



## Обзор

Обзорная статья

УДК 546.07.273

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>**Получение, люминесценция и применение боратов  $\text{LiMeBO}_3$ ,  
 $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$ . Обзор**

Т. Н. Хамаганова✉

*ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия Российская Федерация***Аннотация**

В обзоре обобщаются и анализируются сведения о получении, строении и спектрально-люминесцентных свойствах боратов на основе  $\text{LiMeBO}_3$ , Me – двухвалентный металл.

Указанные поликристаллические бораты получают традиционно твердофазными реакциями, а также методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и его модификациями, основанными на реакции горения.

Каркасные структуры боратов лития со щелочноземельными металлами, цинком и кадмием формируются из полиэдров крупных металлов, между которыми размещаются борокислородные треугольники, изолированные друг от друга. Легирование ионами редкоземельных и тяжелых металлов приводит к образованию твердых растворов, обладающих, как правило, дефектной структурой. Примесные ионы активатора часто становятся основной частью центров свечения люминофора. Причиной люминесцентных свойств ионов редкоземельных элементов является возможность электронных переходов между состояниями в пределах 4f-конфигурации. Обсуждены наиболее вероятные механизмы зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении в боратах  $\text{LiMeBO}_3$  (солегирирование и образование катионных вакансий). Показано, что компенсация зарядов при совместном введении в структуру ионов РЗЭ и щелочных металлов положительно влияет на выход эмиссии. Рассмотрены результаты термолюминесцентных, ап-конверсионных, фотолюминесцентных свойств, а также процессов и явлений их вызывающих. Даны пояснения механизма резонансной передачи энергии от сенсibilизатора к активатору на примере  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ . Обсуждается возможность применения рассмотренных боратов в качестве люминофоров, излучающих зеленым, синим и красным светом для белых светодиодов, и эффективных материалов для нейтронной дозиметрии персонала и дозиметрии слабого ионизирующего излучения.

**Ключевые слова:** поликристаллические бораты, твердофазный синтез, метод сжигания, светодиоды, термолюминесценция, зеленый люминофор, сенсibilизация

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

**Для цитирования:** Хамаганова Т. Н. Получение, люминесценция и применение боратов  $\text{LiMeBO}_3$ , Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd. Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. 2023;25(3): 311–332. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>

**For citation:** Khamaganova T. N. Preparation, luminescence, and application of  $\text{LiMeBO}_3$  borates, Me= Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 311–332. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11256>

✉ Хамаганова Татьяна Николаевна, e-mail: [khama@binm.ru](mailto:khama@binm.ru)

© Хамаганова Т. Н., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

В последнее время в технологии освещения (жилое и промышленное, плазменные и электролюминесцентные панели, мобильные телефоны, дисплеи и др.) используются белые светодиоды (w-LED) благодаря преимуществам, которые заключаются в надежности, высокой светоотдаче, низком энергопотреблении, экологичности и длительном сроке службы [1–3].

Разработки в области твердотельного освещения вызвали большой интерес для поиска новых эффективных люминофоров, используемых в качестве источников белого света в светодиодах. Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов используются как важные активаторы во многих неорганических люминофорах (алюминатах, ванадатах, фосфатах и т. д.) благодаря возможности настройки эмиссии их цвета в широком диапазоне видимого спектра [4–10].

Перспективные материалы, удовлетворяющие нужным требованиям, найдены среди простых и сложных боратов [3, 6, 8, 11–14]. Соединения этого класса могут использоваться как структурные матрицы люминофоров ввиду их высокой термической и химической стабильности, квантовой эффективности, кристаллизации при относительно низких температурах [3, 6, 7]. Они отличаются высокой прозрачностью в видимой области спектра, большой шириной запрещенной зоны, высоким коэффициентом теплового расширения и сильным поглощением в ближней ультрафиолетовой области, что делает их превосходными материалами для оптоэлектронных устройств, твердотельного освещения, устройств отображения информации [12–16].

В частности, ионы щелочных и щелочноземельных металлов проявляя разнообразную кислородную координацию в боратах, образуют различные кристаллические структуры, что обеспечивает возможность находить новые материалы с отличными люминесцентными характеристиками [3, 7, 12–20].

Актуальной в последнее время становится проблема обнаружения и измерения радиационных излучений. Для регистрации ионизирующих излучений используются методы, основанные на эффектах, возникающих при взаимодействии излучения с веществом. Контроль дозы облучения проводят с помощью датчиков, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции (ТЛ). Дозиметры TLD-600 ( $^6\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ ) и TLD-700 ( $^7\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ ) были

успешно внедрены для нейтронного мониторинга персонала [21, 22]. Однако они имеют множество недостатков, таких как сложная структура кривой свечения, сложная процедура отжига, потеря чувствительности при повторном использовании и сохранение остаточных сигналов [22, 23]. Поэтому необходим поиск и создание новых эффективных материалов для этих приложений. Бораты лития отличаются химической устойчивостью и стабильностью, низкой температурой, простотой и относительной дешевизной синтеза [10, 13, 17]. Перспективность люминесцентных материалов на основе боратов щелочных и щелочноземельных металлов для медицинской дозиметрии определяется близостью их эффективных атомных номеров и мягкой биологической ткани ( $Z_{\text{эфф}} = 7.4$ ). Такие материалы близки ей по пропусканию и поглощению ионизирующего излучения, что позволяет использовать их в индивидуальной, клинической и радиобиологической дозиметрии слабого ионизирующего излучения [24].

В настоящей работе систематизированы сведения по синтезу, структурам и люминесцентным свойствам боратов лития с двухвалентными металлами состава:  $\text{LiMeBO}_3$ , Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd.

## 2. Методы получения боратов лития $\text{LiMeBO}_3$

Основным методом получения литиевых боратов двухвалентных элементов традиционно является твердофазный синтез. Проводят высокотемпературное спекание карбоната лития с карбонатами металлов (реже нитратами, фторидами) и борной кислотой [25–43]. Борат  $\text{ZnLiBO}_3$  получен при нагревании оксида ZnO с избытком  $\text{LiBO}_2$  при 800 °C и экстракцией не прореагировавшего  $\text{LiBO}_2$  в метаноле [35].

Чангом [44] приготовлен однофазный поликристаллический образец  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  нагреванием эквимольной смеси  $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и ZnO сначала при 620 °C в течение 1 ч, затем при 1000 °C в течение 12 ч. Авторами [45] однофазный борат  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  получен отжигом в течение 1 месяца той же стехиометрической смеси  $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и ZnO при 600 °C.

В [46] при получении  $\text{LiZnBO}_3$  стехиометрическую смесь  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ZnO,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  растворяли в разбавленной азотной кислоте. Раствор выпаривали для удаления воды и азотной кислоты, нагревали при 600 °C и выдерживали до 3 недель с промежуточной гомогенизацией продуктов. От-

мечено, что в синтезируемом образце наблюдалось небольшое количество  $\text{ZnO}$ , что связано с улетучиванием  $\text{Li}_2\text{O}$  во время прокаливания. Авторы цитируемой работы аналогичным образом получали  $\text{LiCdBO}_3$  борат, выдерживая смесь при  $700^\circ\text{C}$  с последующей закалкой. В [47] в качестве исходного материала вместо  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  использован  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , и температура нагрева составила  $1000^\circ\text{C}$ .

Как правило, твердофазный синтез проводят многоступенчато с промежуточной гомогенизацией продуктов [48], например, трехступенчатым отжигом получены  $\text{LiMeBO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Sr, Ba}$ ) [30]. Исходными реагентами при синтезе  $\text{LiSrBO}_3$  выбраны соответствующие  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , в то время как синтез  $\text{LiBaBO}_3$  проводили из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Иногда для предотвращения процессов окисления отжиг проводят в восстановительной атмосфере. Так, в [28] фазы  $\text{LiSrBO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  получали на воздухе, а  $\text{LiSrBO}_3$ :  $\text{Ce}^{3+}$  в восстановительной среде с соотношением  $\text{H}_2$ : $\text{N}_2$  (5:95).

Растет число публикаций о синтезе люминофоров, проводимых методами, приводящими к получению материалов, частицы которых обладают наноразмерами. Например, получение  $\alpha$ - $\text{LiZnBO}_3$  золь-гель технологией [49]. Известно, что этим методом получают наноразмерные частицы, и процесс заключается в переводе жидкого раствора (гидролиз и поликонденсация) в гель. Авторы работы растворяли стехиометрические соотношения нитрата лития, гексагидрата нитрата цинка (II) и борной кислоты (1:1:1) в пропионовой кислоте. Полученный раствор перемешивали и нагревали при  $100^\circ\text{C}$  до формирования желтого геля. Гель высушивали, а высохший порошок прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. В результате получали частицы бората  $\text{LiZnBO}_3$  сферической формы.

Получение мелкодисперсных порошков предложено методом горения в [50–56]. В литературе этот метод в зависимости от условий проведения реакции называют методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [54]. СВС – это автоволновой процесс, самопроизвольно распространяющийся в химически активной среде, когда химическая реакция локализована в зоне горения. Он применяется преимущественно для получения неорганических материалов: порошков, паст, керамики, интерметаллидов, огнеупорных покрытий. Метод СВС отличается от других методов высокими температурами и малым временем

синтеза, возможностью управления процессом, энергетическими затратами и простотой оборудования [54, 55]. К разновидностям самораспространяющегося высокотемпературного синтеза можно отнести пирогидролитический синтез, модифицированный твердофазный диффузный метод, метод Печини. Эти методы универсальны и просты, процессы в них протекают быстро и позволяют получать различные виды дисперсных материалов (в том числе и наноразмерных) от простых бинарных соединений до сложных, легированных фаз. Процесс включает самоподдерживающуюся реакцию в гомогенном растворе различных окислителей (например, нитратов металлов) и органических восстановителей (например, мочевины, глицин, гидразин, лимонная кислота и т. д.). Важно, что окисление происходит при отсутствии кислорода из окружающей среды, но за счет топлива в растворе [56–58].

