

УДК 548.5

РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{RAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (R = La–Nd)

© 2024 г. В. В. Мальцев¹, Е. В. Копорулина¹, Е. А. Волкова¹,
А. Е. Афанасьев^{1, *}, Н. С. Упорова², А. И. Жилиева¹

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

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО Российской академии наук,
ул. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

*e-mail: aafanasik@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 25.11.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

В работе обсуждаются результаты выращивания монокристаллов редкоземельно-алюминиевых диметаборатов $\text{RAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (R = La–Nd) из высокотемпературного раствора-расплава на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Исследованы состав, термические свойства полученных кристаллов, а также спектры люминесценции легированных Tb^{3+} и Eu^{3+} твердых растворов $(\text{Eu}, \text{Tb})\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$. Показано, что такие соединения склонны к постепенному разложению в открытых системах при температурах ниже температур плавления. Установлен механизм их разложения в зависимости от типа редкоземельного катиона. Образец, легированный Tb^{3+} , характеризуется эмиссией с максимальной интенсивностью при 541 нм, а Eu^{3+} – имеет наиболее интенсивный пик при 613 нм.

Ключевые слова: редкоземельно-алюминиевые бораты, монокристаллы, раствор-расплавная кристаллизация, кристаллическая структура, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия, люминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X24080076, EDN: LNJQHU

ВВЕДЕНИЕ

Безводные редкоземельно-алюминиевые бораты последние три десятилетия вызывают значительный интерес в связи с перспективностью их использования в лазерных технологиях. На сегодняшний день их можно разделить на два семейства. Первое представлено ортоборатами $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R=Pr–Lu), которые в зависимости от температуры образования и типа редкоземельного (РЗ) катиона кристаллизуются в ромбоэдрической R32 и (или) моноклинных пр. гр. C2 и C2/c. Кристаллы более низкотемпературных диметаборатов $\text{RAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ второго семейства впервые были получены как побочная фаза при выращивании ортоборатов

с крупными (La–Nd) катионами и долгое время находились в тени первой, более изученной, разновидности [1]. В отличие от ортоборатов РЗ-диметабораты принадлежат к гексагональной сингонии (пр.гр. $R\bar{6}2m$) с тетраэдрической координацией бора [2, 3].

Открытие в конце 90-х годов прошлого века минерала пепроссиита-(Ce) – природного аналога синтетических диметаборатов [4, 5], для которого описаны существенно более низкотемпературные условия образования, – привлекло внимание исследователей к этим соединениям с точки зрения сравнения их генезиса, морфологических и структурных особенностей. Позднее диметабораты РЗ-элементов смешанного

состава (в том числе близкого к идеальному составу пепроссиита-(Ce)), были получены как твердофазным синтезом [6], так и золь-гель-методом [7, 8], а также спонтанной раствор-расплавной кристаллизацией [9].

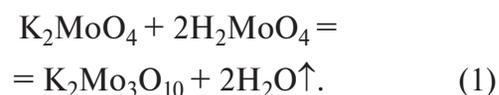
Первые структурные данные по лантановому диметаборату были опубликованы в 1998 г. [10]. Структура этого соединения была решена и уточнена методом монокристаллической рентгеновской дифракции в гексагональной пр. гр. $R\bar{6}2m$ с параметрами элементарной ячейки $a = 4.606(1) \text{ \AA}$, $c = 9.348(2) \text{ \AA}$ и $V = 171.75 \text{ \AA}^3$. Авторы показали, что синтезированное соединение изоструктурно описанному ранее $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ [2]. Изучались и оптические свойства РЗ-алюминиевых диметаборатов [7, 8, 11].

Некоторые сведения об особенностях термического разложения диметаборатов РЗ-элементов приводятся в работе [1]. Инконгруэнтное плавление соединений этого ряда подтверждено на примере La-Al-диметабората при более высоких температурах (1150 и 1165°C) [6, 12]. Рентгенофазовый анализ и детальные электронно-микроскопические исследования образца La-Al-диметабората, расплавленного при 1165°C, показали преобладание в продуктах кристаллизации бората алюминия $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и LaBO_3 [12], что отличается от данных [1], где в качестве продуктов разложения фигурируют $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, NdBO_3 и B_2O_3 . Таким образом, данные о составах полученных твердых растворов РЗ-Al-диметаборатов в значительной степени фрагментарны и содержат противоречивые сведения об устойчивости и механизмах разложения.

Цель настоящей работы – поиск новых материалов для оптических применений, изучение их термической устойчивости и уточнение механизмов разложения. Проведены уточняющие определения температур плавления всех представителей РЗ-диметаборатов, а также сравнительное исследование механизма разложения на воздухе крайних членов этого ряда (La-Al- и Nd-Al-диметаборатов) при температурах на 150–200°C ниже значений, фиксируемых методом ДСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для кристаллизации РЗ-алюминиевых диметаборатов служили оксиды РЗ-элементов квалификации 99.996: La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , CeO_2 и Al_2O_3 , а также B_2O_3 , молибдат калия K_2MoO_4 и молибденовая кислота H_2MoO_4 (или оксид молибдена MoO_3) квалификации не ниже “х.ч.”. Все реактивы предварительно тщательно высушивались, перемешивались и наплавлялись в платиновый тигель. При исследовании условий кристаллизации и выращивании монокристаллов использовались вертикальные трубчатые печи сопротивления. Верхний температурный интервал при спонтанной кристаллизации не превышал 1000°C. Во всех экспериментах растворителем служил тримоллибдат калия ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$), который предварительно синтезировался при 650°C из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции



Соотношение борат/растворитель в исходной шихте изменялось от 30/70 до 50/50 мас.%. Матрицей для замещения служил La-Al-диметаборат, в качестве элементов-примесей использовали Tb и Eu. Концентрации легирующей примеси подбирались экспериментально исходя из оптимальных для проявления люминесценции. Учитывались также соотношения размеров замещающих друг друга катионов и литературные данные по коэффициентам распределения при изоморфных замещениях в диметаборатах.

Состав, однородность и морфология полученных кристаллических фаз изучались на аналитическом сканирующем электронном микроскопе (АСЭМ) Leo 1420 VP с энергодисперсионной приставкой INCA 350. Учитывая пластинчатый габитус кристаллов диметаборатов, анализ проводили на хорошо развитых естественных ростовых гранях пинакоида {0001}. Коэффициенты распределения РЗ-элементов рассчитывались по формуле $K_{\text{распр}} = C_{\text{кр}}/C_{\text{раств-расп}}$, где $C_{\text{кр}}$ – измеренное содержание РЗ-эле-

мента в кристалле, а $C_{\text{раств-расп}}$ — его исходное содержание в растворенном борате.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex300 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, непрерывный режим съемки, $2\theta = 3^\circ - 70^\circ$). Идентификация осуществлялась с помощью программного пакета Match!, базы данных Crystallographic Open Database (COD) и базы данных неорганических кристаллов ICSD [13].

Механизм и кинетику термического разложения La-Al- и Nd-Al-диметаборатов изучали в открытой системе при температурах 870, 950, 960, 980 и 990°C. Образцы на платиновых пластинках помещались в печь и выдерживались при фиксированной температуре. Для определения продуктов разложения пробы отбирались каждые 1–5 суток. Их идентификация проводилась на основе данных АСЭМ и РФА.

Синтезированные образцы исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter® (Netzsch, Германия). Измерения проводились в атмосфере аргона и воздуха в алундовых и PtRh20-тиглях в температурном диапазоне 50–1250°C со скоростью нагрева 20°C/мин.

Для предварительных исследований люминесцентных свойств легированных кристаллов La-Al-диметаборатов в качестве источника возбуждения применялась ртутная лампа низкого давления с излучением

в диапазоне 360–400 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения на монокристаллах $(\text{Eu}, \text{Tb})\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$, легированных ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , измерены на рамановском спектрометре Horiba Labram HR 800 при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование и состав кристаллов твердых растворов диметаборатов. Как показали эксперименты, набор фаз, размер и качество полученных спонтанных кристаллов определяются типом замещающего редкоземельного катиона (табл. 1).

Так, в случае чистого La-Al-диметабората среди закристаллизованного материала обнаружены только крупные пластинчатые бесцветные кристаллы размером до 1 мм. По данным АСЭМ, на гранях пинакоида $\{0001\}$ большинства индивидов отмечаются хорошо выраженные слои и полигональные спирали роста, гексагональная форма которых соответствует собственной симметрии этой простой формы. Ряд кристаллов имеет скелетную форму с хорошо проявленными отрицательными формами роста.

Исследования состава полученных кристаллов La-Al-диметаборатов с замещением лантана более мелкими РЗ-катионами подтвердили выводы авторов [3, 7] о предпочтительном вхождении в диметаборатную структуру крупных катионов начала РЗ-ряда.

