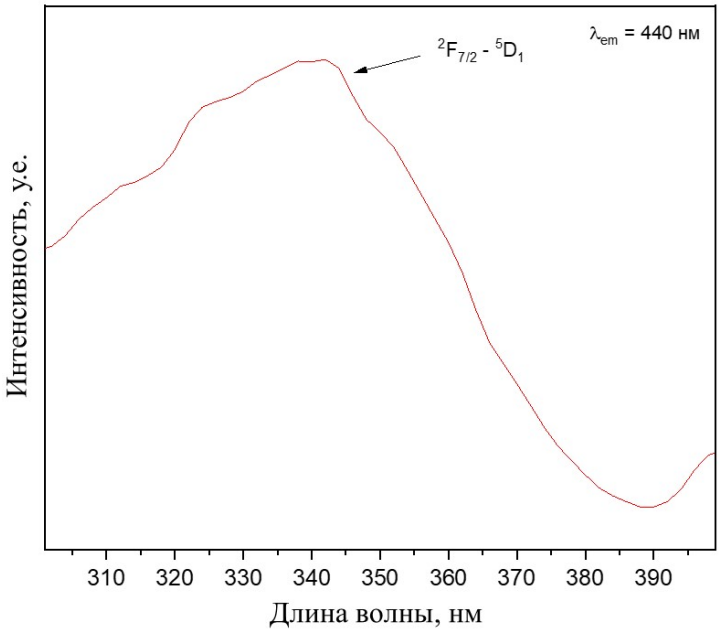


Рисунок 3.19 – Спектр возбуждения $KSrY(BO_3)_2$: $0,05Ce^{3+}$ при длине волны 440 нм [112]

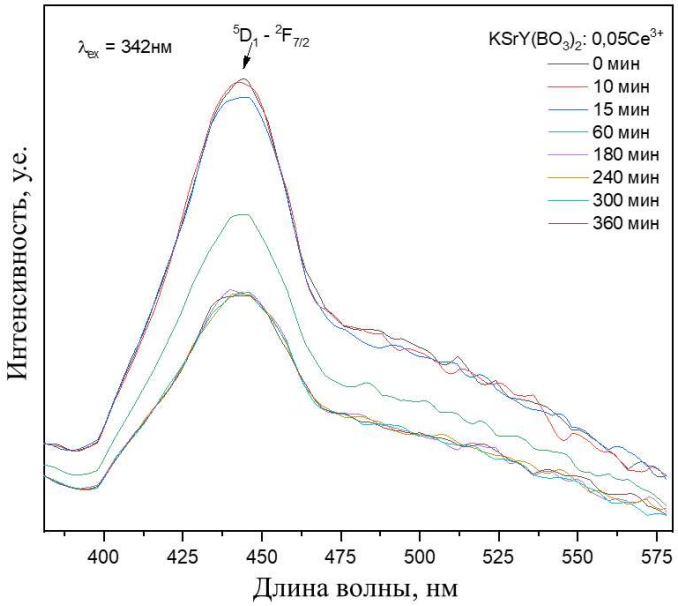


Рисунок 3.20 – Спектр люминесценции $KSrY(BO_3)_2$: $0,05Ce^{3+}$ при длине волны 342 нм [112]

На рисунке 3.21 приведен результат анализа кинетики окисления ионов церия. В течение первых трёх часов отмечается существенное снижение интенсивности люминесценции ионов Ce^{3+}. После трёх часов уменьшение интенсивности люминесцентного излучения прекратилось. Это позволяет

оценить долю (~50%) окисленных ионов церия, исходя из отношения начальной и конечной интенсивности пика, соответствующего переходу $^5D_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Вероятное снижение интенсивности люминесцентного свечения может быть связано с окислением ионов церия в приповерхностных слоях порошка либо присутствием различных структурных позиций церия, и происходит окислению в одной из этих позиций.

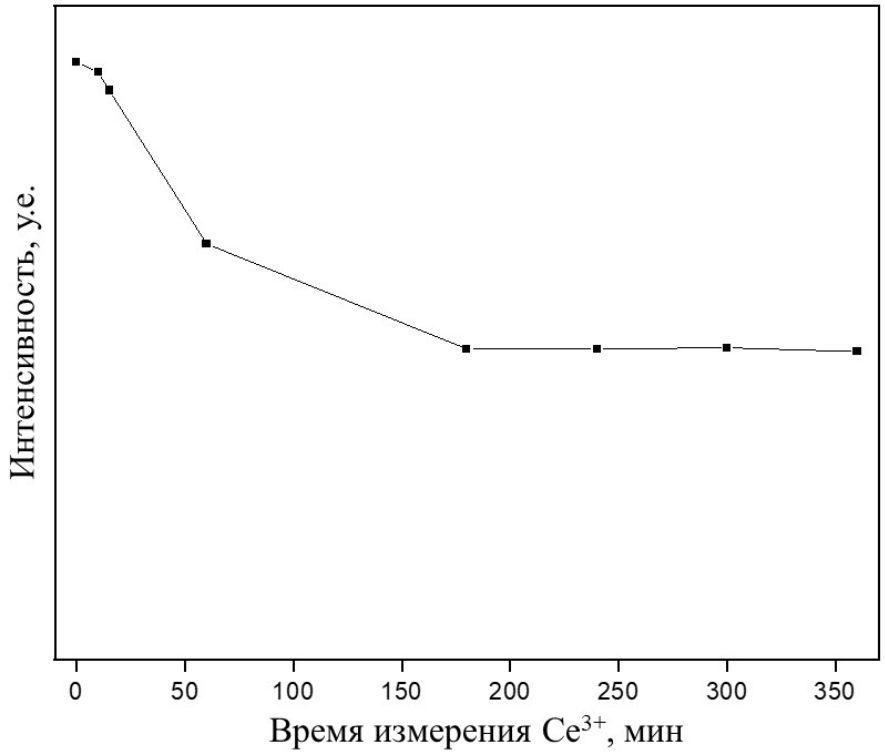


Рисунок 3.21 – Зависимость интенсивность люминесценции Ce^{3+} при длине волны 342 нм от времени измерения [112]

3.1.3 Легированное ионами европия

На рисунке 3.22 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных соединений $KSrY(BO_3)_2$: xEu^{3+} (x = 0,2, 0,5 и 0,7) и расчетная дифрактограмма $KSrY(BO_3)_2$. Согласно полученным данным, полученные образец с концентрацией x = 0,2 является изоструктурным $KSrY(BO_3)_2$ и кристаллизуется в моноклинной системе с пространственной группой $P2_1/m$. При увеличении содержания ионов Eu^{3+} до x = 0,5 на дифрактограмме наблюдаются пики в области 2θ = 28-35°, что связано с образованием примесной фазы $SrY_3(BO_3)_3$. Дальнейшее повышение концентрации европия до x = 0,7 приводит к увеличению интенсивности пиков, относящихся к данной примеси, а также к их постепенному смещению в область больших углов, что может быть связано с изменениями в параметрах кристаллической решётки в результате замещения ионов.

Элементный состав образца $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$ был определён методом энергодисперсионного анализа (ЭДС), проведённого с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (таблица 3.7). Согласно полученным данным, состав соединения соответствует формуле $K_{1,044}Sr_{1,040}Y_{0,602}Eu_{0,313}(BO_3)_2$. Полученные данные находятся в хорошем

согласии с результатами рентгенофазового анализа, который также указывает на наличие примесной фазы при указанной концентрации европия. В то же время для образца с концентрацией Eu^{3+} x = 0,2 наличие побочных фаз не зафиксировано. В связи с этим образец с x = 0,2 был выбран в качестве люминофора для последующего изготовления прототипа светодиода.

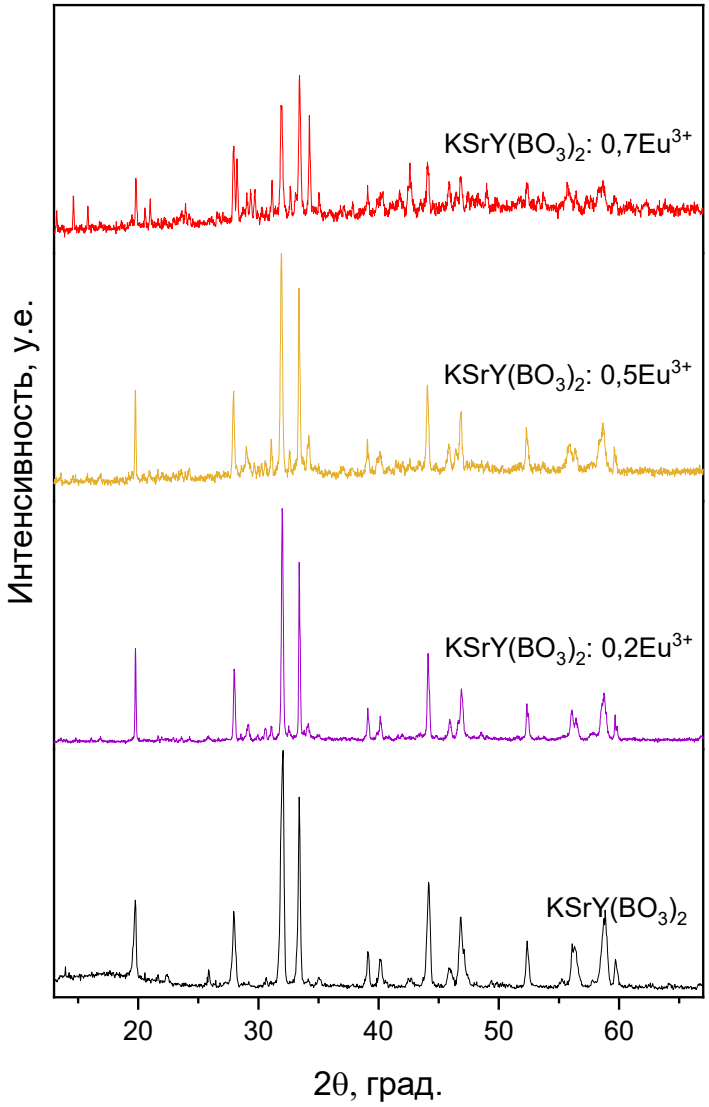


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы образцов $KSrY(BO_3)_2$, $KSrY(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$, $KSrY(BO_3)_2$: $0,5Eu^{3+}$ и $KSrY(BO_3)_2$: $0,7Eu^{3+}$

Таблица 3.7 – Элементный состав $KSrY(BO_3)_2$: $0,5Eu^{3+}$

Спектр	**K**	**Sr**	**Y**	**Eu**
Спектр 26	1,04909	1,034184	0,611102	0,305624
Спектр 27	1,046256	1,050882	0,607258	0,295604
Спектр 28	1,032657	1,045185	0,598856	0,323302
Спектр 29	1,051166	1,031454	0,590423	0,326957
Среднее значение ± ОСО	1,044±0,008	1,040±0,009	0,602±0,009	0,313±0,015

3.1.3.1 Люминесцентные свойства

На рисунке 3.23 показаны спектры излучения люминофоров $KSrY(BO_3)_2$: xEu^{3+} (x = 0,2, 0,5 и 0,7) при возбуждении при длине волны 246 нм. Видно, что все пики эмиссии расположены при 594, 614, 655 и 705 нм, которые относятся к переходам, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ионов европия. Хорошо известно, что люминесценция Eu^{3+} очень чувствительна к симметрии окружения кристаллического поля. Видно по рисунку, что доминирует красное излучение $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, чем оранжевое излучение с энергетическим переходом $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