Мелкодисперсный порошок  $\text{LiMgBO}_3$  синтезирован методом Печини [51]. Для этого в деионизированной воде отдельно приготавливали растворы нитратов соответствующих металлов и борной кислоты. В гомогенный раствор, полученный после их смешения и обработки ультразвуком, медленно добавляли лимонную кислоту в молярном отношении 1:1 и этиленгликоль в молярном отношении 1:2. Раствор обрабатывали азотной кислотой, выпаривали, получая вязкую полимерную смолу желтого цвета. Смолу высушивали сначала при  $200^\circ\text{C}$ , затем отжигали 2–3 мин. при  $550^\circ\text{C}$ . Следы примесей, оставшихся при сжигании, удаляли спеканием при  $700^\circ\text{C}$ . В результате получали твердую пенообразную массу черного цвета, отжиг которой при  $750^\circ\text{C}$  давал наночастицы  $\text{LiMgBO}_3$ . В этом процессе лимонная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) и этиленгликоль ( $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ ) использовались в качестве хелатирующих и стабилизирующих агентов и топлива. Горючим агентом и пенообразователем служила азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ). Близкие условия синтеза  $\text{LiMgBO}_3$ :  $\text{Dy}^{3+}$  использованы в работах [51, 52]. В качестве горючего материала может быть использована мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [59]. Исследование морфологии поверхности синтезированного методом горения материала  $\text{LiMgBO}_3$ : $\text{Dy}^{3+}$  показало, что частицы имеют неправильную форму с размерами в пределах 5–10 мкм [50]. Большое количество трещин, пустот и пор на поверхности авторы связывают с неравномерным расходом массы при горении.

Для получения рассматриваемых боратов также используют модифицированный ме-

тод горения [53, 58–65]. В [53] при получении  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  простая и экономичная во времени технология заключалась в приготовлении смеси из нитратов лития, кальция, тербия и борной кислоты. Нитрат аммония и мочевины использовались как горючие материалы. На рис. 1 представлено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показывающее морфологию поверхности  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  люминофора.

Ввиду инконгруэнтного характера плавления  $\text{LiMeBO}_3$  (Me = Zn, Cd) наибольшее распространение получила раствор-расплавная технология выращивания кристаллов. В качестве растворителей используются простые бораты, типа  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а также легкоплавкие хлориды, например,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaF}$ .

Гидротермальный метод позволяет получать кристаллы  $\text{LiMeBO}_3$ , Me = Zn, Cd при невысоких температурах от 250 до 450 °C [66–68].

### 3. Кристаллические структуры $\text{LiMeBO}_3$ , Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd

Кристаллографические характеристики  $\text{LiMBO}_3$ , полученные рентгеноструктурным анализом на монокристаллах, приведены в табл. 1. Отметим, что в настоящей работе подробно не обсуждаются структуры  $\text{LiMeBO}_3$  с Zn, Cd, так как будут рассмотрены в другой статье.

По данным Норрестама структура  $\text{LiMgBO}_3$ , определенная на монокристалле, изотипна

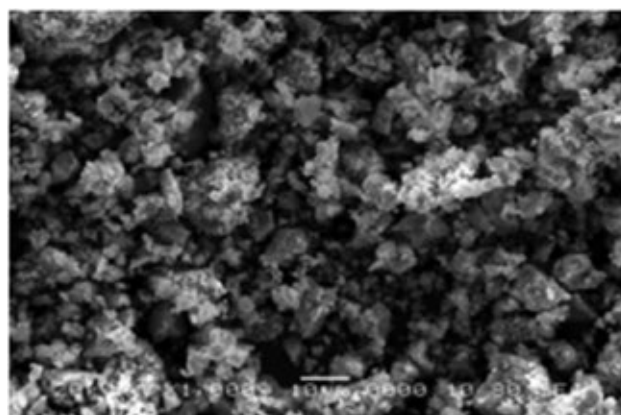


Рис. 1. СЭМ-изображение люминофора  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  [53]

структуре моноклинного  $\beta\text{-LiZnBO}_3$  [69]. Соединение кристаллизуется в пр. гр.  $C2/c$ . По данным [69] атомы Mg расположены в пятивершинниках с расстояниями Mg–O от 1.97 до 2.12 Å, а атомы Li координируются четырьмя атомами кислорода с длинами связей от 1.88 до 2.33 Å и имеют тригонально-бипирамидальную координацию. Они разупорядочены, смещаясь от среднего положения на 0.3 Å выше и ниже тригональной плоскости.

Двойные бораты  $\text{LiMBO}_3$ , M = Sr, Ba кристаллизуются в моноклинной сингонии и имеют один структурный тип [30]. В структурах  $\text{LiSrBO}_3$  и  $\text{LiBaBO}_3$  атомы M отличаются окружением:  $KЧ(\text{Sr}) = 7$ , а  $KЧ(\text{Ba}) = 9$ . Атомы Li координи-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики  $\text{LiMeBO}_3$

М	Сингон.	Пр. гр	Параметры решетки, Å			$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Z	Ист.
			a	b	c			
Mg	монокл.	$C2/c$	5.161(1)	8.880(2)	9.911(2)	$\beta = 91.29(2)$	8	[69]
Ca	ромб.	$Pbca$	13.227(13)	6.167(16)	6.0620(6)		8	[31]
Sr	монокл.	$P2_1/n$	6.4800(13)	6.680(15)	6.8400(14)	$\beta = 109.41(3)$	4	[30]
Ba	монокл.	$P2_1/n$	6.372 (1)	7.022(3)	7.058 (1)	$\beta = 113.89(1)$	4	[30]
$\alpha\text{-Zn}$	монокл.	$C2/c$	8.746(2)	5.091(1)	6.129(1)	$\beta = 118.75(13)$	4	[45]
$\alpha\text{-Zn}$	трикл.	$P-1$	5.0915(9)	5.059(1)	6.156(1)	$\alpha = 65.81(1)$ $\beta = 65.56(1)$ $\gamma = 59.77(1)$	8	[44]
$\beta\text{-Zn}$	монокл.	$C2/c$	5.094(1)	8.806(3)	10.374(4)	$\beta = 91.09(3)$	8	[68]
Zn	трикл.	$P-1$	5.0559(15)	6.097(2)	8.0359(18)	$\alpha = 75.75(2)$ $\beta = 89.86(2)$ $\gamma = 89.79(3)$	4	[46]
I – Cd	гекс.	$P-6$	6.324(2)		3.2638(7)		3	[66]
II – Cd	трикл.	$P-1$	6.118 (4)	8.486(3)	5.257(2)	$\alpha = 91.46(3)$ $\beta = 89.64(4)$ $\gamma = 104.85(4)$	4	[67]
Cd	монокл.	$P 2_1/c$	10.4159 (14)	9.005(2)	10.756(2)	$\beta = 92.521(13)$	16	[46]

нированы пятью атомами кислорода и находятся внутри искаженных тригональных бипирамид. Атомы бора имеют КЧ = 3 со средним расстоянием В–О 1.377 Å и углами О–В–О между 118.3(7) и 122.6(7) Å, типичными для плоских  $(\text{BO}_3)^{3-}$ -групп. Структуры соединений построены из множества [LiO]- и [MO]- слоев, выделенных в направлении [10-1], атомы бора локализованы между слоями в виде мостиков. В [LiO]-слоях смежные полиэдры  $\text{LiO}_5$  образуют димеры, связанные ребрами, при этом каждый димер связывается с четырьмя смежными димерами, формируя двумерные листы, параллельные диагональной плоскости *ac*.

Полиэдры  $\text{SrO}_7$  в кристалле  $\text{LiSrBO}_3$  описаны как искаженные одношапочные тригональные призмы. В слоях  $\text{SrO}_7$ -полиэдры, связываясь вершинами, формируют цепи, простирающиеся вдоль оси *b*. В свою очередь, смежные цепочки связываются кислородными атомами в виде упакованных листов, параллельных плоскости *ac*. Стронций-кислородные листы, [LiO]-слои соединяются атомами кислорода  $\text{BO}_3$ -треугольниками вдоль направления [101], формируя трехмерный каркас. В кристалле двойного бората  $\text{LiBaVO}_3$   $\text{BaO}_9$  полиэдры описываются как искаженные одношапочные квадратные антипризмы. В [BaO]-слоях полиэдры образуют цепи, связываясь общими кислородными вершинами. Как и в структуре  $\text{LiSrBO}_3$ , соседние цепи Ba-полиэдров связываясь кислородными атомами, формируют упакованные листы в направлении оси *b*. Листы Ba-полиэдров, [LiO]-слои, простирающиеся в направлении [101], посредством мости-

ковых борокислородных атомов, образуют трехмерный каркас.

Борат  $\text{LiCaVO}_3$  кристаллизуется в орторомбической сингонии (пр. гр *Pbca*) [31]. Кристаллическая структура его состоит из чередующихся слоев [LiBO] и [CaO], вытянутых в направлении [100]. В [LiBO]-слоях изолированные  $(\text{BO}_3)^{3-}$ -группы распределены вдоль двух направлений [011] и [01-1]. В слоях пятивершинники  $\text{LiO}_5$ , связанные общими вершинами, локализуются в направлениях [011] и [0-11], а  $\text{VO}_3$ -группы выполняют роль мостиков. Проекция кристаллической структуры  $\text{LiCaVO}_3$  в направлениях [001] и [100] показана на рис. 2. Средние расстояния 1.379 Å и углы О–В–О со значениями между 119.19 (11) и 120.62 (8) вполне нормальны для плоских  $\text{VO}_3$ -треугольников. Полиэдры  $\text{CaO}_7$  формируют искаженные одношапочные тригональные призмы, соединенные ребрами и образующие слои, параллельные плоскости *bc*. Смежные [CaO]-слои связаны плоскими борокислородными треугольниками. Кристаллическая структура  $\text{LiCaVO}_3$  отличается от структур трех других соединений щелочноземельных металлов  $\text{LiMBO}_3$ , M = Mg, Sr, Ba, принадлежащих моноклинной сингонии. Если в  $\text{LiMgBO}_3$  плоские  $\text{VO}_3$ -треугольники параллельны между собой, то в структурах с более крупными щелочными металлами они не параллельны и не перпендикулярны друг другу [31]. В рассматриваемых четырех структурах одинаковым является окружение атома лития, полиэдр которого описан как искаженная тригональная бипирамида.