Таблица 1. Состав и тип кристаллов в зависимости от состава бората в исходной шихте и коэффициенты распределения РЗ-элементов

Исходный состав бората	Состав кристалла	Коэффициенты распределения	
$\text{LaAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$\text{CeAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{CeAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$\text{PrAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{PrAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$\text{NdAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$(\text{Tb}_{0.3}\text{La}_{0.7})\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$(\text{Tb}_{0.02}\text{La}_{0.88})\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	$K_{\text{Tb}} = 0.56$	$K_{\text{La}} = 1.19$
	$(\text{Tb}_{0.76}\text{La}_{0.24})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	$K_{\text{Tb}} = 2.55$	$K_{\text{La}} = 0.34$
$(\text{Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7})\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$(\text{Eu}_{0.28}\text{La}_{0.72})\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	$K_{\text{Eu}} = 0.94$	$K_{\text{La}} = 1.03$
	$(\text{Eu}_{0.69}\text{La}_{0.31})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	$K_{\text{Eu}} = 2.30$	$K_{\text{La}} = 0.44$

При замещении La^{3+} ($r\text{La}^{3+} = 1.17\text{\AA}$) атомами Tb^{3+} ($r\text{Tb}^{3+} = 1.06\text{\AA}$) и Eu^{3+} ($r\text{Eu}^{3+} = 1.09\text{\AA}$) в интервале $1000\text{--}900^\circ\text{C}$ происходили как образование двух разных РЗ-боратов (ортоборатов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ хантитовой модификации и более низкотемпературных диметаборатов), так и их сокристаллизация. Значения коэффициентов распределения Tb^{3+} и Eu^{3+} составляют 0.94 и 0.56 соответственно в диметаборатах, а в сокристаллизующихся ортоборатах возрастают до 2.30 и 2.55. Таким образом, фазой-концентратором Eu^{3+} и Tb^{3+} являются сокристаллизующиеся ортобораты. По всей вероятности, на начальных

этапах охлаждения раствора-расплава формировались мелкие кристаллы Tb-Al- или Eu-Al-ортобората, свойственные элементам конца РЗ-ряда. В дальнейшем, по мере понижения температуры, происходило совместное образование ортоборатов и диметаборатов. Заключительная фаза охлаждения связана с кристаллизацией Tb(Eu)-Al-диметабората.

Картины распределения элементов в составе сокристаллизующихся фаз также свидетельствуют, что кристаллы ортоборатов существенно обогащены Tb и обеднены La по сравнению с диметаборатной частью сростка (рис. 1).

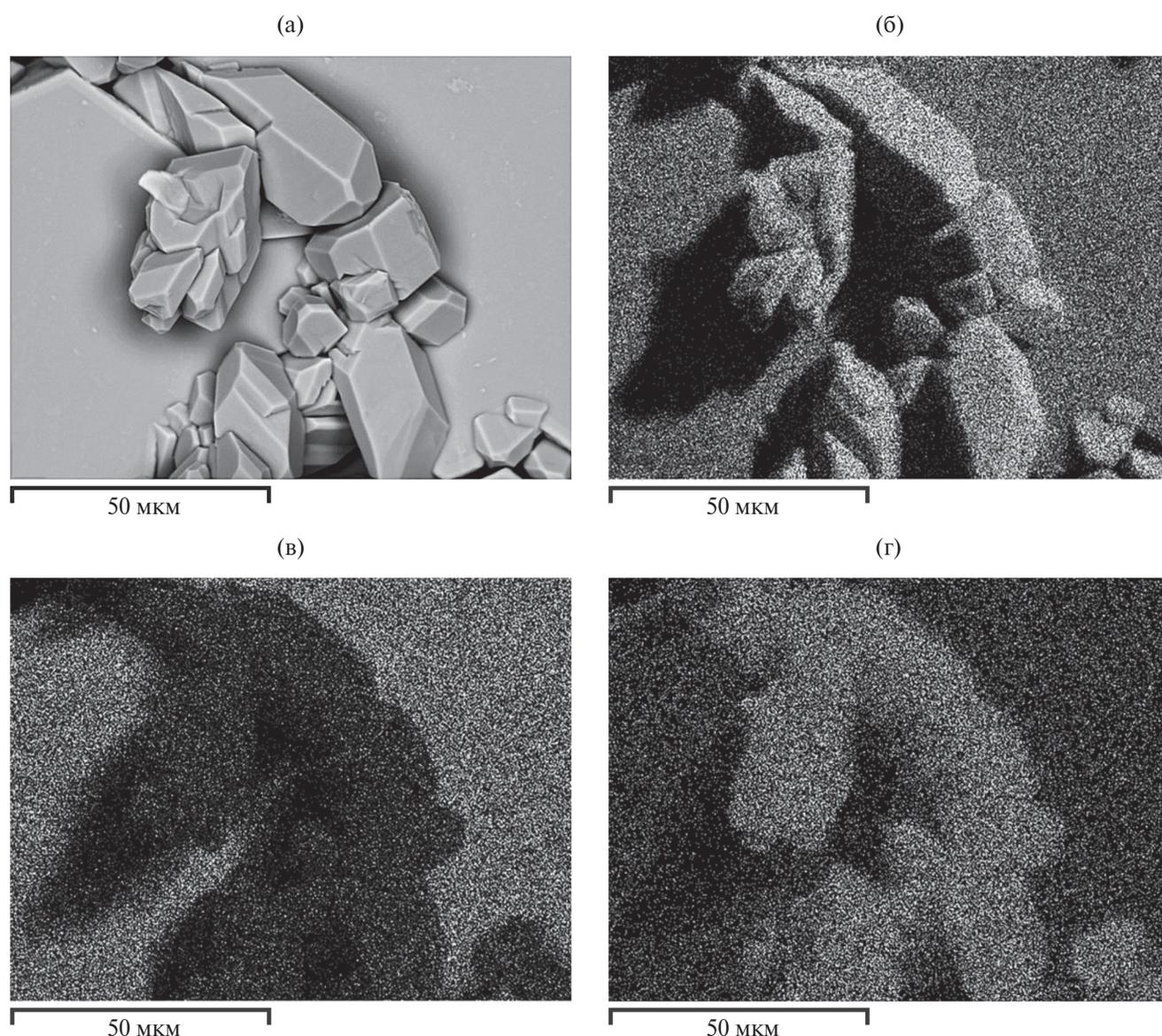


Рис. 1. Изображение участка сростка ортобората и диметабората в отраженных электронах (а) и распределение по нему Al (б), La (в), Tb (г).

Термические исследования: устойчивость R-Al-диметаборатов ($R = \text{La, Nd}$) при температурах ниже точки плавления. Сравнительное изучение разложения на воздухе La-Al-диметабората с самым крупным R3-катионом и Nd-Al-диметабората с катионом наименьшего размера выявило различия в механизме этого процесса.

На АСЭМ-изображениях среди продуктов термической диссоциации La-Al-диметабората четко фиксируются две фазы. Одна из них представлена кристаллами игольчатого габитуса (фаза 1). Уплощенные кристаллы

второй фазы имеют преимущественно форму ромбов (фаза 2).

На рис. 2 показаны последовательные стадии разложения La-Al-диметабората при самой низкой из использованных температур (960°C). После выдержки образцов в течение 1 сут на поверхности пластинок исходного диметабората фиксируются новообразованные одиночные тонкие игольчатые кристаллы (рис. 2а). При увеличении времени выдержки при этой температуре до 2 сут появляется новая, более яркая в отраженных электронах фаза (рис. 2б). При этом доля поверхности исходного кристалла без