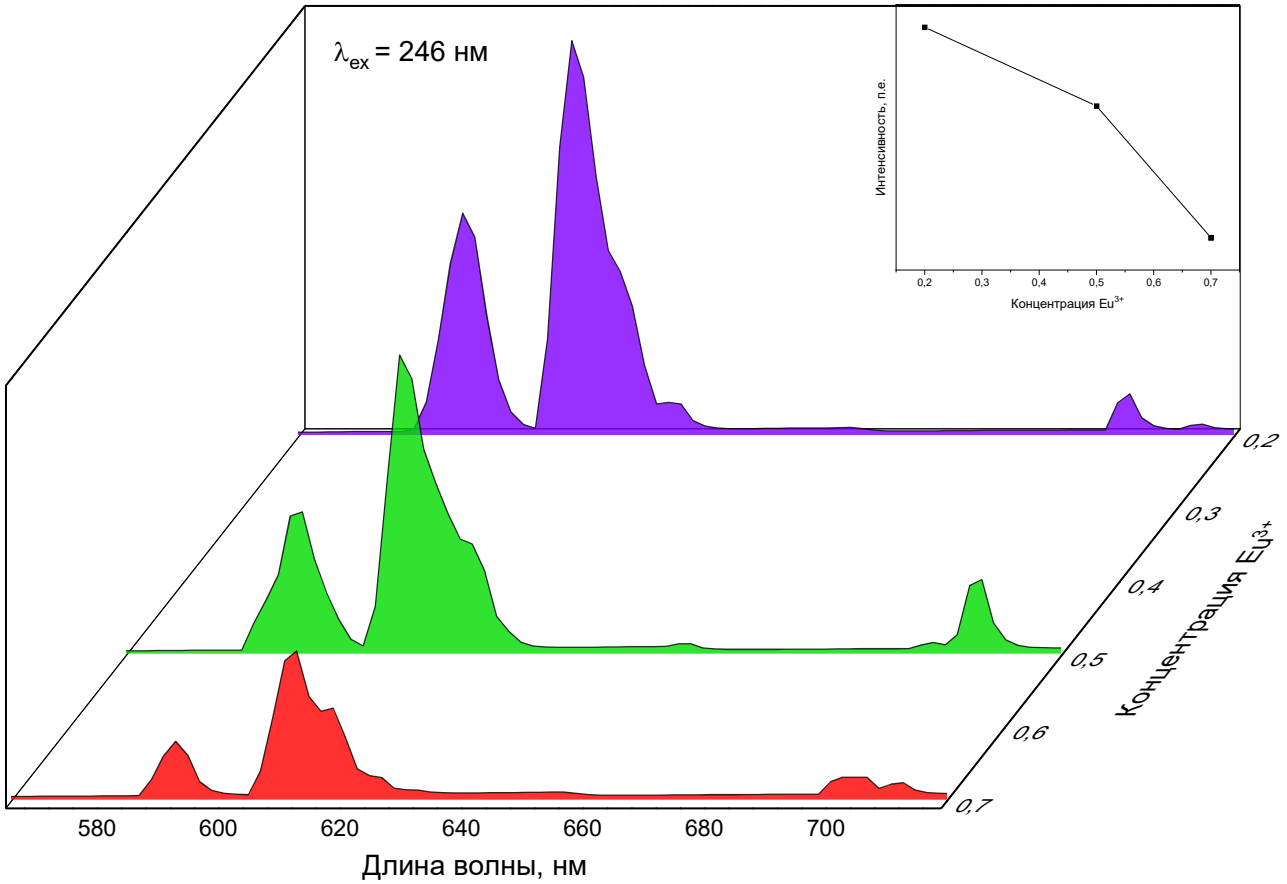


Рисунок 3.23 – Спектры люминесценции для образцов $KSrY(BO_3)_2$: xEu^{3+} (x = 0,2, 0,5, 0,7)

3.1.4 Легированное ионами иттербия

Рентгеновские дифрактограммы соединений $KSrY(BO_3)_2$, легированных ионами тербия и иттербия и полученных методом твердофазного синтеза, приведены на рисунке 3.24. Все исследованные образцы являются изоструктурными с расчётной дифрактограммой $KSrY(BO_3)_2$.

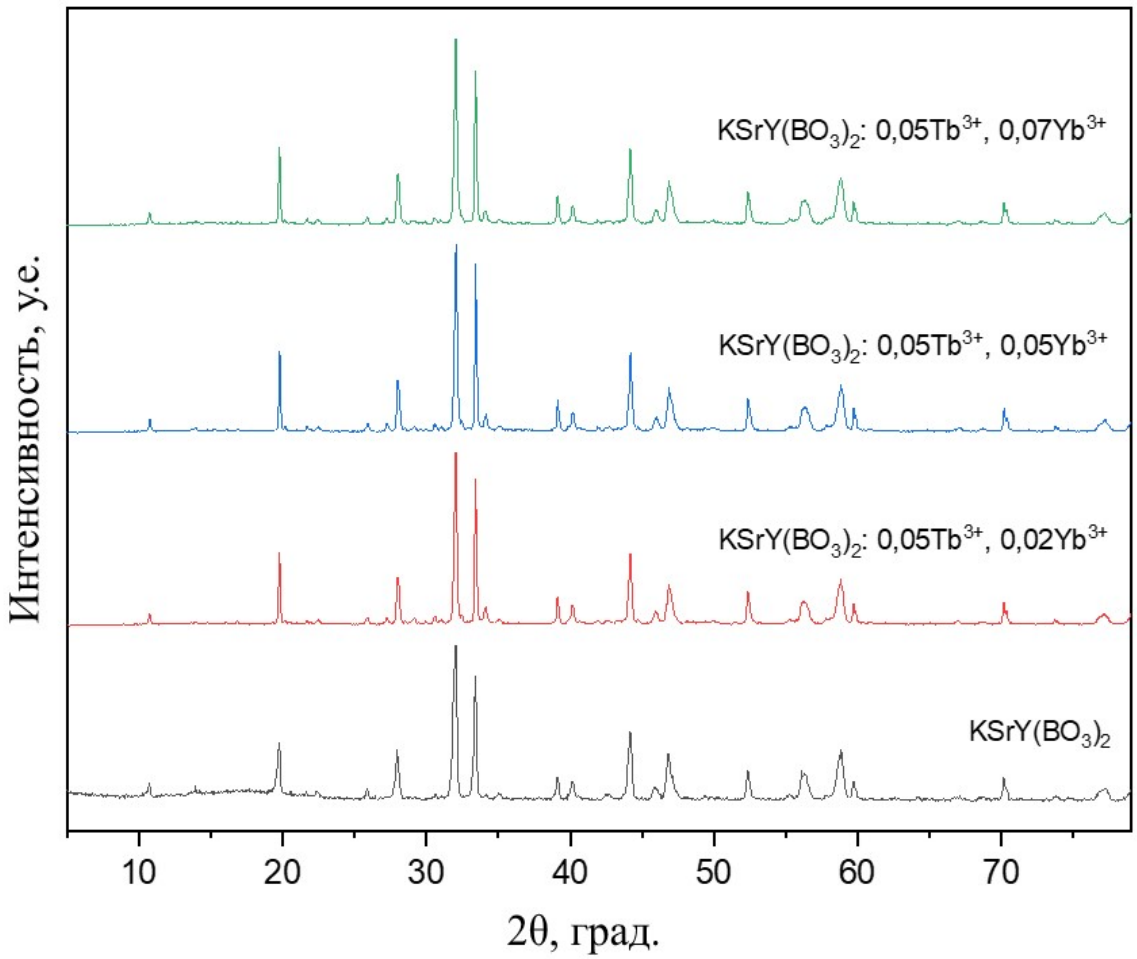


Рисунок 3.24 – Рентгенограммы порошков $KSrY(BO_3)_2$, легированных ионной парой Tb^{3+}/Yb^{3+}

Элементный состав образца $KSrY(BO_3)_2$: $0,05Yb^{3+}$ был определён методом энергодисперсионного анализа, проведённого с использованием сканирующей электронной микроскопии (таблица 3.8). Согласно полученным данным, состав соединения соответствует формуле $K_{1,033}Sr_{1,098}Y_{0,817}Yb_{0,052}(BO_3)_2$.

Таблица 3.8 – Элементный состав $KSrY(BO_3)_2$: $0,05Yb^{3+}$

Спектр	K	Sr	Y	Yb
Спектр 85	1,019	1,1	0,808	0,073
Спектр 86	1,034	1,105	0,824	0,037
Спектр 87	1,037	1,099	0,819	0,045
Спектр 88	1,048	1,081	0,815	0,0562
Спектр 89	1,027	1,104	0,821	0,04779
Среднее значение ± ОСО	1,033±0,011	1,098±0,010	0,817±0,006	0,052±0,014

3.2 Получение и люминесцентные свойства люминофоров на основе $NaBaSc(BO_3)_2$

3.2.1 Легирование ионами европия

Рентгеновские дифрактограммы (рисунок 3.25) полученных $NaBaSc(BO_3)_2$: xEu^{3+} (x = 0,2, 0,5 и 0,7) сравнивали с расчетной дифрактограммой $NaBaSc(BO_3)_2$ Согласно полученным данным, полученный образец с концентрацией 0,2 изоструктурен $NaBaSc(BO_3)_2$ и кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}$. Рентгенфазовый анализ показал, что при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} в соединении наблюдается формирование примесных фаз, что отражается на дифрактограммах. В области 2θ = 14 и 16° появляются примесные пики EuB_8O_{15}, интенсивность которых увеличивается с ростом содержания ионов европия, сопровождаясь смещением в сторону больших углов. Аналогично, в интервале 2θ = 28-33° выявлено образование фазы Eu_2O_3, для которой также характерно усиление пиков и их смещение в сторону больших углов по мере увеличения концентрации Eu^{3+}.

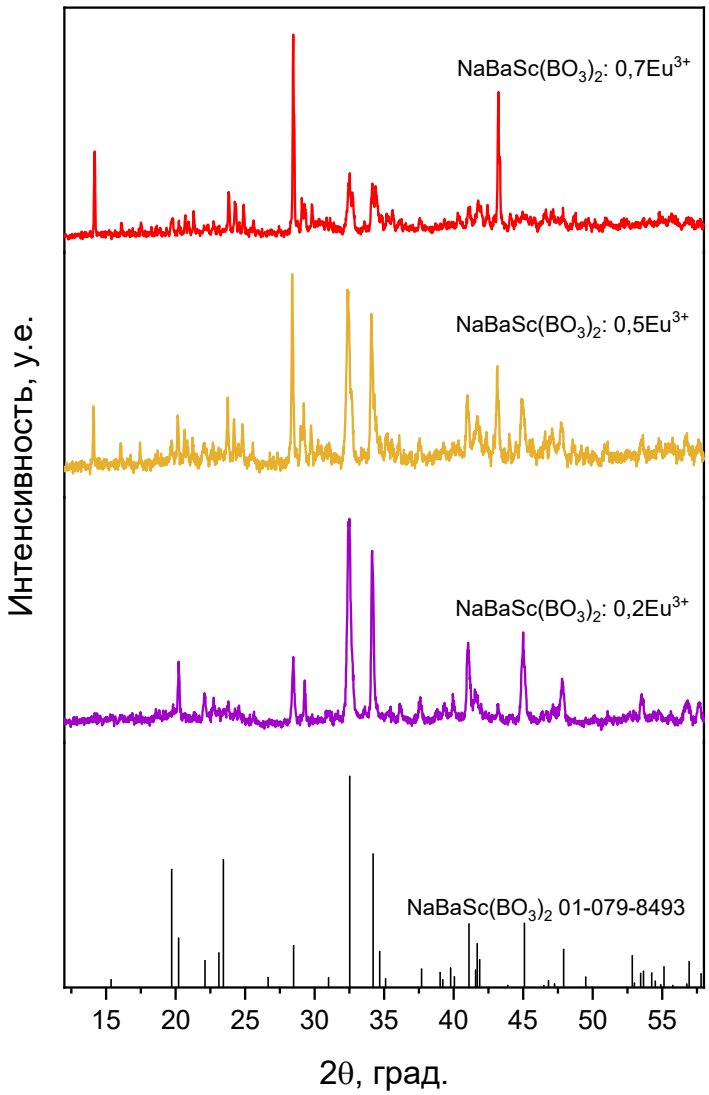


Рисунок 3.25 – Рентгенограммы образцов $NaBaSc(BO_3)_2$, $NaBaSc(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$, $NaBaSc(BO_3)_2$: $0,5Eu^{3+}$ и $NaBaSc(BO_3)_2$: $0,7Eu^{3+}$

Поверхность, размер и форма выращенного кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$ проверяли с помощью сканирующей электронной микроскопии. Энергодисперсионный спектральный анализ подтвердил присутствие компонентов в порошковых образцах. Изображение кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$ показано на рисунке 3.26.