Структура моноклинного кристалла  $\beta\text{-LiZnVO}_3$ , выращенного гидротермально, уста-

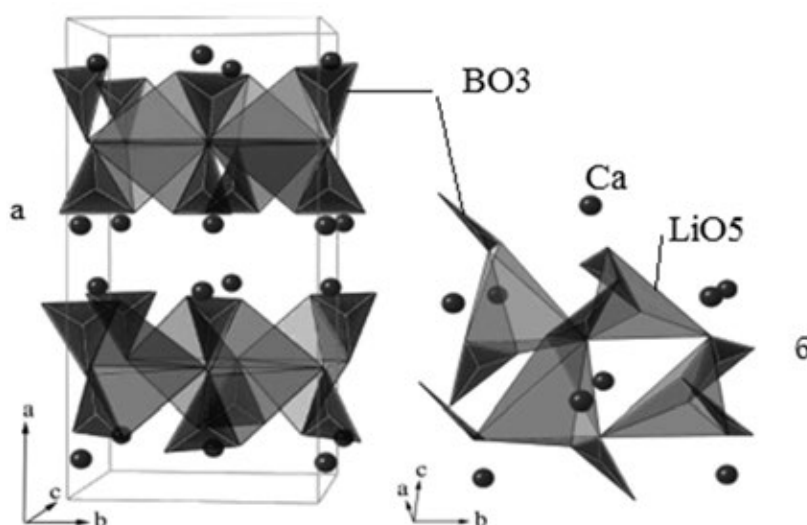


Рис. 2. Структура  $\text{LiCaVO}_3$  вдоль [001] (а) и [100] (б) [31]

новлена впервые Бондаревой с соавторами [68]. В работе Чена с соавторами [45] структуру этой модификации называют  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ . Она кристаллизуется в пр. гр.  $C2/c$ , однако параметры решетки кристаллов отличаются. Параметры элементарных ячеек триклинной модификации  $\text{LiZnBO}_3$ , найденные в [44, 46], также разнятся. В структуре  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  выделены тетраэдры  $\text{ZnO}_4$ , пятивершинники  $\text{LiO}_5$  и треугольники  $\text{BO}_3$  [45]. Два тетраэдра  $\text{ZnO}_4$ , связываясь общими ребрами, образуют  $\text{Zn}_2\text{O}_6$  – димеры. Каждый димер  $\text{Zn}_2\text{O}_6$ , соединяясь общими O вершинами с шестью другими, образует трехмерный  $\text{ZnO}$ -каркас. Каркас содержит шестигранные каналы, занятые атомами Li и треугольные пустоты, занятые атомами бора.

Двойные бораты  $\text{LiMBO}_3$ ,  $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$  кристаллизуются в 3 полиморфных модификациях, кристаллографические характеристики их даны в табл. 1. Две модификации  $\text{LiCdBO}_3$  низкотемпературные (триклинная, гексагональная [ $\alpha$ -форма]) и высокотемпературная ( $\beta$ -форма)  $\text{LiCdBO}_3$  структурно охарактеризованы. Кристаллические структуры  $\text{LiZnBO}_3$  установлены для триклинной и моноклинной модификаций. Из-за сложности получения монокристаллов структура гексагональной низкотемпературной формы до настоящего времени не определена.

Таким образом, кристаллы изоформульных литиевых боратов щелочноземельных металлов  $\text{LiMBO}_3$  относятся к низшей категории, для них характерны триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии. Каркасные структуры их образованы полиэдрами крупных металлов, имеющие пустоты занимают борокислородные треугольники, изолированные друг от друга.

### 3.1. Кристаллические структуры и люминесцентные свойства $\text{LiMeBO}_3$

#### Допирование металлами

Для создания новых люминесцентных материалов важное значение имеют ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , на основе которых изготовлены известные зеленые люминофоры [70]. Также активно разрабатываются узкополосные красные люминофоры с областью свечения 620–650 нм для светодиодов теплого белого света. Поскольку положение низшего возбужденного состояния  $\text{Mn}^{2+}$  сильно зависит от напряженности кристаллического поля, это позволит смещать излучение замещенных центров  $\text{Mn}^{2+}$  с зеленого на красный цвет. Тетраэдрически координированный ион  $\text{Mn}^{2+}$  со слабым кристаллическим полем обыч-

но дает зеленое излучение, в то время как октаэдрическая координация  $\text{Mn}^{2+}$  (сильное кристаллическое поле) дает оранжево-красное излучение [70].

Неорганические материалы, легированные ионами РЗЭ, проявляют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) в видимой и инфракрасной областях спектра. Большинство ионов лантаноидов обладают люминесцентными свойствами, что связано с наличием  $f-f$ -переходов [4–10, 62–63, 65, 71]. Интенсивность ФЛ ионов лантаноидов определяется эффективностью заселения возбужденных уровней  $\text{Ln}^{3+}$ , а также уменьшением вероятности безызлучательных процессов, и существенно зависит от ряда факторов. Для неорганических солей важным фактором для интенсивности ФЛ является симметрия окружения ионов и отсутствие фононного тушения фотолюминесценции. Особенности кристаллического окружения примесного иона РЗЭ оказывают влияние на спектрально-люминесцентные характеристики иона  $\text{Ln}^{3+}$  в кристалле (положение его энергетических уровней, интенсивность линий в спектрах поглощения и люминесценции) [9, 10, 20, 62, 70–76].

Как показал анализ литературы, изовалентные замещения катионов щелочноземельных металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) на  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  не приводят к принципиальным изменениям структур  $\text{LiMeBO}_3$  боратов. Понятно, что введение в состав бората иона трехвалентного металла нарушает баланс валентностей. Для существования ионных фаз, к которым можно отнести рассматриваемые бораты, необходимо выполнение условий электронейтральности, а именно равенство суммарных положительного и отрицательного зарядов. Для кристаллических фаз с ионным характером связи существуют различные механизмы компенсации зарядов. Рассмотрим наиболее вероятные механизмы гетеро-валентных замещений, применимые к боратам  $\text{LiMeBO}_3$ . В случае, когда активатором служит трехвалентный ион РЗЭ, возможно замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных позициях на два разных атома, имеющих такую же суммарную валентность. Например, использование солегирования одновалентным катионом по схеме:  $2\text{Me}^{2+} = \text{R}^{3+} + \text{M}^+$

Так, ионы щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) использовались в качестве компенсаторов заряда ионов лантаноидов в ряде работ [13, 14, 28, 32]. Во всех случаях достигалась электронейтральность при сохранении кристаллической структуры. В

отсутствии компенсаторов заряда в структуре ионного кристалла реализуется другой случай, а именно, образование вакансий в катионной подрешетке. Многие авторы фокусируют внимание на изучении функциональных свойств, которые чувствительны к малейшим изменениям структуры. Однако обсуждение этого вопроса и подробная расшифровка структуры выполняются крайне редко. Лишь в единичных работах проведены определение структуры полнопрофильным методом Ритвельда с уточнением заселенностей позиций металлов, найдены корреляции структуры и фотолюминесценции [32, 74]. Результаты расшифровки структуры  $\text{LiMgBO}_3:\text{xTb}^{3+}$  [74] в согласии с данными [69] показали наличие двух независимых позиций Li, заполненных ~ на 50 %, и одной позиции Mg. В этой структуре тяжелые атомы металлов имеют КЧ = 5 и описаны как тригональные бипирамиды (рис. 3). Координация атомов Li, B, Mg подтверждена снятыми ИК-спектрами фаз. Ионные радиусы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  для КЧ = 6 составляют 0.76, 0.72 и 0.92 Å соответственно. На основании ионных радиусов и разности зарядов между легирующей примесью и ионами металла было предположено, что  $\text{Tb}^{3+}$  может занимать как  $\text{Mg}^{2+}$ , так и  $\text{Li}^+$  положения в структуре. Тем не менее, уточнение занятости позиций указывали на смешивание катионов с предпочтением позиций  $\text{Mg}^{2+}$  над позициями  $\text{Li}^+$  в решетке  $\text{LiMgBO}_3$ . Поскольку разница в радиусах  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  превышает разницу в радиусах  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ , то велика вероятность перехода  $\text{Tb}^{3+}$  в позиции  $\text{Li}^+$ . Тогда разница в их зарядах составит +2, и создадутся новые катионные вакансии отрицательного заряда, необходимые для баланса зарядов. Для исследования локального окружения  $\text{Tb}^{3+}$  измерялись времена жизни фотолюминесценции. Авторами получены два разных значения времени жизни, указывающие на два локальных окружения  $\text{Tb}^{3+}$ . Предполагалось двойное существование  $\text{Tb}^{3+}$  в решетке: либо в двух разных узлах, либо в одном и том же узле, но с разным окружением дефектов. Так как  $f-f$  переходы  $\text{Tb}^{3+}$  запрещены по спину и четности, то становятся разрешенными в асимметричном положении, т. е. короткое время жизни может быть связано с тем, что  $\text{Tb}^{3+}$  занимает искаженные позиции  $\text{Li}^+$ . Доля короткоживущей компоненты составляет всего 8 % и свидетельствует о малой вероятности такого варианта. Напротив, долгоживущий компонент, составляющий 92 %, должен быть обусловлен большим содержанием  $\text{Tb}^{3+}$  в симметричном положении  $\text{Mg}^{2+}$ . Максимальная