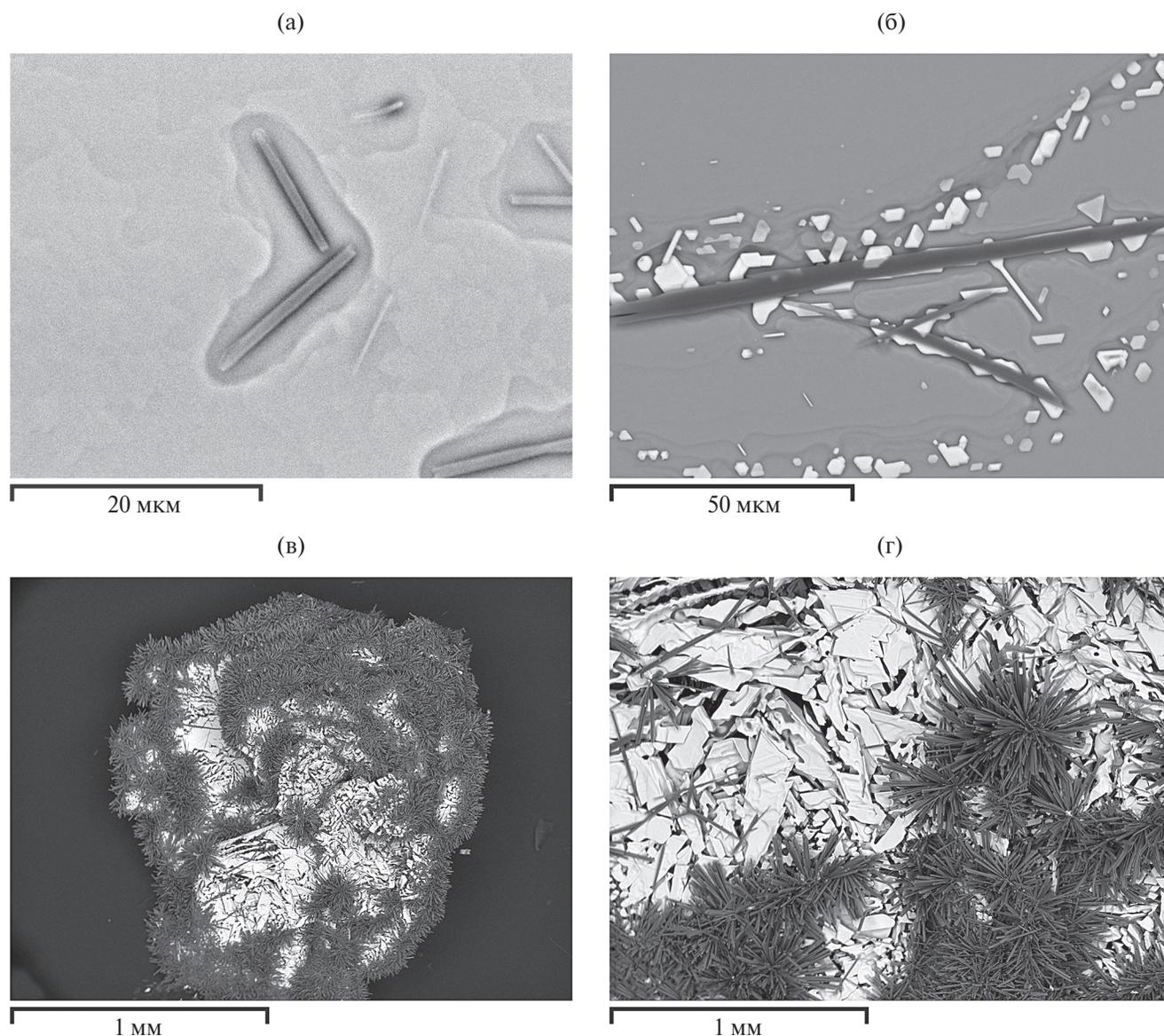


Рис. 2. Поверхность кристалла La-Al-диметабората после выдержки при 960°C в течение 1 (а), 2 (б) и 5 сут (в, г).

проявлений разложения по-прежнему достаточно велика. Образцы, отожженные при 960°C в течение 5 сут (рис. 2в, 2г), полностью покрыты продуктами разложения и не содержат фрагментов исходной поверхности. Значительные области скопления хорошо сформированных игольчатых кристаллов сменяются зонами, практически целиком сложены более яркими в отраженных электронах кристаллами второй фазы.

Гораздо более существенное влияние на интенсивность процессов разложения оказывает температура прокаливания. Так, после отжига исходных образцов при 980 и 990°C в течение 1 сут площади их поверхности, содержащие продукты термической диссоциации, увеличиваются по сравнению с данными, полученными для 960°C при таком же времени выдержки (рис. 3).

При этом, исходя из морфологических признаков, фазовый состав новообразований не меняется, в то время как степень их выраженности значительно повышается. Размер игольчатых кристаллов фазы 1, образующих крупные гнезда, сопоставим с размерами этой фазы после 5 сут выдержки при 960°C. Отсутствующая при более низких температурах после 1 сут отжига фаза 2 при высокотемпературных режимах четко фиксируется и составляет значительную часть всех продуктов разложения. Энерго-

дисперсионные спектры этих фаз позволяют предполагать, что игольчатые кристаллы фазы 1 являются алюмоборатом $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, а ромбовидные индивиды фазы 2 – боратом лантана LaBO_3 . На картинах распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении хорошо видно, что кристаллы фазы 1 обогащены алюминием как по отношению к исходному диметаборату, так и в сравнении с фазой 2, в то время как фаза 2 характеризуется повышенным содержанием РЗ-элемента (рис. 4).

Рентгенограмма La-Al-диметабората (рис. 5), прокаленного при 990°C в течение 5 дней, помимо характеристических пиков исходного образца содержит рефлексы, соответствующие фазам $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и LaBO_3 . Учитывая данные АСЭМ, можно предполагать, что игольчатые кристаллы фазы 1 соответствуют алюмоборату $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, а ромбические кристаллы фазы 2 – борату лантана LaBO_3 . Хорошо выраженное на дифрактограммах гало может быть связано с присутствием аморфного B_2O_3 , который также формируется при разложении диметабората.

Исходя из полученных данных можно предположить следующую схему разложения La-Al-диметабората:

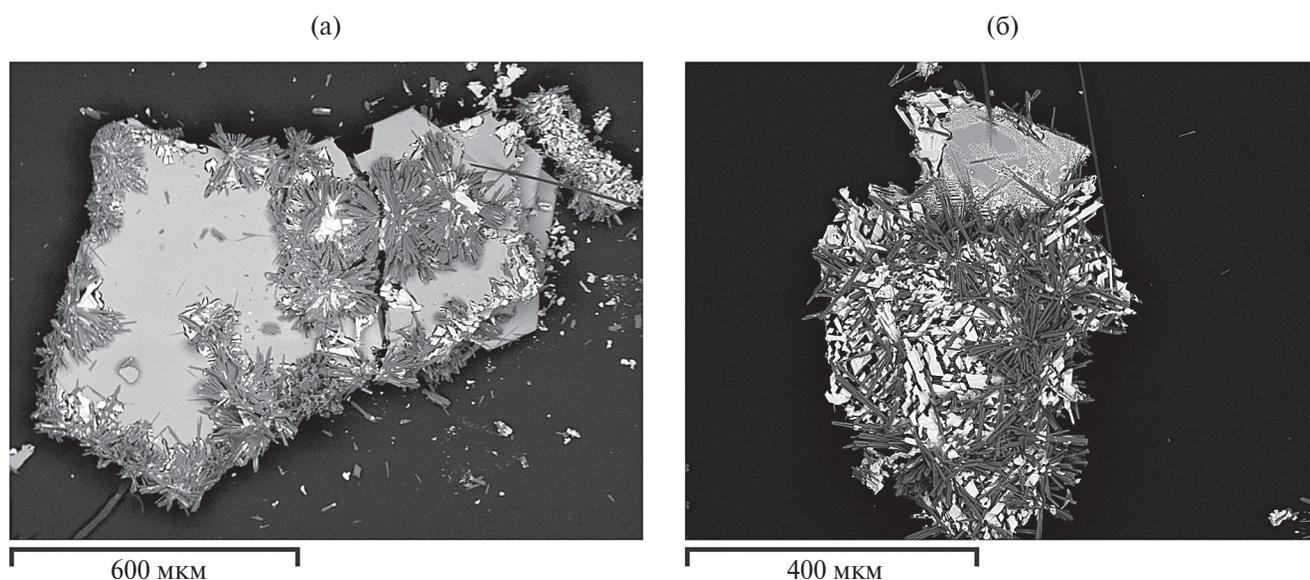
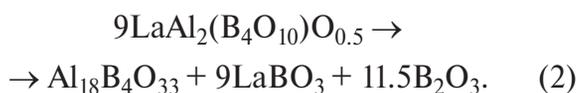


Рис. 3. Поверхность кристалла La-Al-диметабората после выдержки при 980 (а) и 990°C (б) в течение 1 сут.