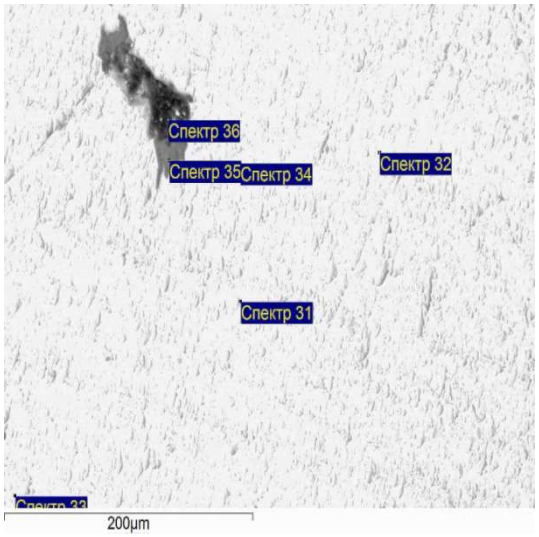


Рисунок 3.26 – Изображение кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$

Требовалось определить химическую формулу соединения $NaBaSc(BO_3)_2$ после допирования ионами европия, уточнить количество ионов европия, внедрённых в структуру, и установить, какие ионы были замещены в кристаллической решётке. Определение содержания легких элементов, таких как бор и кислород (таблица 3.9), методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в сканирующем электронном микроскопе обладает ограниченной точностью. Причиной этого является слабая интенсивность характеристических рентгеновских линий из-за низких атомных номеров этих элементов, что затрудняет их детектирование на фоне шума. В связи с этим расчет проводится на основе соотношения катионов в соединении.

Таблица 3.9 – Элементный состав кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$

Спектр	**Na**	**Ba**	**Sc**	**Eu**
Спектр 31	0,906	1,029	1,036	0,0284
Спектр 32	0,888	1,029	1,022	0,0613
Спектр 33	0,852	1,050	1,065	0,0329
Спектр 34	0,895	1,030	1,043	0,0317
Среднее значение ± ОСО	0,885±0,023	1,035±0,010	1,041±0,017	0,038±0,015

Особую сложность в материаловедении представляет исследование соединений когда под воздействием электронного пучка исследуемая область материала начинает деградировать, что приводит к невозможности получения

идентичных результатов при повторных измерениях. Повторное облучение той же области вызывает изменения её структуры, что может приводить к сдвигу области анализа, и, таким образом, выполнение нескольких измерений в одной и той же точке становится невозможным [128]. В подобных условиях метод энергодисперсионного анализа обладает особой значимостью. Однако его ключевым недостатком является высокая зависимость от поверхностного эффекта: результаты измерений значительно зависят от выбранной точки воздействия электронного пучка. Для повышения достоверности анализа рекомендуется проводить измерения в нескольких точках поверхности материала с последующим вычислением среднего значения и стандартного отклонения. Такой подход позволяет снизить влияние деградации локальных областей и существенно повысить точность и надежность получаемых данных.

По результатам исследования методом сканирующей электронной микроскопии кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$ установлено, что состав соединения соответствует формуле $Na_{0,885}Ba_{1,035}Sc_{1,041}Eu_{0,038}(BO_3)_2$, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Дополнительно показан спектр ЭДС кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$ на рисунке 3.27. Спектр ЭДС показывает несколько специфических линий, сигналов элементов Na, Ba, Sc, B, O и Eu в порошке.

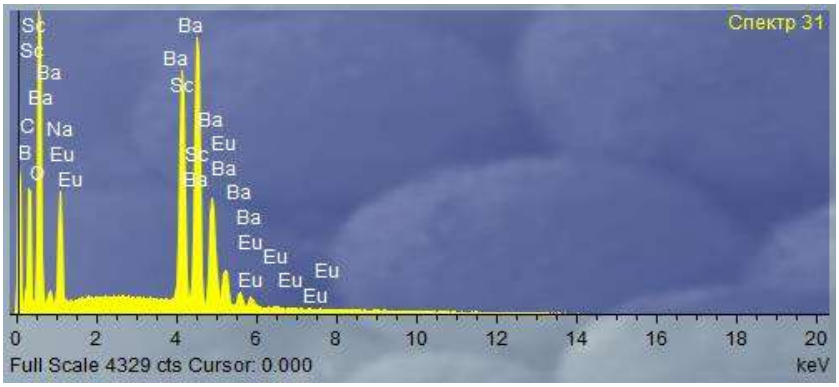


Рисунок 3.27 – Спектр ЭДС кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}5Eu^{3+}$

При рассмотрении ионных радиусов для координационного числа VI можно заметить (таблица 3.10), что радиусы ионов натрия и европия имеют схожие значения, что может объяснить возможное замещение ионов европия ионами натрия в структуре, так как существуют исследования [129], указывающие на возможность замещения щелочных катионов ионами редкоземельных элементов.

Таблица 3.10 – Ионные радиусы катионов по Шеннону [1]

Катионы	**КЧ**		
	6	**7**	**8**
Na^+	1,02	1,12	1,18
Ba^{2+}	1,35	1,38	1,42
Sc^{3+}	0,745	-	0,870
Eu^{3+}	0,947	1,01	1,066

Люминесцентные свойства

Рисунок 3.28 представляет спектры люминесценции $NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2$: aEu^{3+} при длине волны 256 нм, где основные полосы соответствуют переходам электронов внутри 4f-оболочек ионов Eu^{3+}, и при 590-600 нм ($^5D_0$ – $^7F_1$), 610-625 нм ($^5D_0$ – $^7F_2$) [130]. Увеличение концентрации Eu^{3+} приводит к концентрационному тушению люминесценции.

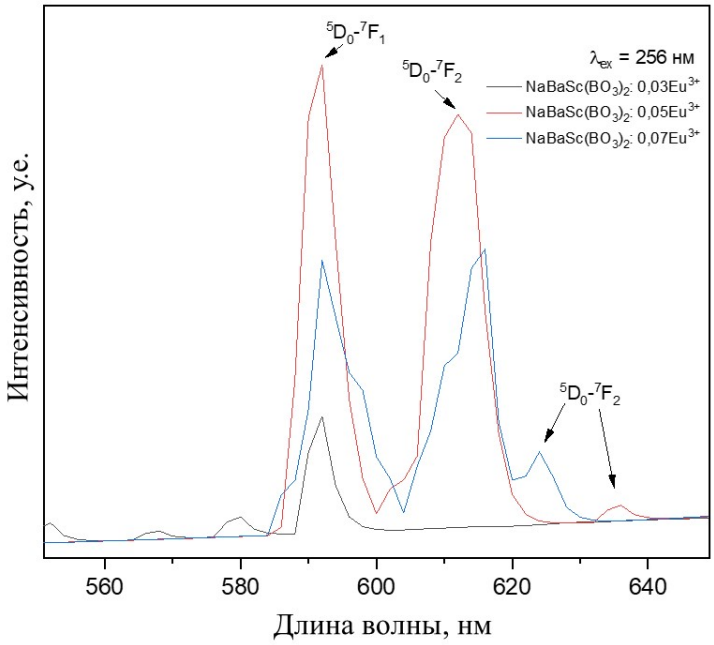


Рисунок 3.28 – Спектры люминесценции $NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2$: aEu^{3+} (a = 0,03, 0,05, 0,07)

Рисунок 3.29 представляет спектры люминесценции при длине волны 394 нм $NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2$: aEu^{3+} (a = 0,2, 0,5 и 0,7), где основные полосы соответствуют переходам электронов внутри 4f-оболочек ионов Eu^{3+}, и при 590-600 нм ($^5D_0$ – $^7F_1$), 610-625 нм ($^5D_0$ – $^7F_2$), 640-660 нм ($^5D_0$ – $^7F_3$), 695-710 нм $^5D_0$ – $^7F_4$ [130].

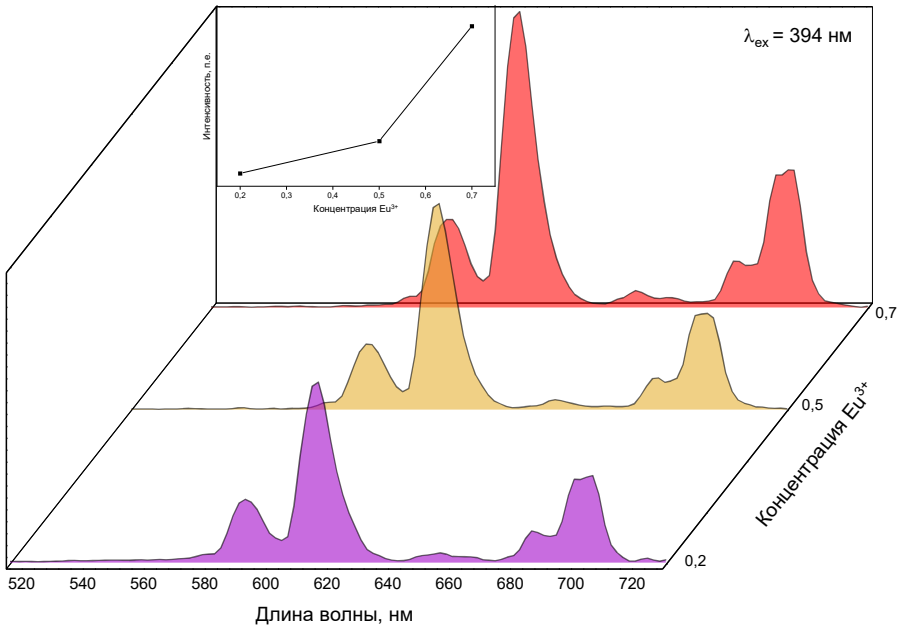


Рисунок 3.29 – Спектры люминесценции $NaBaSc(BO_3)_2$: xEu^{3+} (x = 0,2, 0,5 и 0,7)

3.2.2 Легирование ионами тербия

На рисунке 3.30 представлены результаты порошкового РФА для легированных соединений $NaBaSc(BO_3)_2$, а также для сравнения приведены дифрактограммы $NaBaSc(BO_3)_2$ (PDF 01-079-8493) и $KBaY(BO_3)_2$ [104]. Наличие одинакового набора пиков на всех рентгенограммах потверждает то, что внедрение легирующих ионов (Tb^{3+} и Eu^{3+}), в небольших количествах, в кристаллическую структуру $NaBaSc(BO_3)_2$ не приводит к заметным структурным изменениям и свидетельствует об их изоструктурности.