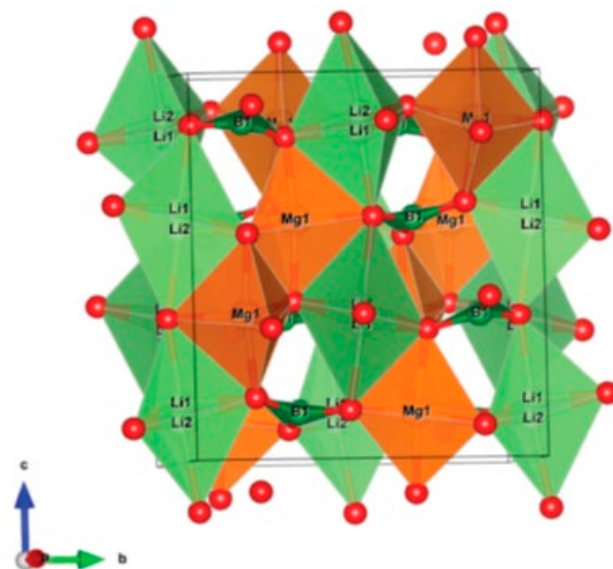


Рис. 3. Структура  $\text{LiMgBO}_3$  [74]

интенсивность пика магнитного дипольного перехода при 545 нм в спектрах излучения всех фаз  $\text{LiMgBO}_3:\text{xTb}^{3+}$  подтверждает, что  $\text{Tb}^{3+}$  заселяют симметричную позицию  $\text{Mg}^{2+}$ , поскольку линия электрического дипольного перехода допускается только в случае асимметричного положения. Таким образом, два разных значения времени жизни ФЛ могут быть обусловлены двумя ионами  $\text{Tb}^{3+}$ , расположенными в кристаллографически идентичных позициях  $\text{Mg}^{2+}$ , но с разными дефектными центрами, их окружающими. По [75] некоторые дефектные центры могут действовать как электронные ловушки, увеличивая время жизни, а другие обеспечивают безызлучательные пути к возбужденному состоянию, уменьшая значение времени жизни. Расстояния между такими дефектными центрами и узлами решетки оказывают влияние на возбужденные состояния [76]. Так, короткоживущая компонента ФЛ может находиться вблизи дефектных центров, в то время как долгоживущая – далеко от них. Авторы [74] отмечают, что величины короткоживущих и долгоживущих компонент фотолюминесценции зависят от концентрации допанта, которая определяет величину дисбаланса заряда в исходной матрице.

Об образовании катионных вакансий для компенсации заряда сообщено в [32] при изучении люминесценции твердых растворов  $\text{LiSrBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ . Авторы подчеркивают, что основное внимание в работе уделяется поведению фаз при передаче энергии и настройке цвета, при этом игнорировалось влияние

концентрации допантов на LSBO. Однако определены 4 структуры порошков  $\text{LiSrBO}_3$ , легированных каждым из указанных катионов РЗЭ и тремя одновременно, приведены координаты атомов, их изотропные тепловые параметры. Обращает на себя внимание тот факт, что кристаллические структуры уточнены в пр. гр.  $P2_1/c$  [32] и имеют приемлемые факторы расходимости. Однако согласно структурной расшифровке монокристалла чистого нелегированного соединения, борат  $\text{LiSrBO}_3$  кристаллизуется в пр. гр.  $P2_1/n$  [30]. Авторы дают ссылку на эту работу, но никак не обсуждают этот вопрос. Указано, что катионы допантов занимают положения  $\text{Sr}^{2+}$ . Очевидно, что легирование ионами РЗЭ приводит к заметному искажению структуры исходной матрицы, ее перестройке, вызванной компенсацией зарядов при образовании новых фаз. Перестройка структуры выражена в изменении симметрии кристаллов, приводящей к переходу пр. гр.  $P2_1/n \rightarrow P2_1/c$ . Косвенным подтверждением результатов определения структуры служат спектры излучения фаз. Так, в спектре излучения, возбуждаемом при 350 нм, присутствуют полосы на 490 нм (отвечающие переходу  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ) и наиболее интенсивная на 576 нм (электрический дипольный переход  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , разрешенный в случае нахождения  $\text{Dy}^{3+}$  в локальном положении вне центра инверсии). Это свидетельствует о том, что ионы  $\text{Dy}^{3+}$  занимают позиции, удаленные от центра инверсии в пр. гр.  $P2_1/c$ . Такие же результаты получены в работе и для других ионов РЗЭ.

Данные [32, 74] дополнительно подтверждают, что люминесценция является структурно-чувствительным методом, эффективным для характеристики особенностей кристаллического строения изучаемых фаз.

Известно, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Eu}^{2+}$  при введении в решетки различных матриц превосходно излучают в синей и красной областях видимого света и активно используются для разработки различных светоизлучающих устройств [8, 63, 70]. Спектры фотолюминесценции  $\text{LiMgBO}_3: \text{Eu}^{3+}$  исследованы Лян с соавторами [25]. При возбуждении ближним ультрафиолетом (УФ) (395 нм) и видимым светом (466 нм) исследуемый образец показал интенсивное красное свечение с  $\lambda = 615$  нм, что соответствует вынужденному электрическому дипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . При совместном легировании образца  $\text{LiMgBO}_3: \text{Eu}^{3+}$  сенсibilизатором (ионы  $\text{Bi}^{3+}$ ) поглощающая способность пе-

реходов  ${}^7F_0 \rightarrow L_6$  и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  увеличивается. Авторы связывают рост интенсивности люминесценции образца  $\text{LiMg}_{0.75-y}\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}_{0.25}, \text{Bi}^{3+}_y$  с передачей энергии  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Основным механизмом передачи энергии в образце указано квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Авторы рассматривают оба новых люминофора как материалы для накачки в ближнем УФ-диапазоне спектра.

Ионы  $\text{Dy}^{3+}$  дают полосы излучения в синей (~480 нм) и желтой (~570 нм) областях спектра, соответствующие переходам: магнитно-дипольному  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  и гиперчувствительному электрическому дипольному  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ . Причем, на интенсивность желтого свечения сильно влияет кислородное окружение иона, создавая кристаллическое поле решетки-хозяина и радиальный интеграл  $4f$ - и  $5d$ -электронов [60].

Белый свет может быть получен путем изменения соотношения интенсивностей желтого и синего (Y/B) свечения [1–5, 70]. При возбуждении в ближнем УФ-диапазоне люминофор излучает интенсивное синее, желтое свечения и слабую красную полосу при 484, 573 и 669 нм, соответственно приписанные переходам  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^6H_{13/2}$ ,  ${}^6H_{11/2}$  ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Ширина запрещенной зоны и средний размер кристаллов материала приблизительно равны 5.4 эВ и 35 нм соответственно. Координаты цветности CIE для фосфора  $\text{LiMgBO}_3: 0.02\text{Dy}^{3+}$  лежат в белой области, хотя и далеки от идеального значения белого света (0.333, 0.333) (см. табл. 2).

### 3.2. Термолюминесценция

Все фосфоры показывают различную термолюминесцентную (ТЛ) реакцию на тип воздействия (рентгеновские-, гамма-, ультрафиолетовые лучи, тяжелые ионы) из-за неодинакового распределения доз при различных облучениях [77]. Эффективность люминесценции и послесвечения зависит также от способа приготовления материала, химического состава и размера частиц [71, 77, 78].

Дозиметрические исследования  $\text{LiMgBO}_3: \text{Dy}^{3+}$  при воздействии рентгеном [50], гамма-лучами и тяжелыми ионами углерода  $\text{C}^{+5}$  [52], гамма-излучением и тяжелыми ионами серебра  $\text{Ag}^{9+}$  с энергией 120 МэВ выполнены в работе [79].

В [50] изучена связь между откликом ТЛ и количеством поглощенной дозы нескольких образцов. Авторы сравнивали кривые термолюминесценции  $\text{LiMgBO}_3: \text{Dy}^{3+}$  и коммерческого TLD–100, облученных дозой 5 Гр. Установлено, что кривая свечения материала имеет простую симметрич-