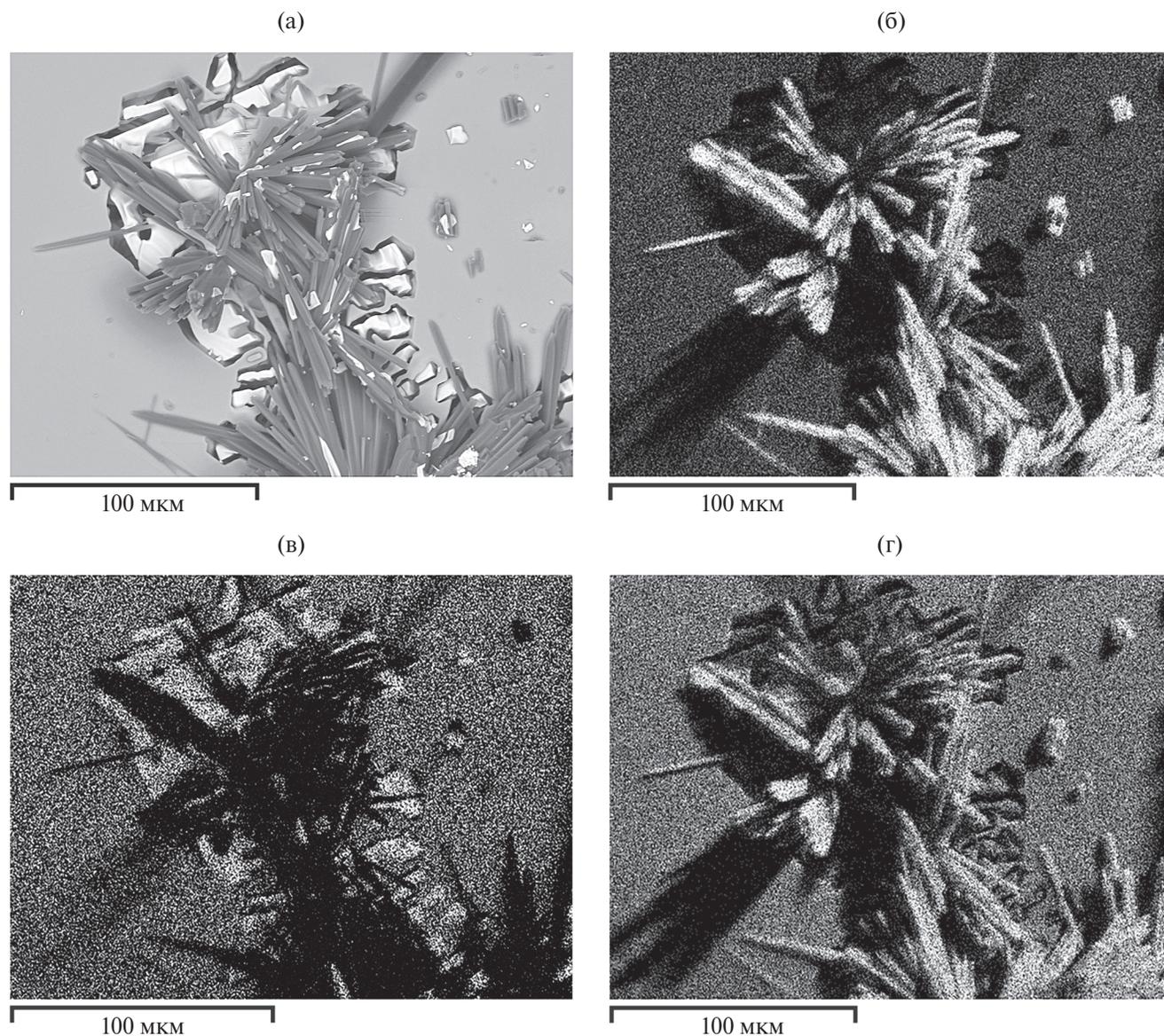


Рис. 4. Сrostок игольчатых кристаллов фазы 1 и ромбовидных кристаллов фазы 2 на фоне участка поверхности исходного La-Al-диметабората после прокаливания при 980°C в течение 1 сут в отраженных электронах (а) и распределение по нему Al (б), La (в) и O (г).

Здесь и далее для упрощения расчетов используется формула исходного диметабората с заселенностями позиций Al и O и, соответственно, формульными коэффициентами для этих элементов, незначительно отличающимися от установленных в результате структурных расшифровок.

Идентифицированные продукты термической диссоциации хорошо согласуются с данными, полученным в работе [10] при частичной раскристаллизации расплавленного La-Al-диметабората.

В отличие от лантанового представителя после отжига Nd-Al-диметабората при 960°C в течение 1 сут на сколах, границах слоев роста и других неоднородных участках поверхности кристаллов отчетливо фиксируются одновременно обе новообразованные фазы (рис. 6). В большинстве случаев они совместно формируют своеобразные гнезда (рис. 6б). Вне скоплений новообразованных кристаллов поверхность исходного образца Nd-Al-диметабората не изменена в пределах разрешающей способности электронного микроскопа.

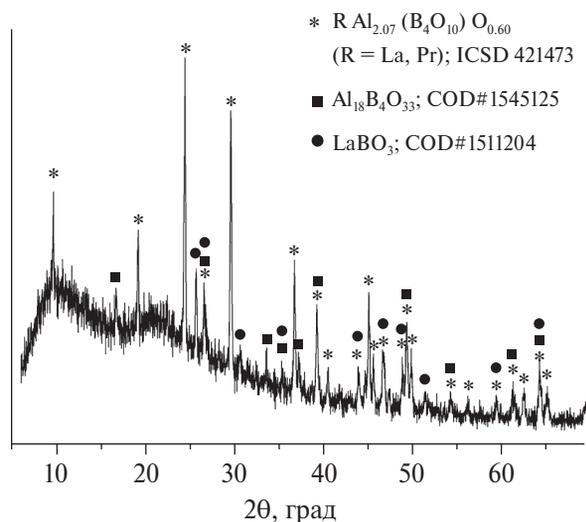


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов разложения La-Al-диметабората после отжига при 990°C в течение 5 сут.

При увеличении времени выдержки кристаллов до 2 сут при этой же температуре количество указанных фаз принципиально не меняется. Вместе с тем отмечено текстурирование поверхности, не сопровождающееся появлением дополнительного контраста на изображениях в отраженных электронах (рис. 7а). При этом на исходно гладкой поверхности пластинчатых кристаллов Nd-Al-диметабората появляются серии достаточно глубоких борозд, формирующих четкие контуры удлиненных новообразо-

ванных индивидов неодим-алюминиевого ортобората $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, ориентированных друг относительно друга по принципу паркетной укладки (рис. 7б, 7в). При увеличении времени выдержки при этой температуре до 5 сут степень обособленности индивидов повышается, некоторые из них приобретают четкую огранку (рис. 7в), свойственную кристаллам низкотемпературной тригональной модификации РЗ-алюминиевых боратов. Параллельно с этим наблюдается незначительное увеличение их содержания в продуктах разложения фаз $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и NdBO_3 (рис. 7г).

Отжиг при более высоких температурах (980 и 990°C) приводит к разложению уже вторичного Nd-Al-ортобората по схеме, описанной для этой группы соединений авторами [10], что сопровождается укрупнением кристаллов $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и NdBO_3 и увеличением их количества (рис. 8).

Данные РФА образца Nd-Al-диметабората, отожженного при 980°C в течение 2 сут, подтверждают присутствие в полученном материале Nd-Al-ортобората моноклинной модификации, а также соединений $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и NdBO_3 (рис. 9). Однако единичные находки мелких хорошо ограненных кристаллов, представленных на рис. 7в, позволяют предполагать присутствие в про-

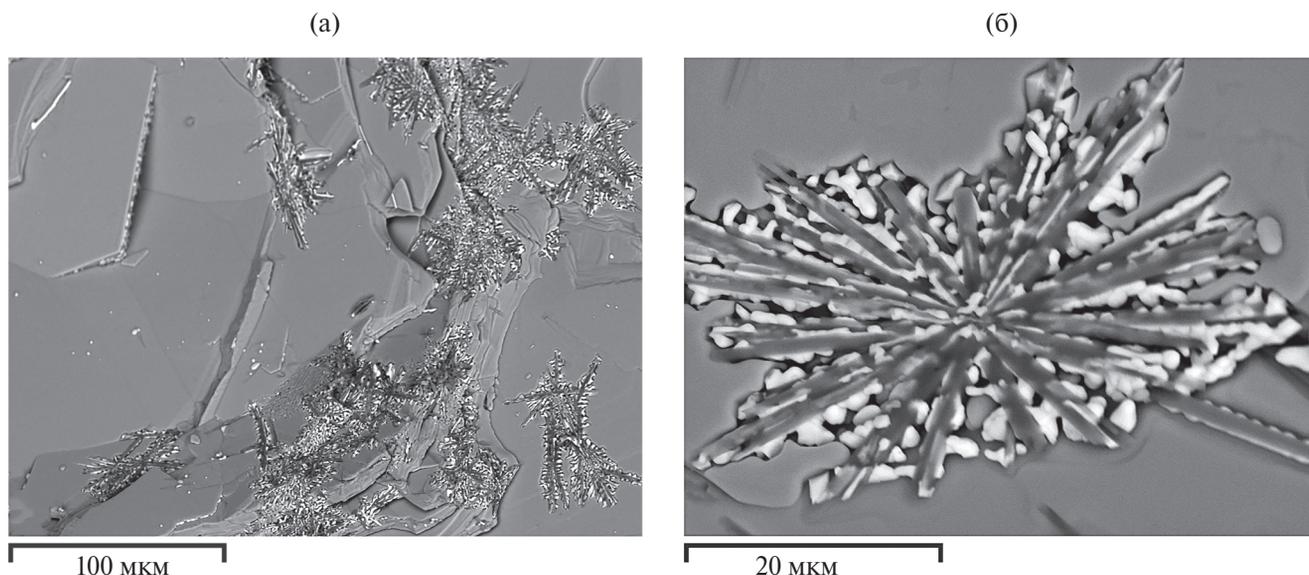


Рис. 6. Поверхность кристалла Nd-Al-диметабората после выдержки при 960°C в течение 1 сут: новообразованные фазы (а) и гнездоподобное образование (б).