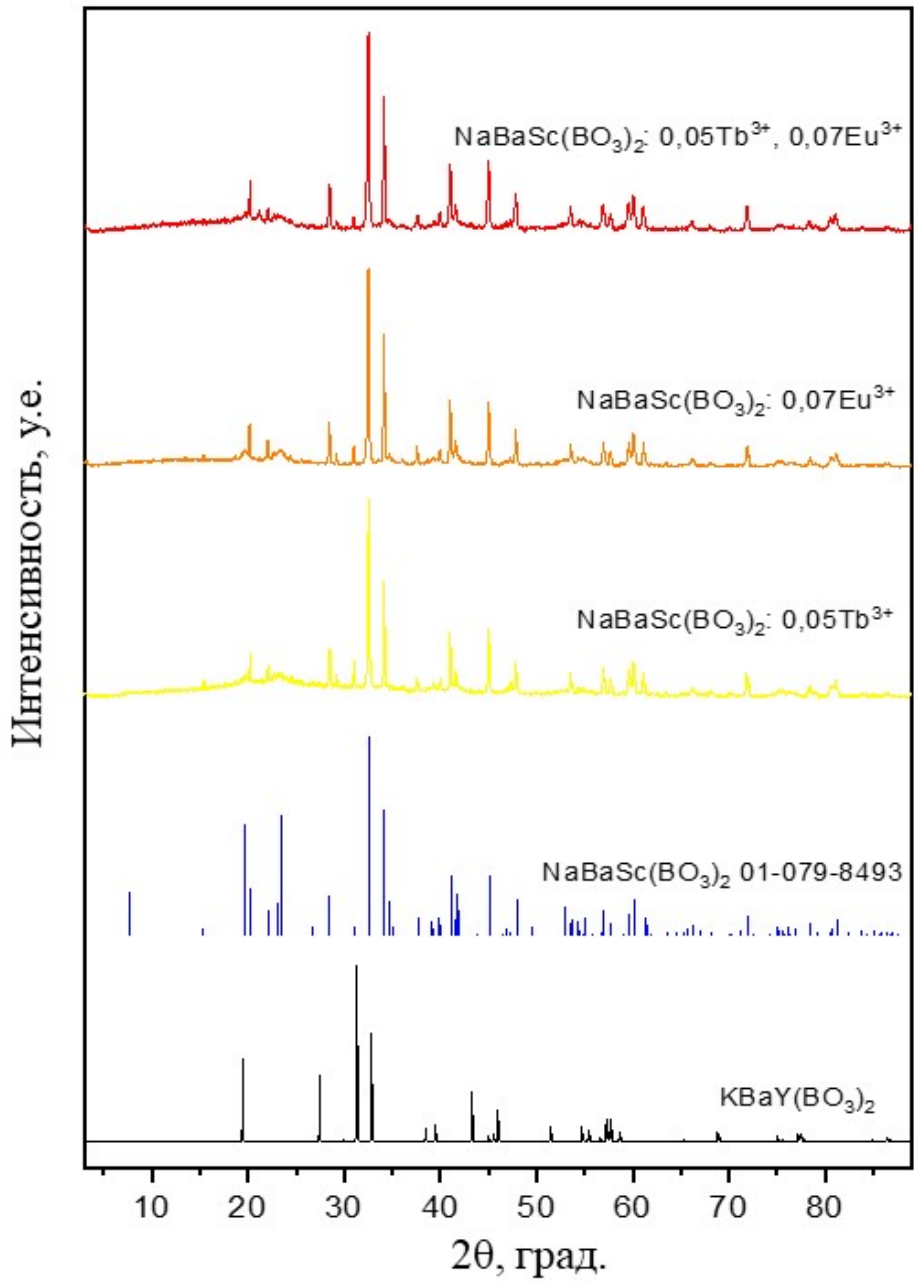


Рисунок 3.30 – Рентгенограммы образцов $NaBaSc(BO_3)_2$ с легированием ионами Eu^{3+}, Tb^{3+} и ионными парами Eu^{3+}/Tb^{3+}

В таблице 3.11 представлены результаты уточнения параметров элементарной ячейки $NaBaSc_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bEu^{3+} методом Ле Бейла. Согласно рассчитанным значениям параметров элементарных ячеек можно судить о вхождении лигирующих добавок (Tb^{3+}; Eu^{3+}; Tb^{3+}/Eu^{3+}) в позицию Sc^{3+}.

Таблица 3.11 – Рассчитанные параметры кристаллических решеток моно- и со-легированных $NaBaSc(BO_3)_2$

Соединение	**a, Å**	**c, Å**
$NaBaSc(BO_3)_2$: 0,05Tb^{3+}	5,2530(5)	17,2931(6)
$NaBaSc(BO_3)_2$: 0,07Eu^{3+}	5,2476(9)	17,2842(6)
$NaBaSc(BO_3)_2$:0,05Tb^{3+}, 0,07Eu^{3+}	5,2541(1)	17,3192(7)

Согласно данным рентгенофазового анализа основной фазой для синтезированных образцов $NaBaSc(BO_3)_2$ и его моно-легированные и со-легированные соединения представлены высокотемпературной модификацией (α-$NaBaSc(BO_3)_2$) (рисунок 3.31).

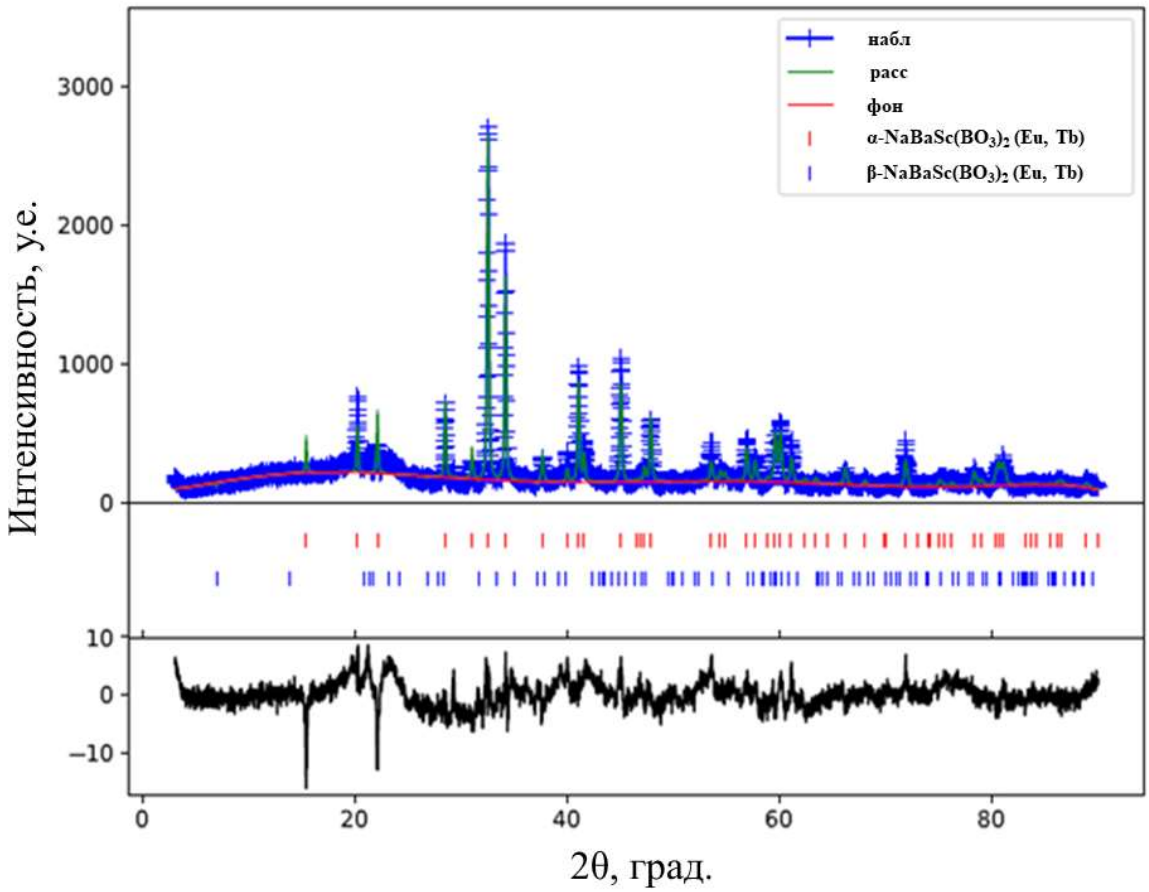


Рисунок 3.31– Уточнение структуры $NaBaSc(BO_3)_2$:0,05Tb^{3+}, 0,07Eu^{3+}, Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (зеленая) рентгенограммы и их разностный профиль (голубой) по методу Ле Бэйла с использованием программы GSAS II

Высокотемпературная модификация α-$NaBaSc(BO_3)_2$ и его моно-легированных и со-легированных соединений является изоструктурной $KBaY(BO_3)_2$ (рисунок 3.30) и изотипной минералу бючлииту $K_2Ca(CO_3)_2$, кристаллизующихся в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$. Данная структура является слоистой, состоящая из сдвоенных слоев плоских BO_3 треугольников, соединенных в двумерный каркас редкоземельными атомами, которые, в свою очередь, образуют октаэдр путем координирования с 6 атомами O. Двухслойный пакет $\{M[A(BO_3)]_2\}$ является базисным строительным блоком данного класса структур.

Следует также отметить, что наряду с α-$NaBaSc(BO_3)_2$ присутствует β-$NaBaSc(BO_3)_2$ (до 10%), кристаллизующейся в тригональной системе с пространственной группой $R\bar{3}$. Как показали результаты многих синтезов, получение основной фазы сопровождается образованием примесных соединений.

Изображение мелкокристаллического порошка $NaBaSc(BO_3)_2$: $0,05Tb^{3+}$ показано на рисунке 3.32. СЭМ-изображение порошка NaBaSc(BO3)2: $0,05Tb^{3+}$ демонстрирует микроструктуру исследуемого порошка с четко выраженной зернистой морфологией, характерной для материалов, синтезированных в условиях высокотемпературного нагрева. Наблюдаются как относительно гомогенные области, так и участки с контрастными переходами, что свидетельствует о возможной фазовой неоднородности, по-видимому, вследствие ограниченной диффузии компонентов. Более светлые области на СЭМ-изображении, вероятно, соответствуют фазам, обогащенным Ba и Sc. Для улучшения однородности распределения катионов и предотвращения формирования вторичных фаз могут быть рекомендованы альтернативные методы синтеза, такие как рост кристаллов из раствор-расплава.

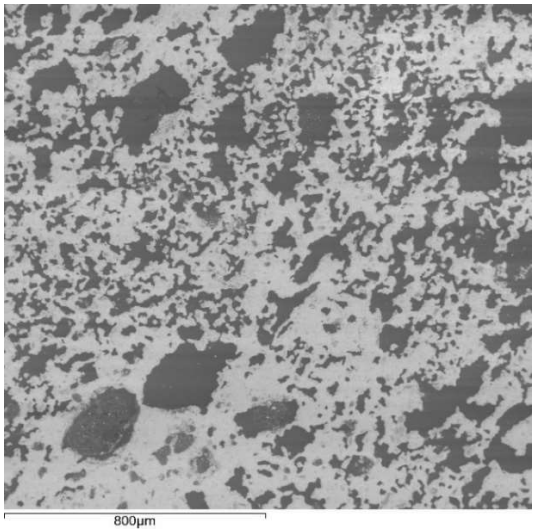


Рисунок 3.32 – СЭМ Изображение образца $NaBaSc(BO_3)_2$: $0,05Tb^{3+}$

Дополнительно показан спектр ЭДС на рисунке 3.33. Спектр ЭДС показывает несколько специфических линий, сигналов элементов Na, Ba, Sc, B, O и Tb в порошке. На спектре можно увидеть присутствие элемента C. Это объясняется тем, что во время приготовления образца проводилось напыление углеродом для стока заряда от электронного пучка СЭМ.