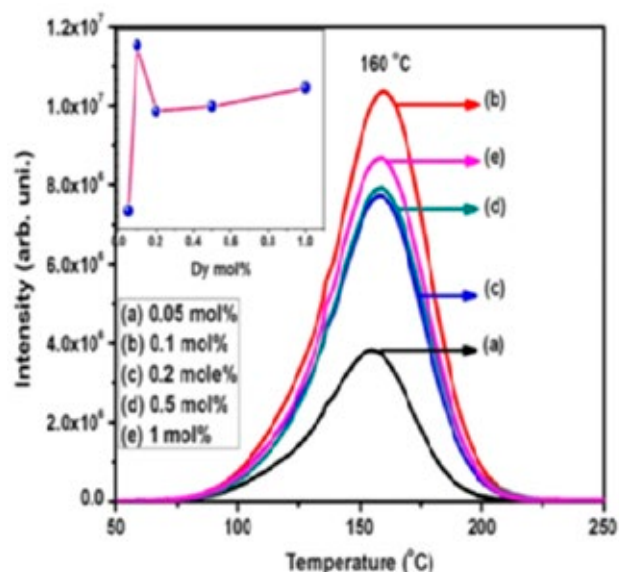


**Таблица 2.** Координаты цветности и длина волны возбуждения в боратах  $\text{LiMeBO}_3$

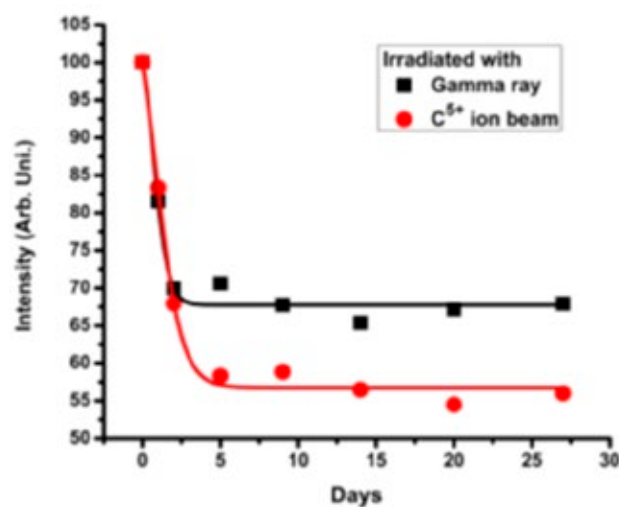
Материал	Координаты цветности (x, y)	$\lambda_{\text{возб}}$ (нм)	Цвет	Источник
$\text{LiMgBO}_3:0.02\text{Er}^{3+},0.08\text{Yb}^{3+}$	(0.6080, 0.3914)	980	оранжевый	[65]
$\text{LiMgBO}_3:0.02\text{Dy}^{3+}$	(0.45, 0.46)	348	белый	[60]
$\text{LiMgBO}_3:0.01\text{Tb}^{3+}$	(0.32, 0.50)	235	зеленый	[74]
$\text{LiMgBO}_3:0.04\text{Tb}^{3+}$	(0.29, 0.53)			
$\text{LiMgBO}_3:0.06\text{Tb}^{3+}$	(0.39, 0.52)			
$\text{LiCaBO}_3:0.02\text{Dy}^{3+}$	(0.35, 0.39)	351	белый	[98]
$\text{LiCaBO}_3:0.03\text{Dy}^{3+}$	(0.35, 0.39)	351		
$\text{LiCaBO}_3:0.005\text{Tb}^{3+}$	(0.28, 0.71)	240	зеленый	[53]
$\text{LiSr}_{0.995}\text{BO}_3:0.005\text{Ce}^{3+}$	(0.196, 0.242)	337	желтовато-зеленый	[95]
$\text{LiSr}_{0.955}\text{BO}_3:0.005\text{Ce}^{3+},0.04\text{Tb}^{3+}$	(0.217, 0.282)			
$\text{LiSr}_{0.915}\text{BO}_3:0.005\text{Ce}^{3+},0.08\text{Tb}^{3+}$	(0.301, 0.412)			
$\text{LiSr}_{0.875}\text{BO}_3:0.005\text{Ce}^{3+},0.12\text{Tb}^{3+}$	(0.326, 0.423)			
$\text{LiBaBO}_3:0.05\text{Ce}^{3+}/0.02\text{Mn}^{2+}$	(0.358, 0.251)	345	белый	[34]
$\text{LiBaBO}_3:0.02\text{Er}^{3+},0.08\text{Yb}^{3+}$	(0.6060, 0.3914)	980	оранжевый	[92]
$\text{LiBa}_{0.98}\text{BO}_3:0.02\text{Eu}^{3+}$	(0.368, 0.378)	354	белый	[7]
$\text{LiBa}_{0.975}\text{BO}_3:0.025\text{Eu}^{3+}$	(0.376, 0.366)			

ную форму ~ 154 °C и согласно метода формы пика [80, 81] подчиняется кинетике 1 порядка. Интенсивность свечения составляет примерно половину величины ТЛ коммерческого TLД-100. Полученная линейная зависимость в широком диапазоне доз 0.5–25 Гр свидетельствует о хорошем качестве термолюминесцентного материала. Недостатком его является снижение интенсивности люминесценции с течением времени.

На рис. 4 приведены кривые термовысвечивания для различных концентраций  $\text{Dy}^{3+}$  в люминофоре  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  [52]. Кинетические параметры приведены в табл. 3. Изучение фединга образцов проводили соответствующим облучением и выдержкой в темноте в течение 27 дней (рис. 5). После экспозиции образцов для  $\gamma$ -лучей и углеродных лучей фединг в течение первых 3 дней составлял приблизительно 30 %. На пятый



**Рис. 4.** Кривые термовысвечивания для различных концентраций  $\text{Dy}^{3+}$  в люминофоре  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  согласно [52]



**Рис. 5.** Фединг синтезированного  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  при воздействии  $\gamma$ -излучения и пучка  $\text{C}^{5+}$  по [52]

**Таблица 3.** Кинетические параметры в боратах  $\text{LiMeBO}_3$ , облученных  $\gamma$ -излучением

Материал	Метод расчета	№ пика	Порядок кинетики	Энергия активации, $E$ (эВ)	$S$ ( $\text{с}^{-1}$ )	Источник
$\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$	Форма пика	1	1.38	0.997	$1.31 \cdot 10^{11}$	[52]
	Вариации скоростей нагрева		1.35	1.003		
$\text{LiMgBO}_3:0.04\text{Tb}^{3+}$	Форма пика		1.1	$0.92 \pm 0.01$	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^9$	[74]
	Вариации скоростей нагрева			1.01	$1.02 \cdot 10^{10}$	
$\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$	Форма пика	1	2	1.26	$3.09 \cdot 10^{16}$	[79]
		2			$3.88 \cdot 10^{11}$	
$\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$	Форма пика	1	1.9	1.075	$2.71 \cdot 10^{12}$	[62]
		2	1.8	0.536	$3.173 \cdot 10^5$	
$\text{LiCaBO}_3:0.01\text{Ce}^{3+}$	Форма пика	1	2	0.655	$1.00 \cdot 10^7$	[33]
		2	1.76	1.448	$1.215 \cdot 10^{15}$	
		3		1.515	$7.506 \cdot 10^{11}$	
$\text{LiSrBO}_3:0.01\text{Tm}^{3+}$	Форма пика	1	1.26	0.63	$2.62 \cdot 10^7$	[101]
		2	2	0.96	$5.85 \cdot 10^9$	

день для образца, подвергнутого воздействию  $\text{C}^{5+}$  лучей, фединг составил уже 42 %. Образец  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ , облученный  $\gamma$ -лучами, показал линейную зависимость ТЛ от величины поглощенной дозы в диапазоне от 10 Гр до 1 кГр. Образцы, облученные  $\text{C}^{5+}$ , также проявили линейную зависимость термолюминесценции от плотности тока в диапазоне  $2 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{11}$  ионов/ $\text{см}^2$ .

В [79] образцы  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ , подвергались воздействию  $\gamma$ -излучения 0.01–5 кГр и быстрыми  $\text{Ag}^{9+}$  с содержанием ионов в диапазоне  $1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{13}$   $\text{см}^{-2}$ . Кривые свечения снимали при различных скоростях нагрева и анализировали методом Чена [80]. Установлено, что свечение образцов, подвергшихся воздействию ионов, начинались с более низкой температуры (390 К) по сравнению со свечением образцов, облученных  $\gamma$ -лучами (396 К). Авторами сделан вывод о пригодности материала  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  для  $\gamma$ -радиодозиметрии. Напротив, материал, облученный тяжелыми ионами серебра, не пригоден для дозиметрических приложений, так как поглощенная доза претерпевает смещение даже при комнатной температуре, неизбежно приводя к федингу.

Термолюминесцентные свойства поликристаллических люминофоров  $\text{LiCaBO}_3$  легированных РЗЭ, изучены в работах [6, 61, 82]. Образцы  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tm}^{3+}$  показали максимальную ТЛ-чувствительность с благоприятной формой кривой свечения [61]. Кривая термовысвечивания

образца  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tm}^{3+}$ , облученного  $\gamma$ -лучами, содержала 2 пика при 230 и 430 °С, причем интенсивность второго пика свечения почти втрое превысила интенсивность первого. Оба пика показали почти линейную зависимость интенсивности на поглощенную дозу вплоть до значения 103 Гр. Отмечено, что чувствительность термолюминесценции фосфора к гамма-излучению примерно в восемь раз выше, чем у TLD-100.

Исследование термолюминесценции  $\text{LiCaBO}_3$ , активированного ионами диспрозия и церия, при воздействии  $\gamma$ -квантов и пучка ионов углерода  $\text{C}^{5+}$  выполнено в [62]. Оба люминофора показали хорошую чувствительность ТЛ к дозе облучения  $\gamma$ -квантами в диапазоне 0.4–3.1 рад с использованием источника  $^{137}\text{Cs}$ . Интенсивность ТЛ усиливалась с увеличением содержания ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в матрице  $\text{LiCaBO}_3$  и была максимальной при концентрации 0.5 мол. %  $\text{Dy}^{3+}$ . Максимальная интенсивность ТЛ второго образца отвечала содержанию ионов  $\text{Ce}^{3+} - 1$  мол. %. После 20 дней выдержки фединг для обоих материалов составлял в среднем от 3 до 14 %. В образцах, обработанных пучком ионов  $\text{C}^{5+}$ , наблюдали снижение интенсивности с повышением плотности энергии.

В [83] кривые термовысвечивания материала  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  содержали один максимум при 240 °С, показывая стабильность и незначительный фединг.

Изучение ТЛ люминофоров, подвергшихся разным типам облучений, необходимо для определения областей их возможного применения. В частности, дозиметрия излучения тяжелыми заряженными частицами или тяжелыми ионами находится в центре внимания исследований из-за важных приложений в медицине (лечение рака и опухолей).

Поиск материалов для нейтронной дозиметрии имеет первостепенное значение, так как оно проявляет самую высокую относительную биологическую эффективность (ОБЭ) по сравнению с другими типами излучений.