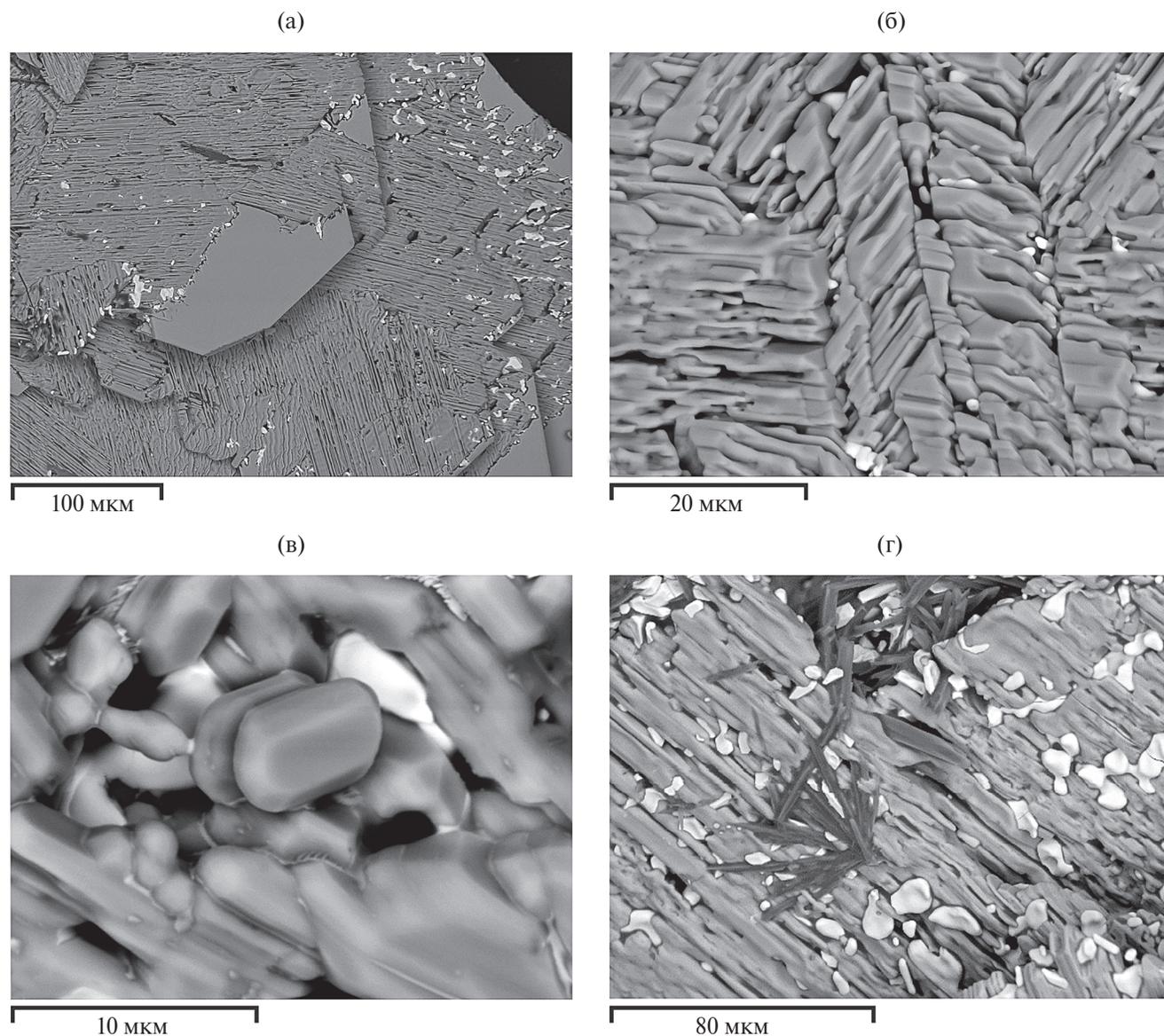


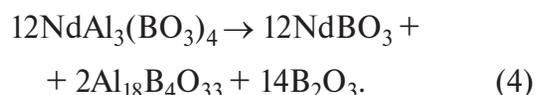
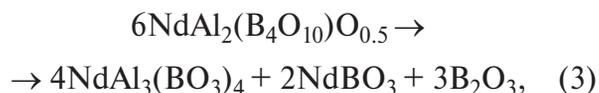
Рис. 7. Морфология и фазовый состав поверхности образцов Nd-Al-диметабората после отжига при 960°C в течение 2 (а, б) и 5 сут (в, г).

дуктах разложения обеих модификаций РЗ-алюминиевого ортобората (моноклинной с пр. гр. $C2/c$ и тригональной с пр. гр. $R32$).

На основе результатов проведенных экспериментов, а также выводов [3] предполагается, что в диапазоне 960–990°C для Nd-Al-представителя существуют две схемы разложения. При достаточно слабом термическом воздействии (960°C, 1 сут) диссоциация происходит аналогично La-Al-диметаборату (2).

При увеличении времени прокаливания при 960°C, а также температуры процесса до

980–990°C разложение происходит в два этапа через образование, очевидно, более стабильного в данном температурном интервале Nd-Al-ортобората:



При отжиге Nd-Al-диметабората при более низких температурах (870 и 930°C),

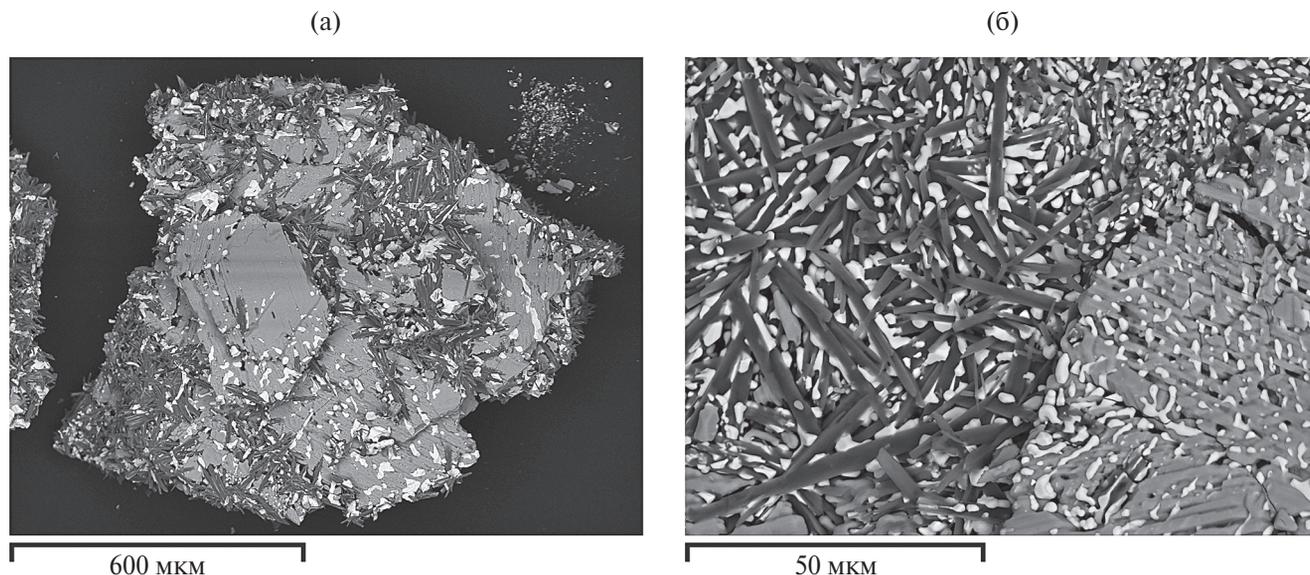


Рис. 8. Изображение в отраженных электронах образца Nd-Al-диметабората после отжига при 980°C в течение 2 сут: продукты разложения (а) и кристаллы $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и NdBO_3 (б).

в области менее благоприятной для формирования моноклинной модификации Nd-Al-ортобората, его разложение происходит преимущественно по схеме (2) (при 870°C) с незначительными проявлениями новообразованной фазы РЗ-алюминиевого ортобората (при 930°C). В связи с этим более короткий путь разложения La-Al-диметабората обусловлен, по всей вероятности, отсутствием у крупного иона La^{3+} соответствующей модификации РЗ-алюминиевого ортобората.

Термический анализ. Инконгруэнтное плавление при близких температурах подтверждено на примере La-Al-диметабората [3]. Однако для этого соединения авторами [4, 11] приводятся температуры 1150 и 1165°C, отличающиеся от определенных ранее. Поэтому при выборе корректного способа измерения термических характеристик $\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ методом термического анализа первоначально проводилось сравнение влияния атмосферы и материала тигля путем нагрева одинаковых образцов с контролем начальных и пиковых температур экзотермического эффекта. Результаты контрольных измерений приведены на рис. 10.