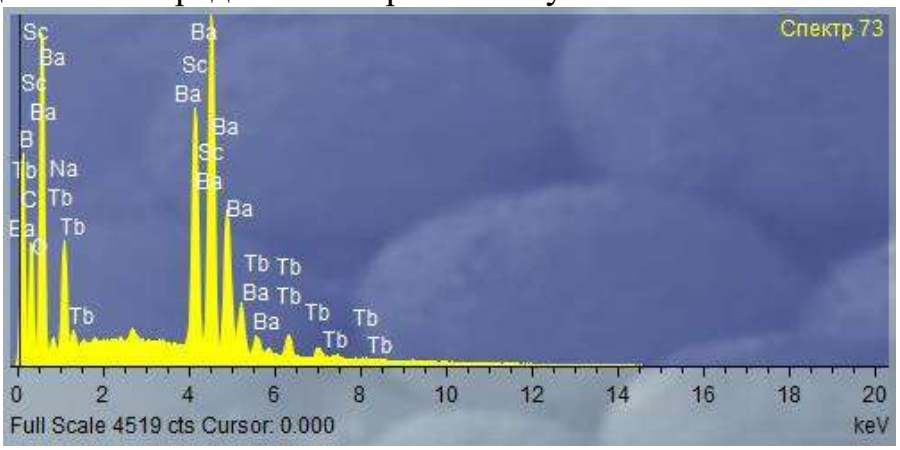


Рисунок 3.33 – Элементный спектр порошка $NaBaSc(BO_3)_2$: $0,05Tb^{3+}$

Задачей исследования являлось уточнение химического состава соединения $NaBaSc(BO_3)_2$ после допирования ионами европия, количественная оценка внедрённых ионов, а также определение замещаемых катионов в кристаллической структуре (таблица 3.12). На основании данных, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, установлено, что состав кристалла $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}05Tb^{3+}$ соответствует формуле $Na_{0,96}Ba_{1,02}Sc_{0,91}Tb_{0,10}(BO_3)_2$, что подтверждается хорошим согласованием с результатами рентгенофазового анализа.

Таблица 3.12 – Элементный состав $NaBaSc(BO_3)_2$: $0{,}05Tb^{3+}$

Спектр	**Na**	**Ba**	**Sc**	**Tb**
Спектр 71	0,963	1,158	0,745	0,1333
Спектр 72	0,951	1,023	0,919	0,1069
Спектр 77	0,965	0,893	1,079	0,0636
Среднее значение ± ОСО	0,960±0,008	1,02±0,13	0,91±0,17	0,10±0,04

Люминесцентные свойства

Спектр фотолюминесценции $NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2$: aTb^{3+} при длине волны 248 нм, состоит из полос при 475-500 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 540-560 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 575-600 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) и 625-640 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$) обусловленных хорошо известными переходами атомных термов тербия $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3) (рисунок 3.34) [6]. Как видно из рисунка с увеличением содержания легирующих ионов Tb^{3+} в структуре $NaBaSc_{1-n}(BO_3)_2$: nTb^{3+} (от 3 до 7 мол. %) интенсивность фотолюминесценции увеличивается.

На рисунке 3.35 показан спектр люминесценции $NaBaSc_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bEu^{3+}. Спектр фотолюминесценции, возбуждаемый длиной волны 242 нм, состоит из полос при 475-500 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 530-560 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 580 – 600 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) и 615 – 630 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$) обусловленных хорошо известными переходами атомных термов тербия $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3). Кроме того, в спектре люминесценции наблюдаются характеристические линии эмиссии иона Eu^{3+}, соответствующих переходам электронов внутри 4f-оболочки при 590 нм ($^5D_0 - {}^7F_1$), 612 нм ($^5D_0 - {}^7F_2$), 664 нм ($^5D_0 - {}^7F_3$), 678 нм ($^5D_0 - {}^7F_4$) и 696 нм ($^5D_0 - {}^7F_5$) [130]. С увеличением содержания ионов Eu^{3+} в $NaBaSc_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bEu^{3+}, цветовой тон настраивается от зеленого до оранжево-красного, и тем самым позволяет получить люминесцентные материалы с настраиваемой цветностью.

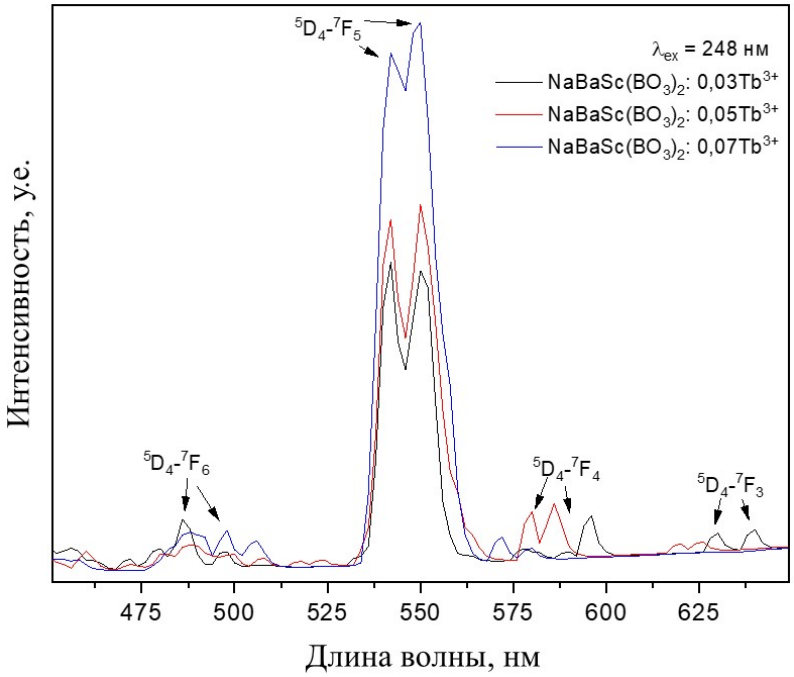


Рисунок 3.34 – Спектры люминесценции порошков $NaBaSc_{1-a}(BO_3)_2$: aTb^{3+} (a = 0,03, 0,05, 0.07)

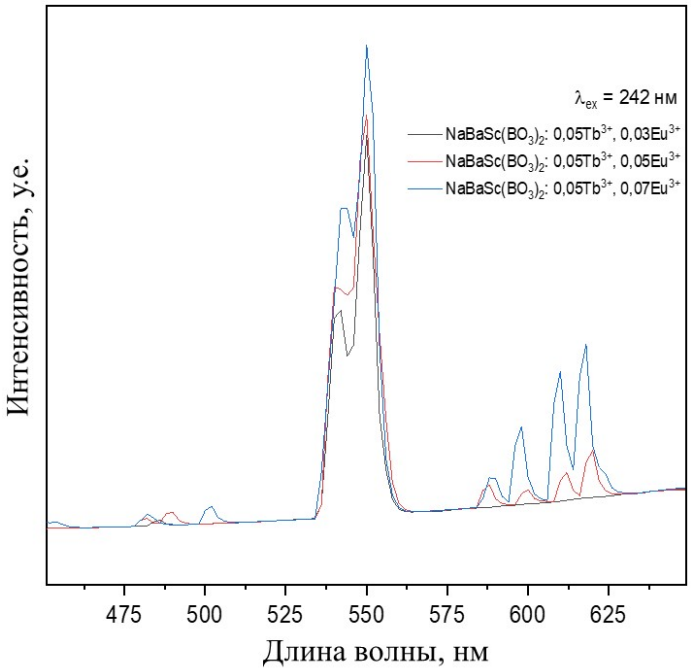


Рисунок 3.35 – Спектры люминесценции $NaBaSc_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bEu^{3+} (a = 0,05; b = 0,03, 0,05, 0.07)

3.3 Разработка прототипа светодиода

Для оценки спектрорадиометрических свойств люминофоров в светодиодах был выбран люминофор $KSrY(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$ ввиду отсутствия побочных фаз согласно результатам рентгенофазового анализа. На рисунке 3.36 показано сравнение рентгеновской дифрактограммы $KSrY(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$ с расчетной дифрактограммой $KSrY(BO_3)_2$. Согласно полученным данным, соединение $KSrY(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$ изоструктурно $KSrY(BO_3)_2$ и кристаллизуется в

моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$. Ионы европия с концентрацией 0,2 успешно внедряются в структуру $KSrY(BO_3)_2$, а кристаллическая структура существенно не изменяется.

Проведенный литературный обзор [131] и полученные в рамках настоящего проекта результаты по оценки люминисцентных свойств позволили разработать рекомендации по приготовлению прототипа светодиодной лампы на основе синтезированных люминофоров:

1. предварительное измельчение синтезированных люминесцентных материалов пестиком в агатовой ступке, затем просеивание через сито с диаметром отверстия 53 микрометр. Оставшуюся на сите порошок переносят в ступку, растирают и снова просеивают. Процедуру проводят для получения фракции размером -0,53+0 мм;
2. изготовить смесь на основе измельченных люминесцентных материалов с упаковочным клеем ПВА. Рекомендуемое соотношение в массах люминофора к клею 1 : 2. Упаковочный клей ПВА смешивается с люминофорами. Общая продолжительность перемешивания составляет около 15 мин при комнатной температуре;
3. при нанесении полученной консистенции к УФ-лампе особое внимание следует обращать на однородности смеси к УФ-лампе. В качестве УФ-лампы рекомендуется выбрать – UV 365 нм LED (мощность до 3 Вт; ультрафиолетовый; угол излучения: 120 – 140°). Консистенцию необходимо наносить таким образом, чтобы она максимально равномерно покрывала площадь лампы. Полученная консистенция наносится на УФ-лампу и оставить затвердевать при комнатной температуре. В среднем толщина наносимой консистенции рекомендуется в 1 – 1,5 мм. Оптимальное время затвердевания составляет 1 час;
4. для улучшения качества освещения и реализации белого света рекомендуется объединенить синтезированные люминесцентные материалы с одним из излучениями (красным и/или зеленым и/или синим) с UV 365 нм LED;
5. оптимальными значениями для максимальной светоотдачи изготовленных светодиодов UV 365 нм LED с люминофорами являются: при токе 400 – 450 мА и при напряжении 3,0 – 3,4 В.

Выполнение вышеуказанных рекомендации по сборки прототипа светодиода позволит получить с белого светодиода с улучшенными характеристиками света. Эти показатели могут быть сопоставимы с коммерческими аналогами, например, со светодиодом, сделанного из синего чипа InGaN и желтых YAG: Ce^{3+} люминофоров (высокая коррелированная цветовая температура, CCT = 7756 K и плохой индекс цветопередачи, $R_a = 75$).

По вышеуказанным рекомендациям был изготовлен светодиод с ярко-красным излучением путем объединения люминофора $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}2Eu^{3+}$ с УФ-диодом 365 нм. На рисунке 3.35 показан спектр электролюминесцении (ЭЛ) изготовленного светодиода с использованием UV 365 нм LED и люминофора $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}2Eu^{3+}$. Координаты цветности, индекс цветопередачи и чистота для изготовленной светодиодной лампы были

измерены на высокоточном матричном спектрорадиометре и интегрирующей сферой HAAS-2000 (EVERFINE). Спектр показывает полосу ближнего УФ около 365 нм и полосу красного излучения с центром при 614 нм, относящуюся к переходу $^5D_0 - {}^7F_2$. Изготовленный светодиод дает цветовые координаты CIE с координатами (x = 0,2570, y = 0,1691), с индексом цветопередачи (R_a) 52,9 и с чистотой 49,6%. На вставке показана фотография упакованного UV 365 нм LED светодиода с $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}2Eu^{3+}$ люминофором. Максимальная светоотдача светодиода достигла после подачи электричества при токе 421 мА и при напряжении 3,86 В, с излучением розового излучения.