В работе [74] методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) идентифицированы различные дефектные центры, вызванные воздействием нейтронов и гамма-облучения. Времена жизни нейтронно-облученной ФЛ материалов хорошо коррелировали с пиками свечения ФЛ и их относительным вкладом. Для понимания кинетики протекающих процессов разными методами рассчитаны параметры ловушек. В отличие от эталона  $\text{LiF:Mg,Ti}$  нейтронно-гамма лучевая термолюминесценция  $\text{LiMgBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  показала простую кривую свечения. Чувствительность ТЛ к нейтронам и способность разделения дозы у  $\text{LiMgBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  оказались в 2.2 и 4.5 раза выше, чем у стандартного материала (рис. 6). Кроме того, ТЛ-отклик демонстрирует превосходную линейность до дозы нейтронов 105 мЗв. Примечательно, что затухание ТЛ-сигнала составляет < 10 % при 90 днях хранения. Согласно спектрам диффузного отражения зеленый люминофор обладает широкой запрещенной зоной (6.3 эВ), высокоэффективен и близок к тканевому эквиваленту. Координаты цветности CIE фосфоров  $\text{LiMgBO}_3:\text{xTb}^{3+}$  даны в табл. 2. По мнению авторов [74], полученные характеристики соответствуют критериям практического применения материала, который может стать достойной альтернативой существующему дозиметру  $\text{LiF:Mg,Ti}$  для нейтронной дозиметрии персонала.

### 3.3. Ап-конверсия (АСЛ-антистоксовая люминесценция)

По правилу Стокса, длина волны фотолюминесценции должна быть больше длины волны возбуждения за счет передачи части поглощенной энергии возбуждающего света [20]. Поэтому люминесценция, возникающая в видимой области спектра под действием инфракрасного возбуждающего излучения, носит название

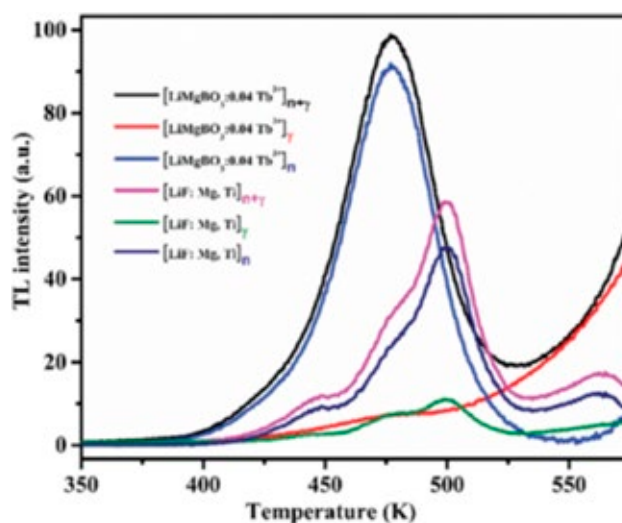


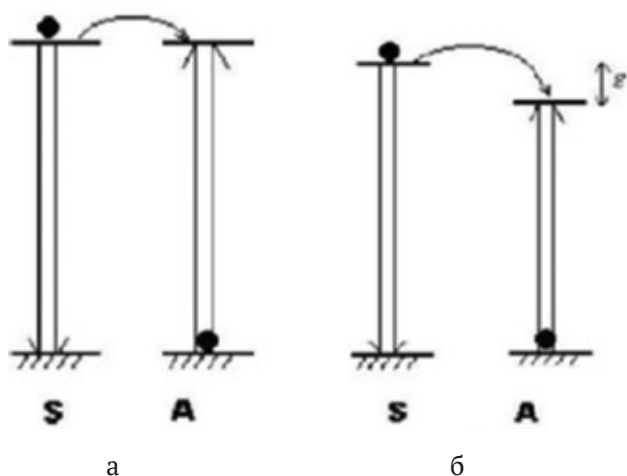
Рис. 6. Сравнение кривых свечения ТЛ  $\text{LiMgBO}_3:0.04\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{LiF:Mg,Ti}$  [74]

«антистоксовой». Сведения об антистоксовой люминесценции (АСЛ) появились после исследования фторидов бария, легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  [84]. Другое ее название, известное из литературы, ап-конверсия, что дословно означает «конверсия частоты вверх». Ап-конверсия включает процессы возбуждения и люминесценции в системах, содержащих несколько энергетических уровней. Она наблюдается у ионов РЗЭ благодаря незаполненной внутренней 4f-оболочке, экранированной от внешних оболочек и имеющей уникальную энергетическую структуру уровней [20, 72, 73, 85, 86]. Выделяются три основных механизма АСЛ: 1) поглощение в основном состоянии; 2) последующее поглощение в возбужденном состоянии; 3) поглощение в основном состоянии и передача энергии другому иону. При этом сенситизатором называется ион, отдающий энергию, а ион, получающий энергию – активатором. Явление ап-конверсии наиболее ярко проявляется при правильном выборе исходной матрицы, обладающей низкой энергией фотонов [20, 72, 73]. При формировании АСЛ происходят поглощение возбуждающего света, излучательные и безызлучательные процессы, а также процесс передачи энергии.

Рассмотрим процессы резонансной безызлучательной передачи энергии и безызлучательную передачу фотонов. Энергия может передаваться от сенситизатора (S) к активатору (A), если расстояния между ними достаточно близки, а энергии возбуждения их почти равны. При этом A переходит из своего основного состояния

в возбужденное состояние прежде, чем S испускает фотоны (рис. 7) [86]. В безызлучательной передаче фотонов  $S \rightarrow A$  имеется разница энергий и для передачи фотонов необходим процесс передачи энергии для ее покрытия. Условием резонансной передачи энергии является перекрытие спектра излучения сенсibilизатора и спектра поглощения активатора. На рис. 8 показана схема энергетических уровней ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , поясняющая механизм сенсibilизации люминесценции и возникновение свечения при возбуждении ИК-излучением. Ион  $\text{Yb}^{3+}$ , поглощая квант ИК-излучения в области 980 нм, переходит в возбужденное состояние  $^2F_{5/2}$ . При резонансной передаче энергии иону  $\text{Er}^{3+}$ , последний также переходит в возбужденное состояние  $^2I_{11/2}$ , а сенсibilизатор возвращается в основное состояние  $^2F_{7/2}$ . После передачи активатору энергии второго кванта он переходит на более высокий уровень  $^4F_{7/2}$ . Переход в ионе  $\text{Er}^{3+}$  в более возбужденное состояние  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  также резонирует с переходом в ионе  $\text{Yb}^{3+}$  (980 нм). Потеряв часть энергии в виде фотонов, возбужденный ион  $\text{Er}^{3+}$  переходит сначала на излучательный уровень  $^4S_{3/2}$ , а затем - в основное состояние, испуская квант с энергией почти вдвое большей энергии квантов возбуждения. Солегирирование ионами  $\text{Yb}^{3+}$ -  $\text{Er}^{3+}$  позволяет получить синее ( $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), зеленое ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) и красное излучения ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ ) [20, 87, 88], которые можно объяснить с помощью рассмотренного механизма.

Имеются сведения о введении ионов  $\text{Yb}^{3+}$  как дополнительной примеси (сенсibilизатор) в матрицы, активированные ионами  $\text{Er}^{3+}$  [89]. Со-

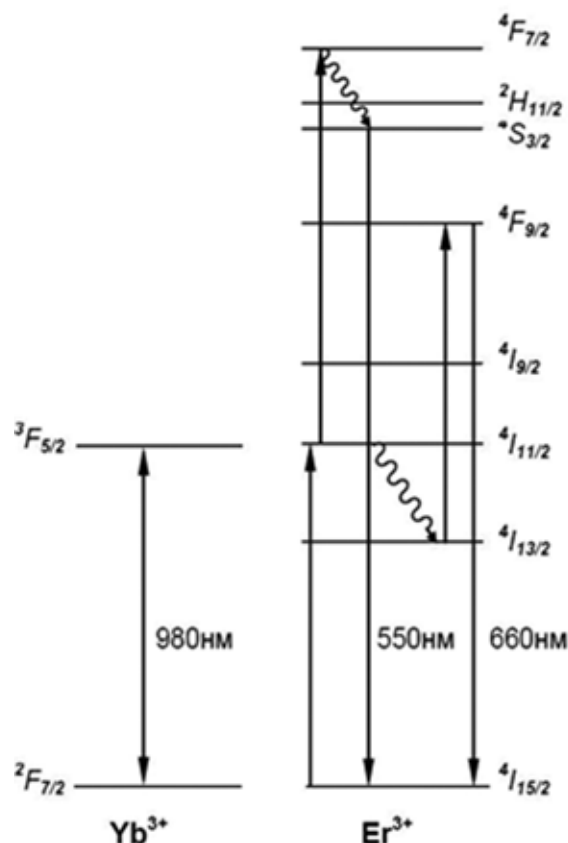


**Рис. 7.** Процессы передачи энергии между ионами сенсibilизатора (S) и активатора (A): (а) резонансная безызлучательная передача энергии; (б) безызлучательная передача фотонов [85]

общалось, что люминесцентные свойства таких материалов могут быть улучшены за счет резонансного переноса энергии от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Er}^{3+}$  при поглощении фотона с длиной волны  $\lambda = 980$  нм [90].

Ап-конверсионные материалы, активированные редкоземельными ионами, широко используются от медицины до солнечной энергетики. Это материалы твердотельных лазеров, биологических сенсоров, визуализаторов лазерного излучения, солнечных батарей и т. д. [86–91].