Показана схожесть температур начала термической реакции (в пределах 1°C) для

различных вариантов атмосферы измерения (инертный газ, воздух), а также материала тигля (платинородий, алунд). Вместе с тем значение температуры пика и его ширина зависят от скорости нагрева и теплопроводности материала тигля, значительный разброс данных может свидетельствовать о взаимодействии образца как с материалом тигля, так и с внешней средой. Таким образом, температуры эффектов при термическом анализе для РЗ-алюминиевых ди-

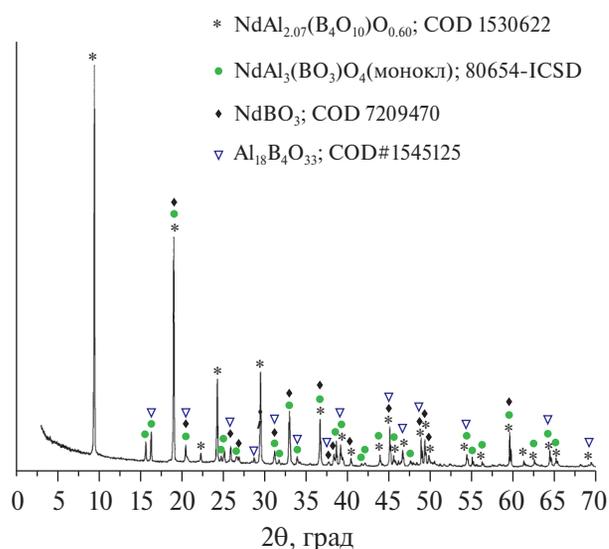


Рис. 9. Рентгенограмма продуктов разложения Nd-Al-диметабората после отжига при 980°C в течение 2 сут.

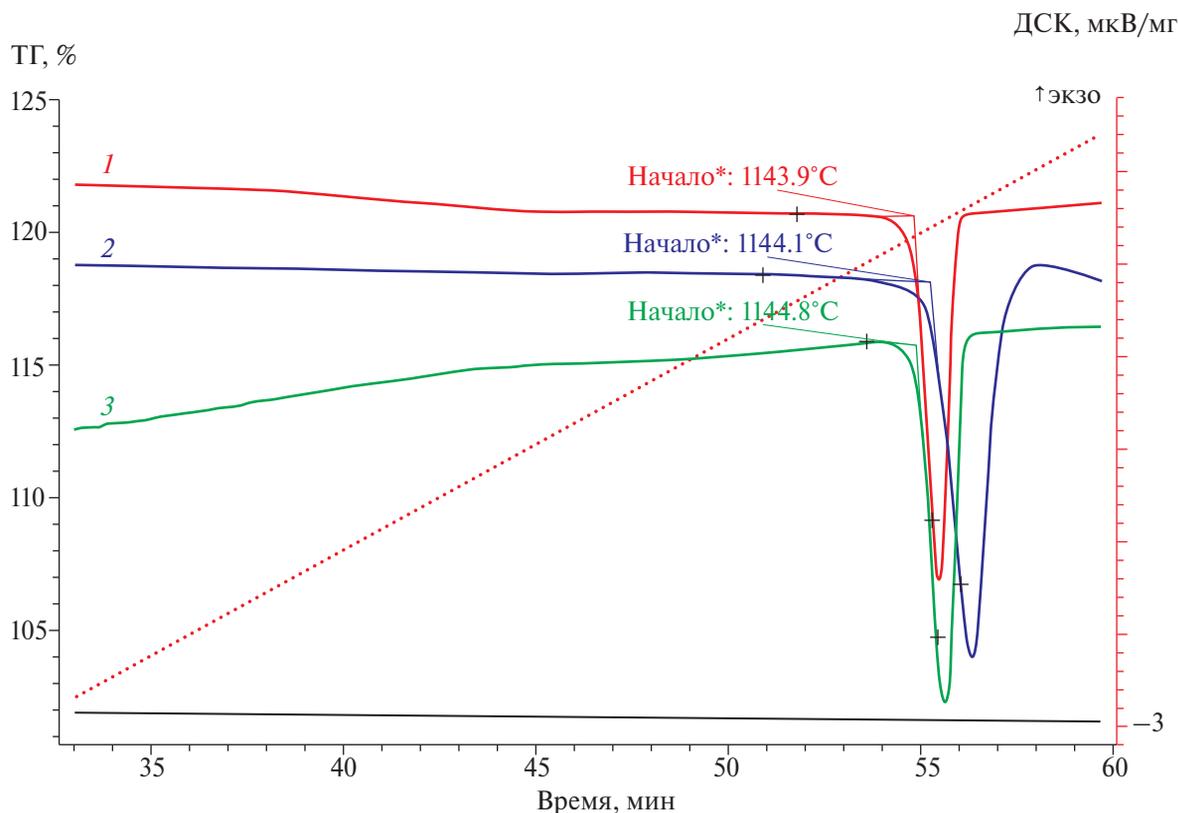


Рис. 10. Сравнительные ДСК-кривые, полученные при скорости сканирования 20°С/мин, и температуры разложения (начала эндотермических реакций) монокристаллического образца La-Al-диметабората, полученные при различных условиях: 1 – Rh–Pt-тигель/аргон; 2 – Al₂O₃-тигель/воздух; 3 – Rh–Pt-тигель/воздух; черная кривая – ТГ.

метаборатов корректнее сравнивать именно по началу термической реакции, а не по ее максимальной температуре, что объясняет значительный разброс приведенных значений. Термический анализ с циклическим нагревом (рис. 11) проводился при 50 → 1250 → 600 → 1250 → 50°С. На кривой ДСК, соответствующей первичному нагреву, был зафиксирован только один эндотермический эффект (начало 1144°С, максимум 1156°С), соответствующий плавлению соединения. При этом не обнаружен экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией La-Al-диметабората при охлаждении. При повторном нагреве зафиксированы три пика различной интенсивности: эндотермические реакции при 685 и 1147°С, а также экзотермический эффект с максимумом при 974°С, относящиеся к фазовым превращениям во вновь образованных фазах алумобората и ортобората лантана. Это подтверждают данные по термическому разложению образцов, представленные выше.

На кривой ТГ отмечена нарастающая потеря массы в интервале 900–1300°С, что связано, по-видимому, с частичным удалением образующегося при разложении борного ангидрида (B₂O₃). Общая потеря массы, отмеченная на кривой ТГ, составляет около 1.2 мас.%. Эти наблюдения согласуются с данными [3].

Термические характеристики La-Al-диметаборатов в сравнении с другими катионами (Ce–Nd) показаны на рис. 12.

Определение температур и типа плавления РЗ-алюминиевых диметаборатов с La, Ce, Pr, Nd показало, что они плавятся в интервале 1145–1135°С в зависимости от типа РЗ-катиона. Как видно из представленных данных, температура инконгруэнтного плавления образцов РЗ-алюминиевых диметаборатов уменьшается от наиболее крупного катиона LaAl_{2.07}(B₄O₁₀)O_{0.6} до обладающего меньшим размером катиона неодим-алюминиевого диметабората. Эти данные соответствуют ранее при-

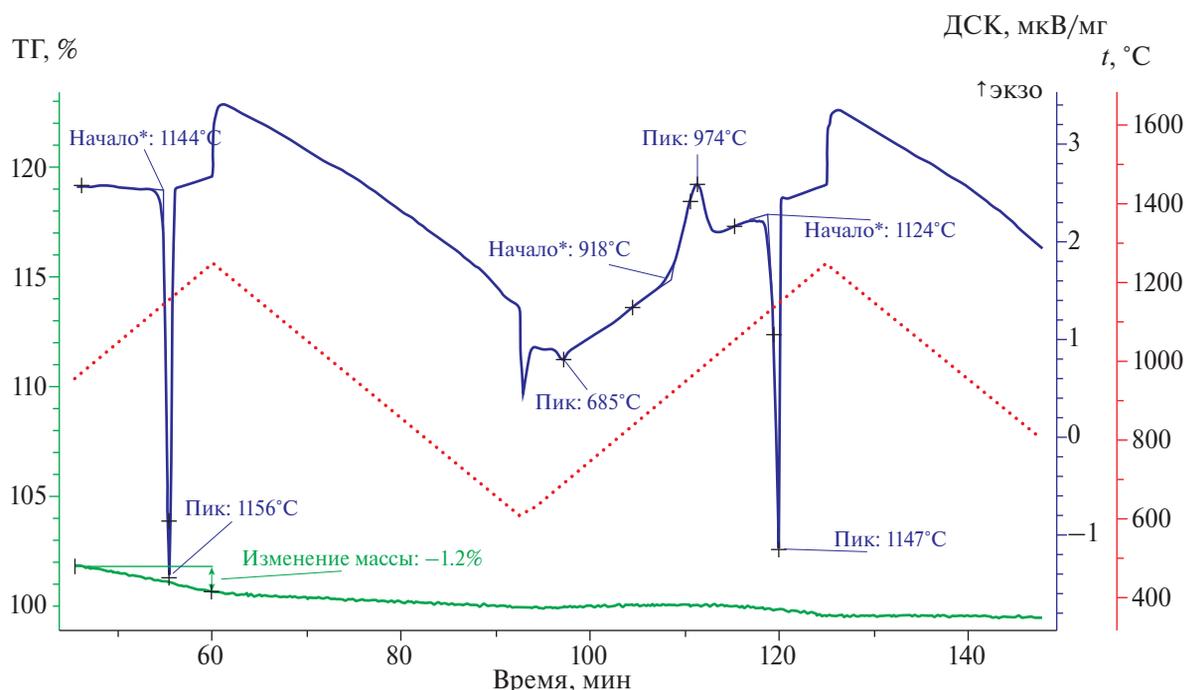


Рис. 11. ТГ–ДСК-кривые образца La-Al-диметабората, полученные при скорости сканирования 20°C/мин в циклическом режиме нагрева и последующего охлаждения.