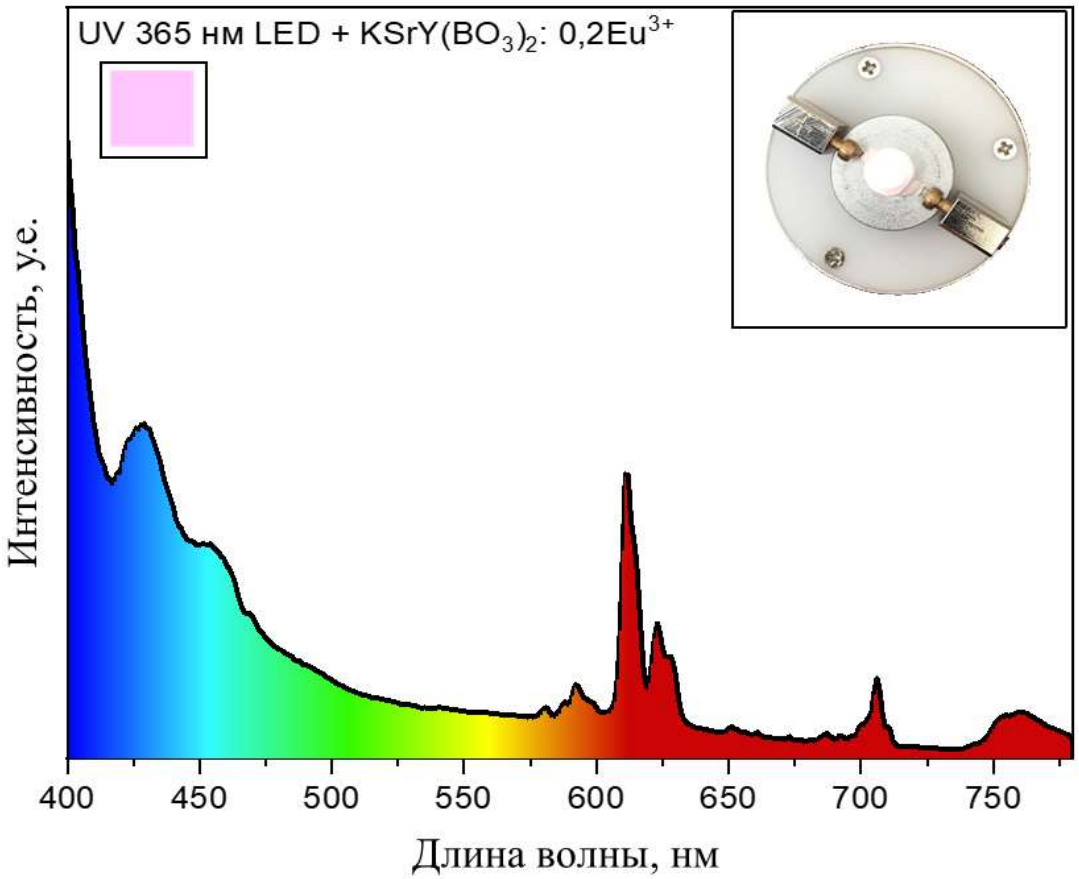


Рисунок 3.36 – Спектр (ЭЛ) изготовленного светодиода с использованием UV 365 нм LED и люминофора $KSrY(BO_3)_2$: $0{,}2Eu^{3+}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследовании были сделаны следующие выводы:

1. Твердофазным и раствор-расплавным методами синтеза были получены в виде мелкокристаллического материала и объемных кристаллов:

<table>
<tr><td colspan="2">$NaBaSc(BO_3)_2$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Твердофазный метод</td></tr>
<tr><td colspan="2">$NaBaSc(BO_3)_2$: aTb
(a = 0,03; 0,05; 0,07)</td></tr>
<tr><td colspan="2">$NaBaSc(BO_3)_2$: aEu
(a = 0,03; 0,05; 0,07)</td></tr>
<tr><td colspan="2">$NaBaSc(BO_3)_2$: aTb, bEu
(a = 0,05; b = 0,03; 0,05; 0,07)</td></tr>
<tr><td colspan="2">$KSrY(BO_3)_2$</td></tr>
<tr><td>Твердофазный метод</td><td>Раствор-расплавный рост кристаллов</td></tr>
<tr><td>$KSrY(BO_3)_2$: aCe
(a = 0,03; 0,05; 0,07)</td><td rowspan="5">$KSrY(BO_3)_2$: aTb
(a = 0-1, с шагом 0,1)</td></tr>
<tr><td>$KSrY(BO_3)_2$: aEu
(a = 0,2; 0,5; 0,7)</td></tr>
<tr><td>$KSrY(BO_3)_2$: xTb
(a = 0,1 – 1,0, с шагом 0,1)</td></tr>
<tr><td>$KSrY(BO_3)_2$: 0,05Yb</td></tr>
<tr><td>$KSrY_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb, bYb
(a = 0,05; b = 0,02, 0,05 и 0,07)</td></tr>
</table>

2. Определены условия (температурный и временной режимы) при которых твердофазные реакций имеют максимальный выход целевого продукта: на первом этапе синтеза $NaBaSc(BO_3)_2$ и $KSrY(BO_3)_2$ исходные навески отжигают при 700 и 650°C в течение 12 часов, а на втором этапе прокаливают при 850, 900 и 950°C в течение 12 часов, соответственно.

3. По результатам РФА на порошке и уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда было показано, что $NaBaSc(BO_3)_2$ и его моно-легированные и со-легированные соединения ($NaBaSc_{1-a-b}(BO_3)_2$: aTb^{3+}, bEu^{3+}) изоструктурны $KBaY(BO_3)_2$, изотипны с минералом бючлиитом $K_2Ca(CO_3)_2$, и кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$; $KSrY(BO_3)_2$ и его моно-легированные и со-легированные соединения $KSrY_{1-x}(BO_3)_2$: xCe^{3+}, (x = 0,03; 0,05; 0,07)) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/m$. Расшифрованы структуры соединений, а также уточнены их параметры ЭЯ.

4. Люминесцентное поведение соединения $KSrY_{0,95}(BO_3)_2$: $0,05Ce^{3+}$ после восстановления регистрировали в течение 360 мин для оценки стабильности степени окисления церия (+3): интенсивность люминесценции снижается с течением времени.

5. Синтез твердых растворов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ был осуществлен с помощью двух различных методов: твердофазного синтеза и метода выращивания в раствор-расплаве с использованием растворителя KF. Полученные образцы содержат Tb в виде ионов Tb^{3+} и Tb^{4+}.

6. Установлено, что среди применённых условий синтеза только отжиг в атмосфере водорода с последующим медленным охлаждением со скоростью 5°C/ч обеспечивает монотонное изменение угла β в структуре твёрдых растворов $KSr(Y,Tb)(BO_3)_2$ в зависимости от концентрации тербия.

7. Показано, что наибольшая интенсивность зелёной люминесценции тербия (λ = 552 нм) наблюдается для образца состава $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$, полученного методом твердофазного синтеза с последующим отжигом в восстановительной атмосфере и контролируемым охлаждением.

8. Быстрое охлаждение образцов $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ приводит к неполному фазовому переходу в низкотемпературную модификацию. Медленно охлажденные образцы претерпели только низкотемпературную модификацию с пространственной группой $P2_1/m$.

9. Было продемонстрировано замещение позиций стронция на тербий в $KSrY_{1-x}Tb_x(BO_3)_2$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

10. Диаграмма цветности CIE для $KSrY_{0,1}Tb_{0,9}(BO_3)_2$ и $KSrY_{0,9}Tb_{0,1}(BO_3)_2$, синтезированных методами I, II и III и возбужденных при 375 нм, показала, что образцы, полученные методами I и II, излучают в зеленом диапазоне, в то время как метод III смещает излучение в синий диапазон (возбуждение при длине волны 375 нм). Путем изменения метода синтеза можно управлять цветом излучения, охватывая спектр от зеленого до синего.

11. Для оценки и получения люминофоров в светодиодах был выбран люминофор $KBaY(BO_3)_2$: $0,2Eu^{3+}$, который был объединен с светодиодной УФ-лампой 365 нм (LED) для изготовления светодиода (x = 0,2570, y = 0,1691, индекс цветопередачи R_a = 52,9, чистота = 49,6 %). Было определено, что после подачи электричества при токе 421 мА и при напряжении 3,86 В он излучает ярко-красный.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
2. Zhu Y. et al. Introduction: basic concept of boron and its physical and chemical properties // Fundamentals and Applications of Boron Chemistry. 2022. № January. 1–57 p.
3. Albert B., Hillebrecht H. Boron: Elementary challenge for experimenters and theoreticians // Angew. Chemie - Int. Ed. 2009. Vol. 48, № 46. P. 8640–8668.
4. Oganov A.R. et al. Ionic high-pressure form of elemental boron // Nature. 2009. Vol. 460, № 7252. P. 292.
5. Zarechnaya E.Y. et al. Superhard semiconducting optically transparent high pressure phase of boron // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 18.
6. Eremets M.I. et al. Superconductivity in boron. // Science. United States, 2001. Vol. 293, № 5528. P. 272–274.
7. Woods W.G. An introduction to boron: History, sources, uses, and chemistry // Environ. Health Perspect. 1994. Vol. 102, № SUPPL. 7. P. 5–11.
8. Christ C.L., Clark J.R. A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates // Phys. Chem. Miner. 1977. Vol. 2, № 1–2. P. 59–87.
9. Christ C.L. Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals // Am. Mineral. 1960. Vol. 45, № 3–4. P. 334–340.
10. Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. The crystal chemistry of boron // BORON. 1130 SEVENTEENTH ST NW, SUITE 330, WASHINGTON, DC 20036: MINERALOGICAL SOC AMERICA, 1996. Vol. 33. P. 41–115.
11. Heller G. Darstellung und Systematisierung von Boraten und Polyboraten BT - New Results in Boron Chemistry / ed. Johnson H.D. et al. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1970. P. 206–280.
12. Yuan G., Xue D. Crystal chemistry of borates: The classification and algebraic description by topological type of fundamental building blocks // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2007. Vol. 63, № 3. P. 353–362.
13. Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S. Borates: A Rich Source for Optical Materials // Chem. Rev. 2021. Vol. 121, № 3. P. 1130–1202.
14. Stevels A.L.N., Schrama-de Pauw A.D.M. Eu2+ Luminescence in Hexagonal Aluminates Containing Large Divalent or Trivalent Cations // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, Inc., 1976. Vol. 123, № 5. P. 691.
15. Palilla F.C., Levine A.K., Tomkus M.R. Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MAl_2O_4 Activated by Divalent Europium // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, Inc., 1968. Vol. 115, № 6. P. 642.
16. Xie R.-J., Hirosaki N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review // Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. Vol. 8, № 7. P. 588–600.
17. Song H.J. et al. $RbBaPO_4:Eu^{2+}$: a new alternative blue-emitting phosphor for UV-based white light-emitting diodes // J. Mater. Chem. C. The Royal Society

of Chemistry, 2013. Vol. 1, № 3. P. 500–505.
18. Kim M. et al. Crystal structures and luminescence properties of Eu2+-activated new $NaBa_{0.5}Ca_{0.5}PO_4$ and $Na_3Ba_2Ca(PO_4)_3$ // Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 4. P. 1900–1904.
19. Nair G.B., Dhoble S.J. Highly enterprising calcium zirconium phosphate [CaZr4(PO4)6:Dy3+, Ce3+] phosphor for white light emission // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 61. P. 49235–49247.
20. Yin L.-J. et al. Improved Blue-Emitting AlN:Eu2+ Phosphors by Alloying with GaN // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. 98, № 12. P. 3897–3904.
21. Streit H.C. et al. Red, Green, and Blue Photoluminescence of Ba2SiO4:M (M = Eu^{3+}, Eu^{2+}, Sr^{2+}) Nanophosphors // Materials (Basel). 2013. Vol. 6, № 8. P. 3079–3093.
22. Piao X. et al. Preparation of CaAlSiN3:Eu^{2+} Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties // Chem. Mater. 2007. Vol. 19, № 18. P. 4592–4599.
23. Zhang P. et al. Preparation of a new red long afterglow phosphor strontium aluminate composition // HIGH-PERFORMANCE CERAMICS IV, PTS 1-3 / ed. Pan W., Gong J.H. KREUZSTRASSE 10, 8635 DURNTEN-ZURICH, SWITZERLAND: TRANS TECH PUBLICATIONS LTD, 2007. Vol. 336–338, № 1–3. P. 616+.
24. Kokh A.E. et al. Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural $KSrR(BO_3)_2$ with R = Y, Yb, Tb // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2017. Vol. 711. P. 440–445.
25. Svetlyakova T.N. et al. Search for compounds of the $NaBaR(BO_3)_2$ family (R = La, Nd, Gd, and Yb) and the new $NaBaYb(BO_3)_2$ orthoborate // Crystallogr. Reports. 2013. Vol. 58, № 1. P. 54–60.
26. Seryotkin Y. V. et al. Synthesis and crystal structure of new layered $BaNaSc(BO_3)_2$ and $BaNaY(BO_3)_2$ orthoborates // J. Solid State Chem. Elsevier, 2010. Vol. 183, № 5. P. 1200–1204.
27. Guo S. et al. Triangular Rare-Earth Lattice Materials $RbBaR(BO_3)_2$ (R = Y, Gd-Yb) and Comparison to the KBaR(BO3)2 Analogs // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 5. P. 3308–3315.
28. Svetlyakova T.N. et al. Phase formation in the BaB2O4-NaBO2-MBO3 (M = Sc, La, Y) system and new orthoborate ScBaNa(BO3)2 // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56, № 1. P. 113–117.
29. Simonova E.A. et al. Growth of bulk β-BaB_2O_4 crystals from solution in LiF-Li_2O melt and study of phase equilibria // J. Cryst. Growth. Elsevier B.V., 2019. Vol. 525.
30. Fedorova M. V. et al. Growth of MBO3 (M = La, Y, Sc) and LaSc3(BO 3)4 crystals from LiBO2-LiF fluxes // Inorg. Mater. 2013. Vol. 49, № 5. P. 482–486.
31. Zhao S. et al. Preparation, structure, and photoluminescence properties of new layered borates $KBaRE(B_3O_6)_2$ (RE = Y, Eu, and Tb) // Solid State Sci. 2012. Vol. 14, № 3. P. 305–310.
32. Wang S., Ye N. Nonlinear optical crystal $BiAlGa_2(BO_3)_4$ // Solid State Sci.