Изучено явление ап-конверсии в образцах  $\text{LiMgBO}_3$  с фиксированной концентрацией ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  [65]. Спектр поглощения фазы  $\text{LiMgBO}_3:0.02 \text{Er}^{3+}, 0.08 \text{Yb}^{3+}$  показал широкую полосу с максимумом интенсивности в области 820–1080 нм при  $\lambda = 980$  нм (резонансные переходы  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  в  $\text{Er}^{3+}$  и  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  в  $\text{Yb}^{3+}$ ). Также наблюдались два пика с длинами волн 545 и 656 нм, которые соответствуют переходам  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  и  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$ . Ап-конверсионные спектры фосфора показали эмиссию  $\text{Er}^{3+}$  в диапазоне (590 и 596 нм) из-за смешанных пере-



**Рис. 8.** Схема энергетических уровней ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  [20]

ходов от  ${}^4F_{9/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$  к  ${}^4I_{15/2}$ . В [92, 93] исследованы ап-конверсионные эмиссионные свойства боратов  $\text{LiBaVO}_3$  и  $\text{LiSrVO}_3$ , легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  с фиксированной концентрацией. Синтезированные материалы излучают свет в видимой области после возбуждения в инфракрасной области. Фосфоры  $\text{LiBaVO}_3:0.02\text{Er}^{3+}, 0.08\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{LiSrVO}_3:0.02\text{Er}^{3+}, 0.08\text{Yb}^{3+}$  показали линии поглощения в инфракрасной области, 820–1080 нм и при 545 нм, 656 нм соответственно. Спектры ап-конверсии люминофоров дают стойкую эмиссию в ионах  $\text{Er}^{3+}$  (590 и 596 нм) из-за смешанных переходов от  ${}^4F_{9/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$  к  ${}^4I_{15/2}$ . Интенсивное излучение с повышением частоты в этих кристаллофосфорах может быть полезным в различных областях современной светотехники.

Для настройки цветов или повышения интенсивности излучения ионы тяжелых металлов, например,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ , легируют совместно с ионами РЗЭ [25, 94]. Ионы  $\text{V}^{3+}$  как соактиватор могут выступать в роли первичного энергетического центра возбуждения и безызлучательно передавать свою энергию для усиления интенсивности излучения другого иона-допанта, т. е. играть роль сенсбилизатора [63].

Перестраиваемая люминесценция ряда образцов  $\text{LiBaVO}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  изучена Ли с соавторами [34]. Авторы ожидали переноса энергии  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  на основании перекрывания спектра излучения  $\text{LiBaVO}_3:\text{Ce}^{3+}$  и спектра поглощения  $\text{LiBaVO}_3:\text{Mn}^{2+}$ . Подтверждено, что безызлучательный процесс передачи энергии  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  можно описать обменным взаимодействием, реабсорбцией излучения и многополярным взаимодействием. При содержании 5 мол. % ионов  $\text{Ce}^{3+}$  интенсивность свечения боратов постепенно падала с ростом концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , что объясняется повышением эффективности передачи энергии  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Цвет свечения люминофоров  $\text{LiBaVO}_3:5 \text{ мол. \% Ce}^{3+}/y \text{ мол. \% Mn}^{2+}$  ( $y = 0, 1, 2, 3, 4$  и  $5$ ) менялся с синего на оранжевый. Отмечено, что материал состава  $\text{LiBaVO}_3:5 \text{ мол. \% Ce}^{3+}/2 \text{ мол. \% Mn}^{2+}$  имеет свечение близкое белому свету. Ранее двойное синее и оранжевое излучение, которое является результатом переходов  $5d-4f$  в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  и запрещенного перехода в ионах  $\text{Mn}^{2+}$  обнаружено в  $\text{LiCaVO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  [94]. Процесс передачи энергии от  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  отнесен к резонансному типу и имеет диполь-дипольный ( $d-d$ ) механизм с критическим расстоянием около 4.1 Å. Благодаря сильным полосам возбуждения в интервале 325–375 нм изученные люминофоры с двой-

ным излучением могут найти применение в светоизлучающих диодах (LED) ближнего УФ-излучения. Такой же механизм передачи энергии обнаружен в поликристаллах  $\text{LiSrVO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  [95].

Фотолюминесцентные, структурные и оптические свойства люминофоров  $\text{LiBaVO}_3$ , легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , а также солегирированные ионами  $\text{V}^{3+}$  исследованы Лефотто с сотрудниками [7]. Изучен механизм передачи энергии  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Материалы показали перестраиваемое излучение, основанное на одновременном широкополосном излучении на длине волны 593 нм и узкополосном излучении, связанными с переходами  $f-d$  и  $f-f$   $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  соответственно. По результатам исследования часть ионов  $\text{Eu}^{3+}$  восстановилась до  $\text{Eu}^{2+}$ . В образцах наблюдалось зеленовато-голубое (493 нм) и красное (613 нм) свечения, которые отнесены к излучению ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Солегирирование ионами  $\text{V}^{3+}$  значительно увеличивает интенсивность узкополосного излучения  $\text{Eu}^{3+}$ , максимум которого расположен на длине волны 613 нм. Узкополосное излучение на 613 нм зависит от концентрации соактиватора, что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии от ионов  $\text{V}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ . Цветовые координаты по (CIE) даны в табл. 2.

### 3.4. Фотолюминесцентные свойства

#### $\text{LiCaVO}_3$

Спектры возбуждения и эмиссии материалов  $\text{LiCaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$  изучены в работах [6, 14, 53, 83]. Исследование влияния внедренных ионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) на интенсивность эмиссии  $\text{LiCaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$  показало, что она максимальна для ионов  $\text{Li}^+$  (4 мол. %) [14]. С результатами [14] согласуются данные работы [83], в которой наблюдалась максимальная зеленая эмиссия  $\text{LiCaVO}_3:\text{Tb}^{3+}$  на длине волны 545 нм. При возбуждении УФ с  $\lambda_{\text{изл}} = 254$  нм в спектре излучения обнаружены 4 четкие полосы на длинах волн 486, 545, 590 и 622 нм, соответствующие типичным излучательным переходам  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Среди эмиссионных линий доминирующая эмиссия наблюдается при 547 нм, что соответствует переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . Линия излучения  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  является сильнейшей почти во всех кристаллических матрицах, когда содержание  $\text{Tb}^{3+}$  составляет от нескольких мольных процентов или выше [53]. Спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции подробно изучены в  $\text{LiCa}_{1-x}\text{VO}_3:x\text{Tb}^{3+}$  с  $x = 0.005$ . В спектре возбуждения на  $\lambda_{\text{изл}} = 547$  нм имеется широкая полоса в интервале 250–300 нм, отвеча-

ющая разрешенным переходам  $f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . В [14] интенсивность эмиссии возрастала с увеличением концентрации активных ионов и достигала максимума при 3 мол. %  $\text{Tb}^{3+}$ . Авторы [6] связывают это с наибольшей вероятностью отнесения этих переходов как к электрическим дипольным, так и магнитно-дипольным индуцированным переходам.

По мнению авторов [53] пик на ~240 нм в спектре возбуждения можно легко отнести к разрешенным по спине  $4f^8 - 4f^7 5d$  переходам  $\text{Tb}^{3+}$ , точное положение которых зависит от кристаллического поля решетки. Для  $\lambda_{\text{возб}} = 240$  нм интенсивность излучения сначала возрастает с увеличением концентрации активатора и достигает максимума при  $x = 0.005$ . После этого наблюдается концентрационное тушение, в основном связанное с квадруполь-квадрупольным взаимодействием. Координаты цветности CIE, синтезированного зеленого люминофора  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ , представлены в табл. 2.

По данным спектров возбуждения и излучения фосфоры  $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  эффективно возбуждаются ближним УФ (400 нм) и синим светом (470 нм), излучая красный свет [13]. Интенсивность излучения увеличивалась с ростом концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  и достигала максимума при 3 моль. %  $\text{Eu}^{3+}$ , затем интенсивность снижалась ввиду концентрационного тушения. Согласно теории Декстера [96] механизм концентрационного тушения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{LiCaBO}_3$  вызван диполь-дипольным взаимодействием. В [97] люминофоры  $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  охарактеризованы с помощью спектров фотолюминесценции. Эмиссионные спектры  $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  показали два пика (484 и 577 нм). Максимальную интенсивность излучения проявил образец  $\text{LiCaBO}_3:0.01\text{Dy}^{3+}$ . Дальнейшее повышение содержания активатора приводит к концентрационному тушению, причем расчетное критическое расстояние между ионами  $\text{Dy}^{3+}$  составило около 22.76 Å. Как и в [13] красный излучающий люминофор  $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  может быть эффективно возбужден ближним УФ-излучением (392 нм). Спектры излучения показали переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $J = 0-2$ ) с основным свечением на длине волны 614 нм, обусловленным электро-дипольным переходом из за ацентричной точечной группы. Для образца  $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  наблюдали концентрационное тушение при 0.2 мол. %, а критическое расстояние составило около 38.93 Å. Критическое расстояние определяется как среднее расстояние между ближайшими ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , связанными пере-

носом энергии. По теории Декстера концентрационное тушение неорганических материалов определяется электрическим многополярным взаимодействием или магнитным дипольным взаимодействием между ионами активатора. Концентрационное тушение  $\text{LiCaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  фосфора авторы связывают с безызлучательными переходами между ионами  $\text{Eu}^{3+}$ .

Температурная зависимость фотолюминесценции  $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  исследовалась Бекон с соавторами [98]. Время испускания и затухания люминесценции регистрировались в интервале температур 100–480 К. Установлено, что максимальная интенсивность излучения ФЛ наблюдалась при содержании активных ионов  $\text{Dy}^{3+}$  2–3 мол. %. Соотношения интенсивности для эмиссии (Y/V) подбирали в зависимости от концентрации ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Материал  $\text{LiCaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  обладает превосходной термостойкостью, цвет его лежит в ближней белой области, значения коррелированной первой и общей температуры находятся в интервале 4955–5955 К. Найдено, что квантовый выход люминофора составляет 0.25, а ширина запрещенной зоны – 4.85 эВ. Фотолюминесцентные свойства боратов  $\text{LiCaBO}_3$ , допированных разными концентрациями ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , исследованы при комнатной температуре [99]. Полосы излучения  $\text{LiCaBO}_3:\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{LiCaBO}_3:\text{Bi}^{3+}$  наблюдались при длинах волн 296 нм и 378 нм соответственно. Рассчитанные Стоксовы сдвиги образцов составили для  $\text{LiCaBO}_3:\text{Pb}^{2+}$  3952  $\text{nm}^{-1}$ , а для  $\text{LiCaBO}_3:\text{Bi}^{3+}$  6440  $\text{nm}^{-1}$ .