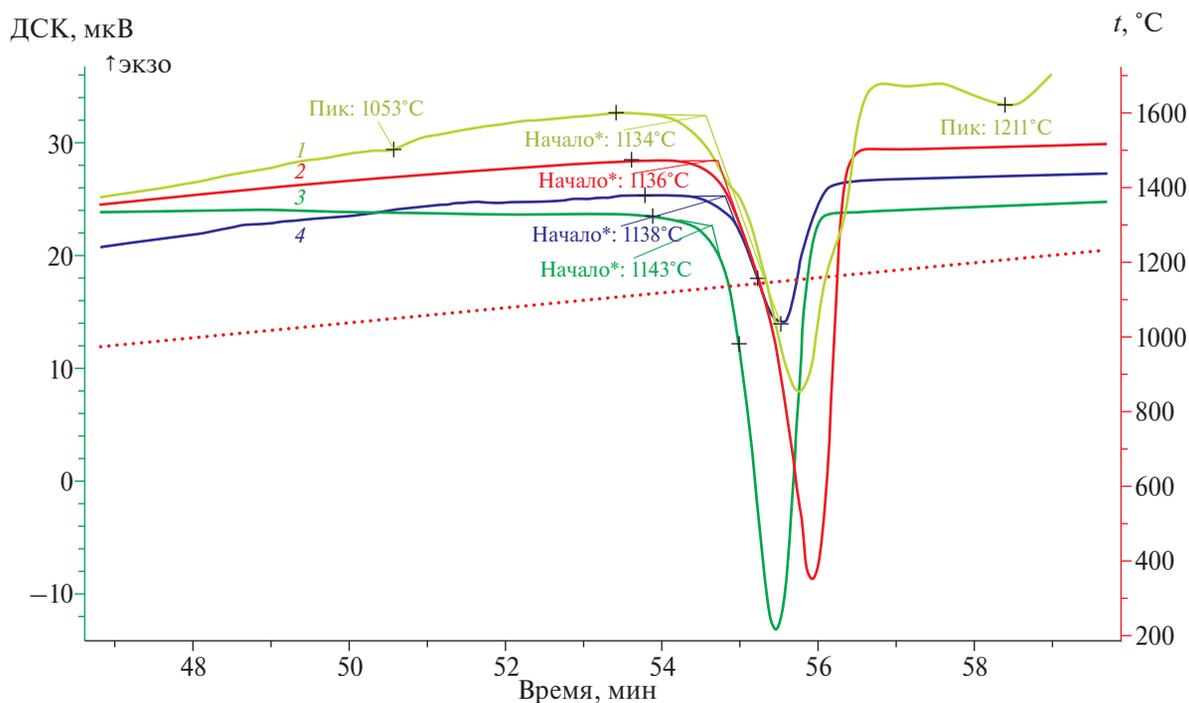


Рис. 12. ДСК-кривые для кристаллов $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (1), $\text{PrAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (2), $\text{CeAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (3), $\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (4).

веденным в [3], хотя и несколько отличаются максимальными и минимальными температурами для La- и Nd-представителей. Для образца $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ следует отметить

появление дополнительных эндотермических эффектов при 1053 и 1211°C. Эти пики могут быть связаны с формированием новых фаз, в частности ортобората $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$,

по механизмам, описанным выше для $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ и отличающимся от разложения $\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$.

Также можно говорить о стабильности структур диметаборатов в зависимости от соотношения размеров катионов R/Al. Наиболее устойчивая, в том числе термически, структура получается при максимальном соотношении размеров катионов – La/Al. При этом количество и качество спонтанных кристаллов в этом случае также максимально. Соответственно, данное соотношение можно считать оптимальным для формирования структуры диметабората. Уменьшение соотношения радиусов катионов приводит к уменьшению количества, качества и размеров получаемых кристаллов, а также к некоторому снижению их термической устойчивости.

Люминесцентные свойства (Eu^{3+} , Tb^{3+}):La-Al-диметаборатов. Предварительные исследования показали, что диметаборат лантана, легированный трехвалентным европием, проявляет красную ФЛ, а примесь Tb^{3+} в монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ отвечает за его характерное зеленое свечение (рис. 13).

Результаты первичных спектроскопических исследований люминесценции монокристаллов $\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$

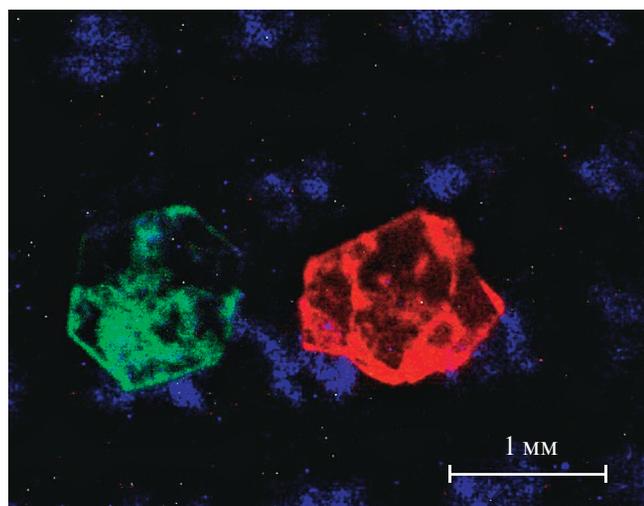


Рис. 13. Визуальная люминесценция кристаллов $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (слева) и $\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (справа) при возбуждении УФ-излучением (360–390 нм).

и $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ представлены на рис. 14.

Лантан-алюминиевый диметаборат, легированный трехвалентным европием, показывает очень интенсивную ФЛ в красной области видимого спектра – в диапазоне от 580 до 630 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (рис. 14а). Спектры ФЛ Eu^{3+} состоят из линий, связанных с переходами с уровня 5D_0 на уровни 7F_J . При этом переходов с более высоко лежащего возбужденного уровня 5D_1 не наблюдается, что связано с высокой вероятностью безызлучательных переходов на нижний возбужденный уровень 5D_0 . Присутствие индуцированных электродипольных переходов между состояниями с одинаковой четностью ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$) наблюдается за счет локализации Eu^{3+} в позициях без центра инверсии и несимметричного окружения. Магнитодипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ по интенсивности уступает переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, что также говорит в пользу нецентросимметричного окружения. Наиболее интенсивная линия излучения принадлежит переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, расположенному в красной области видимого спектра ($\lambda_{\text{изл}} = 613$ нм).

На рис. 14б показаны спектры ФЛ образца $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$, которые демонстрируют стандартные переходы ионов Tb^{3+} внутри 4f-оболочки с нижнего возбужденного уровня 5D_4 на основное состояние 7F_J . Возбуждение ионов Tb^{3+} дает характерное излучение согласно переходам с нижнего возбужденного уровня 5D_4 на термы основного состояния 7F_J ($J = 3, 4, 5, 6$), при этом наиболее выражено зеленое результирующее излучение для перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ при 540–560 нм. Наиболее интенсивная эмиссионная линия принадлежит этому переходу, расположенному в зеленой области видимого спектра ($\lambda_{\text{изл}} = 541$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по раствор-расплавной кристаллизации R3-алюминиевых диметаборатов с катионами La, Ce, Pr и Nd и примесями Eu^{3+} и Tb^{3+} . Исследованы морфологические особенно-