2007. Vol. 9, № 8. P. 713–717.
33. Kuznetsov A.B. et al. Growth and crystal structure of $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ borate and its Tb^{3+} doped green-emitting phosphor // J. Lumin. 2020. Vol. 217.
34. Zhang W., Halasyamani P.S. Top-seeded solution crystal growth of noncentrosymmetric and polar Zn_2TeMoO_7 (ZTM) // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 236. P. 32–38.
35. Kuznetsov A. et al. New scandium borates RxLayScz(BO3)4 (x+y+z=4, R=Sm, Tb): Synthesis, growth, structure and optical properties // Mater. Res. Bull. 2020. Vol. 126. P. 110850.
36. Kokh A.E. et al. Growth of the complex borates $Y_xR_ySc_{2+z}(BO_3)_4$ (R = Nd, Pr, x + y + z = 2) with huntite structure // Cryst. Res. Technol. 2017. Vol. 52, № 8.
37. Zhang Z.J. et al. Crystal growth of $Ba_3BP_3O_{12}$ with BPO_4-NaF flux // J. Cryst. Growth. 2010. Vol. 312, № 9. P. 1577–1580.
38. Kuznetsov A.B. et al. Growth, crystal structure and IR luminescence of $KSrY_{1-x}Er_x(BO_3)_2$ // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2024. Vol. 80, № Pt 2. P. 126–134.
39. Jadhav A.P. et al. Effect of Different Additives on the Size Control and Emission Properties of Y_2O_3:Eu^{3+} Nanoparticles Prepared through the Coprecipitation Method // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2009. Vol. 113, № 38. P. 16652–16657.
40. Yadav R.S. et al. Improved color purity in nano-size Eu^{3+}-doped YBO_3 red phosphor // J. Lumin. 2009. Vol. 129, № 9. P. 1078–1082.
41. Hu Y. et al. Luminescent properties of (Y, Gd)BO3:Eu3+ under VUV excitation for PDP prepared by co-precipitation method // Optoelectron. Adv. Mater. Commun. 1 ATOMISTILOR ST, PO BOX MG-5, BUCHAREST-MAGURELE 76900, ROMANIA: NATL INST OPTOELECTRONICS, 2011. Vol. 5, № 3–4. P. 348–352.
42. Koparkar K.A., Bajaj N.S., Omanwar S.K. Effect of partially replacement of Gd^{3+} ions on fluorescence properties of YBO3:Eu^{3+} phosphor synthesized via precipitation method // Opt. Mater. (Amst). PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS: ELSEVIER SCIENCE BV, 2015. Vol. 39. P. 74–80.
43. Jadhav A.P. et al. Effect of Different Surfactants on the Size Control and Optical Properties of Y2O3:Eu3+ Nanoparticles Prepared by Coprecipitation Method // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 13600–13604.
44. Lu H.-Y., Chen Y.-S. The Influence of Codopant Aluminum Ions (Al3+) on the Optical Characteristics of YBO3:Sm^{3+} Phosphors // J. Nanomater. 2015. Vol. 2015, № 1. P. 615863.
45. Erfani Haghiri M. et al. Thermoluminescence studies of manganese doped calcium tetraborate (CaB4O7:Mn) nanocrystal synthesized by co-precipitation method // Radiat. Phys. Chem. 2013. Vol. 90. P. 1–5.
46. Singh V. et al. Luminescence and EPR properties of UVB emitting Gd doped NaBaPO4 phosphor prepared by co-precipitation method // Optik (Stuttg). 2020. Vol. 206. P. 164086.
47. Qiao X. et al. The structure-dependent luminescence of Eu3+-activated

$MBaY(BO_3)_2$ (M=Na, K) nanoparticles // Dye. Pigment. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 143. P. 103–111.
48. Yan B., Wang C. Synthesis and luminescence properties of $REAl_3(BO_3)_4:Eu^{3+}/Tb^{3+}$ (RE = Y, Gd) phosphors from sol–gel composition of hybrid precursors // Solid State Sci. 2008. Vol. 10. P. 82–89.
49. Shyichuk A., Lis S. Green-emitting nanoscaled borate phosphors $Sr_3RE_2(BO_3)_4:Tb^{3+}$ // Mater. Chem. Phys. 2013. Vol. 140, № 2. P. 447–452.
50. Shyichuk A.A., Lis S. Photoluminescence properties of nanosized strontium-yttrium borate phosphor $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ obtained by the sol-gel Pechini method // J. Rare Earths. 2011. Vol. 29, № 12. P. 1161–1165.
51. Seraiche M. et al. VUV excited luminescence of Gd0.9Eu0.1BO3 nanophosphor prepared by aqueous sol-gel method // J. Lumin. 2017. Vol. 192. P. 404–409.
52. Wang C., Yan B. Sol–gel synthesis and photoluminescence of RE3BO6: Eu3+/Tb3+ (RE=Y,Gd) microcrystalline phosphors from hybrid precursors // J. Non. Cryst. Solids. 2008. Vol. 354, № 10. P. 962–969.
53. Bünzli J.C.G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2016. Vol. 50. P. 141–176.
54. Tawalare P.K., Gawande D.A. Introduction to Borate Phosphors. 2022. P. 1–25.
55. Omanwar S.K., Sonekar R.P., Bajaj N.S. Borate Phosphors: Processing to Applications. CRC Press, 2022.
56. Blasse G., Grabmaier B.C. A General Introduction to Luminescent Materials BT - Luminescent Materials / ed. Blasse G., Grabmaier B.C. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. P. 1–9.
57. Hussain S.K., Yu J.S. Broad red-emission of $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}:Eu^{2+}$ garnet phosphors under blue excitation for warm WLED applications // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 22. P. 13281–13288.
58. Jain A. et al. Eu^{2+}-doped microporous aluminosilicate Ca-chabazite $Ca_{1.9}Al_{3.8}Si_{8.2}O_{24}$ phosphor: synthesis and characterization of potential blue phosphor for NUV wLED // J. Mater. Sci. Mater. Electron. Springer, 2021. Vol. 32, № 6. P. 6984–6991.
59. Li G. et al. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+}-activated phosphors for pc-WLEDs // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 23. P. 8688–8713.
60. Dillip G.R., Deva Prasad Raju B. A study of the luminescence in near UV-pumped red-emitting novel Eu $^{3+}$-doped Ba $_3$Ca $_3$(PO $_4$) $_4$ phosphors for white light emitting diodes // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2012. Vol. 540. P. 67–74.
61. Wei C. et al. Synthesis and Photoluminescence Properties of Eu^{3+}-Activated Double Perovskite Ba_2YTaO_6 Red Phosphor // J. Electron. Mater. 2019. Vol. 48, № 8. P. 5048–5054.
62. Hargunani S.P. et al. Wavelength down-conversion study of $Ba_3Y_{1-X}(BO_3)_3$: X Tb^{3+}& Eu^{3+}[$0.005 \leq X \leq 0.05$] phosphor for solid state lighting applications // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 1913, № 1.

63. He H. et al. Intense NUV excitation of Eu^{3+} in $LiSrY_2(BO_3)_3$ by utilizing the local symmetry-broken characteristic: A candidate for NUV LED pumped red phosphor // J. Solid State Chem. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 301, № May. P. 122360.
64. Chen X. et al. A new rare-earth borate $Na_{3-3\delta}Eu_{2+\delta}(BO_3)_3$ ($\delta = 0.16$): Synthesis, crystal structure, vibrational spectra, and luminescent properties // Solid State Sci. Elsevier Masson s.r.l., 2021. Vol. 113.
65. Sastri V.S. et al. Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes // Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. 2003. 1–995 p.
66. Shen J., Sun L.-D., Yan C.-H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications // Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2008. № 42. P. 5687–5697.
67. Chen Q. et al. Enhanced luminescence properties and Judd-Ofelt analysis of novel red emitting $Sr_2LiScB_4O_{10}$: Eu^{3+} phosphors for WLED applications // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., 2021. Vol. 116, № March. P. 111093.
68. Wu X. et al. Uniform $KCaY(PO_4)_2$:Eu^{3+} phosphors: sol–gel method, morphology and luminescence properties // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. Vol. 26, № 10. P. 7324–7330.
69. Tang Q. et al. Synthesis and photoluminescence enhancement of $Ca_3Sr_3(VO_4)_4$:Eu^{3+} red phosphors by Sm^{3+} doping for white LEDs // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. Vol. 28, № 24. P. 18686–18696.
70. Yin C. et al. Strong f-f Excitation and Bright Red Emission in $Cd_4Gd_{1-x}EuO(BO_3)_3$ ($0 \leq x \leq 1$): Near-UV LED Pumped Red Phosphor with Low Thermal Quenching // Chem. – An Asian J. 2019. Vol. 14, № 9. P. 1541–1548.
71. Zhang X. et al. Tunable photoluminescence and energy transfer of YBO_3:Tb^{3+}, Eu^{3+} for white light emitting diodes // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 1, № 43. P. 7202–7207.
72. Zheng T. et al. Influence of matrix on the luminescence properties of Eu2+/Eu3+ doped strontium borates: SrB_4O_7, SrB_2O_4 and $Sr_3(BO_3)_2$, exhibiting multicolor tunable emission // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 822. P. 1–9.
73. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature Quenching of Yellow Ce^{3+} Luminescence in YAG:Ce // Chem. Mater. American Chemical Society, 2009. Vol. 21, № 10. P. 2077–2084.
74. Im W. Bin et al. $Sr_{2.975-x}Ba_xCe_{0.025}AlO_4F$: a Highly Efficient Green-Emitting Oxyfluoride Phosphor for Solid State White Lighting // Chem. Mater. American Chemical Society, 2010. Vol. 22, № 9. P. 2842–2849.
75. George N.C., Denault K.A., Seshadri R. Phosphors for Solid-State White Lighting // Annu. Rev. Mater. Res. Annual Reviews, 2013. Vol. 43, № Volume 43, 2013. P. 481–501.
76. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods // J. Phys. Chem. Solids. 2004. Vol. 65, № 5. P. 845–850.
77. Barroux H. et al. Fine-Tuning the Properties of Doped Multifunctional Materials by Controlled Reduction of Dopants // Chem. Eur. J. Univ Nantes, CNRS, IMN, 2 rue Houssiniere, F-44322 Nantes, France, 2017. Vol. 23, № 13.