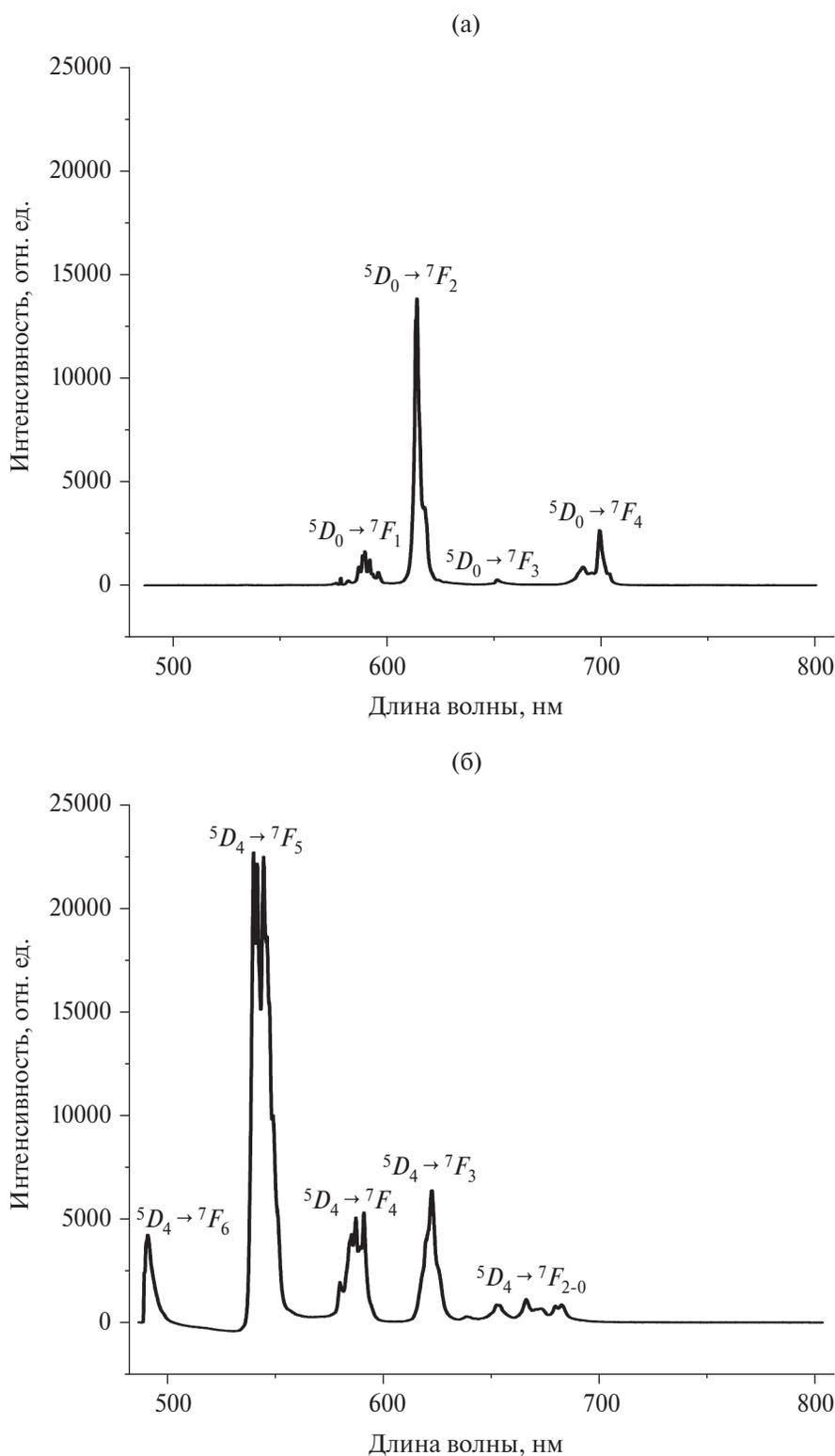


Рис. 14. Спектры ФЛ кристаллов $\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (а), $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (б).

сти и термические характеристики полученных кристаллов, а также возможность использования таких материалов в качестве люминофоров.

Показано, что воспроизводимое получение кристаллов твердых растворов заданного состава обеспечивается в системе 50 мас.% диметабората–50 мас.% $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ в интер-

вале 1000–900°C. Морфология кристаллов диметаборатов характеризуется небольшим количеством простых форм, и набор этих форм и стабильность габитуса таких кристаллов может быть диагностической характеристикой этих соединений.

В ходе работ по выращиванию кристаллов выявлены существенные ограничения, касающиеся вхождения в соответствующую позицию R-катиона диметаборатной структуры более мелких (по сравнению с лантаном) РЗ-элементов середины ряда. Предел замещения лантана элементами середины ряда (Eu^{3+} , Tb^{3+}) не должен превышать 30 ат.%. При получении кристаллов с диметаборатной структурой для еще более мелких элементов-примесей это значение, предположительно, находится в диапазоне $0.13 \leq \text{Er} + \text{Yb} < 0.3$. Коэффициенты распределения РЗ-элементов закономерно снижаются по мере уменьшения радиуса катиона-примеси и составляют 0.94 и 0.56 для Eu и Tb соответственно.

Изучен механизм постепенного разложения кристаллов РЗ-алюминиевых диметаборатов в открытых системах при температурах ниже температур инконгруэнтного плавления, зафиксированных с помощью ДСК. Установлен различный механизм их разложения в зависимости от типа РЗ-катиона, что подтверждает, объясняет и существенно дополняет результаты предшествующих исследований [1, 12].

Ортоборат с тербием характеризуется зеленой эмиссией с максимальной интенсивностью при 541 нм, а также несколькими менее интенсивными пиками. В монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ также отмечен интенсивный пик 543 нм, соответствующий переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Ион Eu^{3+} имеет несколько пиков на длинах волн от 591 до 710 нм, причем наиболее интенсивный пик при 613 нм соответствует переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. В нашем случае пики зафиксированы в области 580 и 630 нм при возбуждении в УФ ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм), что соответствует ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ -переходам иона Eu^{3+} .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектроскопические и термические исследования выполнены в рамках госзадания

ИГГ УрО РАН, тема № 124020300057-6 на оборудовании ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии” АААА-А16-116033010121-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашкова А.В., Сорокина О.А., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Белов Н.В. Новая серия двойных метаборатов // ДАН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 103–106.
2. Пуцаровский Д.Ю., Карпов О.Г., Леонюк Н.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура нестехиометричного Nd, Al-диметабората $\text{NdAl}_{12.07}[\text{B}_4\text{O}_{10}]_{\text{O}_{0.6}}$ // ДАН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 91–94.
3. Antipin A.M., Volkova E.A., Rassulov V.A., Kuzmin N.N., Borovikova E.Yu., Latanova E.A., Koporulina E.V. A New Double-cell Polytype of Samarium Aluminum Dimetaborate: Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization // Mater. Today Commun. 2022. V. 31. P. 103317. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103317>
4. Della Ventura G., Parodi G., Mottana A., Chausson M. Pepprosiite-(Ce), a New Mineral from Campagnano (Italy): the First Anhydrous Rare-earth-element Borate // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 53–58. <https://doi.org/10.1127/ejm/5/1/0053>
5. Capitelli F., Chita G., Leonyuk N., Koporulina E., Bellatreccia F., Della Ventura G. $\text{REEAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.60}$ Dimetaborates (REE = La, Pr); Synthesis and X-ray Structural Characterization // Z. Kristallogr. 2011. V. 236. P. 219–225. <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1310>
6. Guo S., Liu L., Xia M., Wang X. C., Bai L., Xu B., Huang Q., Chen C. W. Crystal Growth, Structure and Optical Properties of a New Acentric Crystal

- La₂Al_{4.68}B₂O₂₂ with Short UV Absorption Edge // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 4870–4873. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03646A>
7. Ren Q., Zhao Y., Wu X., Zheng J., Ren Y., Hai O. Luminescence Properties and Energy Transfer of LaAl_{2.03}B₄O_{10.54}: Dy³⁺, Eu³⁺ Phosphors // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 243. P. 122623. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122623>
 8. Ren Q., Zhao Y., Wu X., Du L., Pei M., Hai O. Luminescence Properties and Energy Transfer of Color-tunable LaAl_{2.03}B₄O_{10.54}: Tm³⁺, Dy³⁺ Phosphors // *Polyhedron*. 2021. V. 204. P. 115266. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115266>
 9. Qiao X., Cheng Y., Qin C., Tao Z., Huang Y., Cai P., Chen C., Seo H.J. Preparation and Spectral Characteristics of Ce³⁺-activated Boroaluminate LaAl₂B₃O₉ // *Appl. Phys. A*. 2015. V. 118. P. 749–756. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8795-3>
 10. Yang P., Yu W., Wang J., Wei J., Liu Y. LaAl_{2.03}(B₄O₁₀)O_{0.54} // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1998. V. 54. P. 11–12. <https://doi.org/10.1107/S010827019701072X>
 11. Konone N.V., Viagin O.G., Seminko V.V., Maksimchuk P.O., Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Malyukin Y.V. Quantum Splitting in Praseodymium-doped Lanthanum Aluminum Dimetaborate Crystals at X-ray Excitation // *Spectrosc. Lett.* 2017. V. 50. № 7. P. 359–363. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1321021>
 12. Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Волкова Е.А. Синтез, особенности морфологии и состава кристаллов твердых растворов RAl_{2.07}(B₄O₁₀)O_{0.6} (R – La, Ce, Pr, Gd) // *Неорг. матер. материалы*. 2020. Т. 56. № 7. С. 780–787. <https://doi.org/10.31857/s0002337x20070076>
 13. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD; Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe: Karlsruhe, Germany. 2021.