P. 2998–3001.
78. Gautier R. et al. Two-Step Design of a Single-Doped White Phosphor with High Color Rendering // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2017. Vol. 139, № 4. P. 1436–1439.
79. Behrh G.K. et al. A Chemical Route Towards Single-Phase Materials with Controllable Photoluminescence // Angew. CHEMIE-INTERNATIONAL Ed. CNRS, IMN, 2 Rue Houssiniere, F-44300 Nantes, France, 2015. Vol. 54, № 39. P. 11501–11503.
80. LIU Y. et al. Improved photoluminescence of green-emitting phosphor $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ for white light emitting diodes // J. Rare Earths. 2010. Vol. 28, № 2. P. 181–184.
81. Génois R. et al. The crucial impact of cerium reduction on photoluminescence // Appl. Mater. Today. 2020. Vol. 20, № 3.
82. He J. et al. Luminescence and multi-step energy transfer in $GdAl_3(BO_3)_4$ doped with Ce^{3+}/Tb^{3+} // J. Lumin. 2015. Vol. 161. P. 257–263.
83. Lin C.C. et al. UV/VUV switch-driven color-reversal effect for Tb-activated phosphors // Light Sci. Appl. 2016. Vol. 5, № 4. P. e16066–e16066.
84. Yu X. et al. High-temperature long persistent and photo-stimulated luminescence in Tb^{3+} doped gallate phosphor // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 701. P. 774–779.
85. Trojan-Piegza J. et al. Thermoluminescence and Kinetics of Persistent Luminescence of Vacuum-Sintered Tb^{3+}-Doped and Tb^{3+},Ca^{2+}-Codoped Lu2O3 Materials // Chem. Mater. American Chemical Society, 2008. Vol. 20, № 6. P. 2252–2261.
86. Lü W. et al. Tunable Full-Color Emitting $BaMg_2Al_6Si_9O_{30}:Eu^{2+}$, Tb^{3+}, Mn2+ Phosphors Based on Energy Transfer // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2011. Vol. 50, № 16. P. 7846–7851.
87. Ueda J. et al. Preparation{,} electronic structure of gadolinium oxyhydride and low-energy 5d excitation band for green luminescence of doped Tb^{3+} ions // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 28. P. 7541–7548.
88. Zhao D. et al. A new series of rare-earth borate-phosphate family $CsNa_2Ln_2(BO_3)(PO_4)_2$ (Ln = Ho, Er, Tm, Yb): Tunnel structure, upconversion luminescence and optical thermometry properties // J. Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 866.
89. Vishwakarma P.K., Rai S.B., Bahadur A. Intense red and green emissions from Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped Sodium Gadolinium Molybdate Nano-phosphor: Effect of calcination temperature and Intrinsic optical bistability // Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 133.
90. Lu H.-Y., Chen Y.-S. The Influence of Codopant Aluminum Ions (Al^{3+}) on the Optical Characteristics of $YBO_3:Sm^{3+}$ Phosphors // J. Nanomater. HINDAWI LTD, 2015. Vol. 2015.
91. Jiang X.-C. et al. Hydrothermal homogeneous urea precipitation of hexagonal $YBO_3:Eu^{3+}$ nanocrystals with improved luminescent properties // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 175, № 2. P. 245–251.

92. Wei Z.-G. et al. Size dependence of luminescent properties for hexagonal YBO_3:Eu nanocrystals in the vacuum ultraviolet region // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93, № 12. P. 9783–9788.
93. Wang J. et al. A novel route to BaMgAl10O17:Eu blue phosphor by nano-coating method // Mater. Sci. Eng. B. 2008. Vol. 147, № 1. P. 43–46.
94. Han B. et al. Vacuum ultraviolet-ultraviolet and x-ray excited luminescence properties of $Ba_3Gd(BO_3)_3:Ce^{3+}$ // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 11. P. 113530.
95. Sohn Y. Photoluminescence imaging of $EuBO_3$, $TbBO_3$, Eu(III)-BO_x, and Tb(III)-BO_x nanostructures // Ceram. Int. 2014. Vol. 40, № 1, Part B. P. 2467–2475.
96. Gao Y. et al. Synthesis, crystal structure of $LiCaRE_5(BO_3)_6$ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) and Eu^{3+} luminescence in LiCaRE5(BO3)6 (RE = Gd, Y, Lu) // J. Solid State Chem. 2021. Vol. 293. P. 121821.
97. Chen P., Xia M., Li R.K. A terbium rich orthoborate LiSrTb2(BO3)3 and its analogues // New J. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 39, № 12. P. 9389–9395.
98. Zeng Q.D., Li R.K. A new type of orthoborates: $ASr_4La_3(BO_3)_6$ (A = Li, Na) // Solid State Sci. 2014. Vol. 29. P. 75–78.
99. Feng J. et al. $K_6ACaSc_2(B_5O_{10})_3$ (A = Li, Na, $Li_{0.7}Na_{0.3}$): Nonlinear-Optical Materials with Short UV Cutoff Edges // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 4. P. 2833–2839.
100. Kuznetsov A.B. et al. Nonlinear optical crystals $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ (R = Nd, Yb), growth and properties // J. Cryst. Growth. Elsevier B.V., 2019. Vol. 519, № May. P. 54–59.
101. Kuznetsov A.B. et al. Flux growth and optical properties of $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ nonlinear crystal // Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 107. P. 333–338.
102. Svetlyakova T. et al. Synthesis, growth and some physical properties of new orthoborates $ScBaNa(BO_3)_2$ and $YBaNa(BO_3)_2$ // J. Cryst. Growth. Elsevier, 2011. Vol. 318, № 1. P. 954–957.
103. Volkov S.N. et al. Thermal Expansion and Order-Disorder Polymorphic Transformation in the Family of Borates $BaNaMe(BO_3)_2$, Me = Sc, Y // Glas. Phys. Chem. 233 SPRING ST, NEW YORK, NY 10013-1578 USA: MAIK NAUKA/INTERPERIODICA/SPRINGER, 2012. Vol. 38, № 1. P. 162–171.
104. Gao J. et al. A buetschliite-type rare-earth borate, KBaY(BO3)2 // Solid State Sci. Elsevier Masson SAS, 2011. Vol. 13, № 1. P. 115–119.
105. Kuznetsov A.B. et al. Synthesis and growth of new rare earth borates $KCaR(BO_3)_2$ (R = La, Pr and Nd) // J. Solid State Chem. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 282, № September 2019. P. 121091.
106. Kuznetsov A.B. et al. Synthesis and Growth of Rare Earth Borates $NaSrR(BO_3)_2$ (R = Ho-Lu, Y, Sc) // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 19. P. 7497–7505.
107. Lian Z. et al. Crystal structure refinement and luminescence properties of Ce^{3+} singly doped and Ce^{3+}/Mn^{2+} co-doped $KBaY(BO_3)_2$ for n-UV pumped white-light-emitting diodes // RSC Adv. 2013. Vol. 3, № 37. P. 16534–16541.

108. Camardello S.J. et al. The crystal structure and luminescence of Ce^{3+}, Tb^{3+} and Eu^{3+} in $KBaLn^{3+}(BO_3)_2$ [Ln^{3+} = Sc, Y, Lu, Gd] // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., 2015. Vol. 49. P. 297–303.
109. Zhang X., Gong M. Photoluminescence and Energy Transfer of Ce^{3+}, Tb^{3+}, and Eu^{3+} Doped $KBaY(BO_3)_2$ as Near-Ultraviolet-Excited Color-Tunable Phosphors // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54, № 31. P. 7632–7639.
110. Bezerra C. dos S. et al. The effects of cooling rate on the structure and luminescent properties of undoped and doped $SrAl_2O_4$ phosphors // Opt. Mater. (Amst). PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS: ELSEVIER SCIENCE BV, 2017. Vol. 72. P. 71–77.
111. Kokh A.E., Kokh V.E., Kononova N.G. An apparatus for crystal growth under heat field rotation conditions // Instruments Exp. Tech. 2000. Vol. 43, № 1. P. 145–148.
112. Zholdas Y.A. et al. Synthesis and luminescence of cerium doped $KSrY(BO_3)_2$ // Chem. J. Kazakhstan. 2022. Vol. 80, № 4. P. 58–68.
113. Jamous A.Y. et al. Linear and nonlinear optical properties of trigonal borate crystals $K_7MIn_{2-x}Yb_x(B_5O_{10})_3$ (M = Ca, Sr, Ba; x = 0…2) with isolated B_5O_{10} units // J. Alloys Compd. Elsevier, 2023. Vol. 935. P. 167912.
114. Егорович К.А. et al. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ОРТОБОРАТА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ. 2017. № 19. P. 0–4.
115. Zholdas Y. et al. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК $GaBO_3$: Yb^{3+} // Chem. J. Kazakhstan. 2024. № 4.
116. Kuznetsov A.B. et al. Synthesis, Growth, and Luminescence Properties of Rare Earth Borates KSrY(BO3)2: Tb^{3+} and Tb^{4+} // Cryst. Growth Des. 2024. Vol. 24, № 13. P. 5478–5485.
117. Kuznetsov A.B. et al. Study of an $EuBO_3$-$ScBO_3$ system and $EuSc_3(BO_3)_4$, $EuSc(BO_3)_2$ orthoborates // Dalt. Trans. 2021. Vol. 50, № 39. P. 13894–13901.
118. Kuznetsov A.B. et al. Polymorphism in SmSc3(BO3)4: Crystal structure, luminescent and SHG properties // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 851. P. 0–7.
119. Sitepu H., O'Connor B.H., Li D. Comparative evaluation of the March and generalized spherical harmonic preferred orientation models using X-ray diffraction data for molybdite and calcite powders // J. Appl. Crystallogr. 2 ABBEY SQ, CHESTER, CH1 2HU, ENGLAND: INT UNION CRYSTALLOGRAPHY, 2005. Vol. 38, № 1. P. 158–167.
120. Toby B.H., Von Dreele R.B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2013. Vol. 46, № 2. P. 544–549.
121. Smith D.K., Fiala J., Ryba E. Book Reviews - The Rietveld Method, R. A. Young, Editor, IUCr Monographs in Crystallography, 5, International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York, NY, pp. 298. // Powder Diffr. 2013/01/10. Cambridge University Press, 1993. Vol. 8, № 4. P. 252–254.
122. Gorelova L., Vereshchagin O., Kasatkin A. Thermal Expansion and Polymorphism of Slawsonite SrAl2Si2O8 // Minerals. 2021. Vol. 11, № 10.
123. CrysAlis P.R.O. Oxford Diffraction Ltd // Yarnton, Engl. 2009.

124. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, № 1. P. 112–122.
125. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography (IUCr), 2011. Vol. 44, № 6. P. 1272–1276.
126. Prokhorov A.A. et al. Comparative study of structural and magnetic properties of the Tb3+ ion doped into aluminum and gallium borate single crystals // Mater. Chem. Phys. 2022. Vol. 275. P. 125251.
127. Kalusniak S. et al. Spectroscopic properties of Tb3+ as an ion for visible lasers // Appl. Phys. B. 2022. Vol. 128, № 2. P. 33.
128. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? // Scanning. ADAM HOUSE, 3RD FL, 1 FITZROY SQ, LONDON, WIT 5HE, ENGLAND: WILEY-HINDAWI, 2013. Vol. 35, № 3. P. 141–168.
129. Xu R. et al. Structure and luminescence properties of Ce^{3+} doped $KBa_{1-x}(Mg/Zn)_xY(BO_3)_2$ and $K_{1-y}Na_yBa_Y(BO_3)_2$ phosphors evolved from cation substitution // Opt. Laser Technol. 2017. Vol. 93. P. 41–48.
130. Xia S. et al. Photoluminescence properties of $KBaY(BO_3)_2:Eu^{3+}/Bi^{3+}$ phosphors excited by ultraviolet and blue light // J. Mater. Sci. Mater. Electron. Springer US, 2017. Vol. 28, № 16. P. 11856–11860.
131. Tsao J.Y. Light Emitting Diodes (LEDs) for General Illumination // Agenda. 2002. P. 112.