Люминофоры  $\text{LiCaBO}_3:\text{Gd}^{3+}$  охарактеризованы с помощью фотолюминесцентной спектроскопии, электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) [100]. Введение иона  $\text{Gd}^{3+}$  в решетку матрицы  $\text{LiCaBO}_3$  способствовало появлению узкой полосы УФ-излучения на длине волны 315 нм при возбуждении с  $\lambda = 274$  нм. Изучен и описан механизм концентрационного тушения.

### **$\text{LiSrBO}_3$**

Исследование люминесцентных характеристик  $\text{LiSrBO}_3$ , активированных ионами РЗЭ, выполнено в работах [28, 29, 32, 101]. Спектры возбуждения и излучения для  $\text{LiSrBO}_3:\text{M}$ , M =  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  показали эффективное возбуждение с помощью УФ светодиодов и удовлетворительные красные, зеленые и синие характеристики [28].

Авторы [29], сравнивая свои результаты с данными [102], наблюдали отличие в расположении полос возбуждения фотолюминесцен-

ции (ВФЛ) и фотолюминесценции, а также разницу энергий высшего и низшего энергетических уровней. Они связывают различия с разной кристалличностью образцов, с большей ковалентностью связей и высоким расщеплением кристаллического поля. Результаты предварительно изготовленного светодиода показаны на рис. 9. Опытный образец материала изготовлен путем объединения светодиодного чипа 460 нм с боратом  $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ . Квантовая эффективность материала  $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$  значительно уступает таковой для коммерческого красного люминофора (18 % от промышленного). Сделано заключение о необходимости оптимизации содержания  $\text{Eu}^{2+}$ , его кристалличности и повышения квантовой эффективности для использования нового материала  $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ .

Полоса излучения ионов трехвалентного тулия с центром около 450 нм совпадает с одной из полос поглощения ионов диспрозия [103, 104]. Поэтому между находящимися в одной матрице ионами  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  возможна передача энергии. Ионы  $\text{Tm}^{3+}$  могут быть добавлены как сенситизатор для повышения интенсивности люминесценции порошков, легированных  $\text{Dy}^{3+}$ . Бораты  $\text{LiSrBO}_3$  совместно легированы  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в [32]. По данным порошковой рентгенографии активные ионы РЗЭ полностью растворяются в решетке хозяина и занимают положения, не совпадающие с центром инверсии. По спектрам возбуждения фосфоры эффективно возбуждаются УФ 350–400 нм. При концентрации легирования  $x = 0.03$  происходит концентрационное тушение  $\text{LiSrBO}_3:\text{Na}^+, \text{Tm}^{3+}$ . Время жизни люминофоров  $\text{LiSrBO}_3:0.05\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ ;  $\text{LiSrBO}_3:0.01\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{LiSrBO}_3:0.015\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ , рассчитанные по кривым распада, составили 0.99, 0.986 и 0.96 мс соответственно. Была исследована композиционно-зависимая люминесценция для образцов  $\text{LiSrBO}_3:x(\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+)$ . Согласно диаграммам цветности люминофоры могут излучать белый свет от холодного до теплого (см. рис. 10).

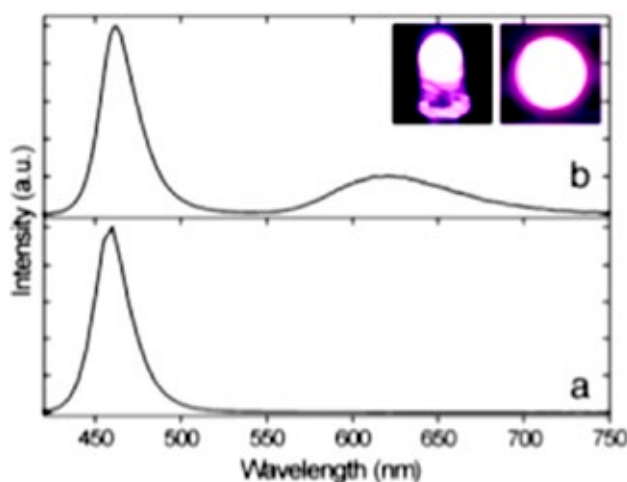


Рис. 9. Спектры излучения (а) светодиода с голым чипом 460 нм и (б) светодиодного чипа 460 нм, объединенного с образцом В [29]

ждаются УФ 350–400 нм. При концентрации легирования  $x = 0.03$  происходит концентрационное тушение  $\text{LiSrBO}_3:\text{Na}^+, \text{Tm}^{3+}$ . Время жизни люминофоров  $\text{LiSrBO}_3:0.05\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ ;  $\text{LiSrBO}_3:0.01\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{LiSrBO}_3:0.015\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}$ , рассчитанные по кривым распада, составили 0.99, 0.986 и 0.96 мс соответственно. Была исследована композиционно-зависимая люминесценция для образцов  $\text{LiSrBO}_3:x(\text{Tm}^{3+}, \text{Na}^+)$ . Согласно диаграммам цветности люминофоры могут излучать белый свет от холодного до теплого (см. рис. 10).

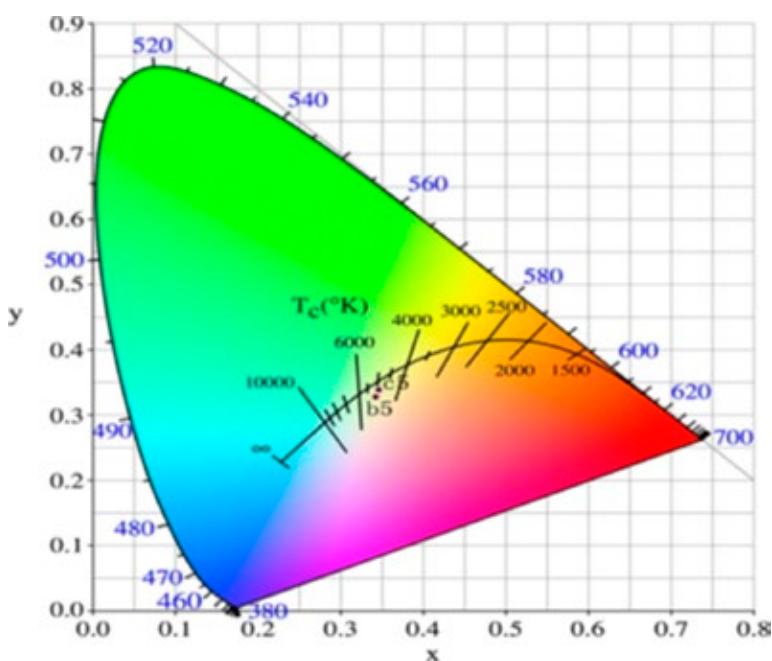


Рис. 10. Коррелированная диаграмма цветовой температуры для  $\text{LSBO}:0.01\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}, 0.03\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{LSBO}:0.015\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Tm}^{3+}, 0.03\text{Eu}^{3+}$ , возбужденного при 380 нм [32]

В [8] при воздействии УФ излучением (221 нм) и низковольтным электронным лучом (2 КэВ, 12 мА/см<sup>2</sup>) на борат  $\text{LiSrBO}_3:\text{Sm}^{3+}$  наблюдали сильную эмиссию на длине волны 601 нм, соответствующую переходам  ${}^4G_{5/2} \rightarrow H_{7/2}$  ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . При длительной бомбардировке электронами с низкой энергией наблюдалась стабильная эмиссия катодолюминесценции (КЛ), проявляющаяся после дозы электронов 100 Кл/см<sup>2</sup>. До и после дозы 300 Кл/см<sup>2</sup> электронов изменялись форма спектров эмиссии Оже-электронов и сдвиг их энергии для атомов бора и стронция в структуре материала  $\text{LiSrBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ . Сделано предположение о новых поверхностных химических веществах, образовавшихся во время бомбардировки электронным лучом и отвечающих за стабильность катодолюминесценции в новом оранжево-красном фосфоре.

### **LiBaVO<sub>3</sub>**

Анализ спектров возбуждения и излучения  $\text{LiBaVO}_3:\text{Sm}^{3+}$  показал, что материал эффективно возбуждается ультрафиолетовым (УФ) светом и демонстрирует удовлетворительные характеристики красного света (597 нм), легко вписываясь в УФ-светодиодный чип [105]. Интенсивность излучения люминофора  $\text{LiBaVO}_3:\text{Sm}^{3+}$  растет с повышением содержания ионов  $\text{Sm}^{3+}$  до 3 мол. %, после чего происходит концентрационное тушение. Механизм тушения связан с  $d-d$  взаимодействием по теории Декстера. Интенсивность свечения материалов усиливается за счет компенсации легирующего заряда щелочных ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , причем она выше при легировании ионами  $\text{Li}^+$ , чем  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  [105, 13, 14, 28].

Мэн с соавторами [106] исследовали оптические свойства бората  $\text{LiBaVO}_3$ , легированного  $\text{Eu}^{2+}$ , в температурном режиме от 10 до 525 К. В спектрах возбуждения содержатся широкие полосы на длинах волн от 220 до 450 нм. Широкая полоса излучения с максимумом около 485 нм, наблюдаемая при комнатной температуре, приписана переходу  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Интенсивность излучения незаметно снижается при температурах ниже комнатной, однако резко падает при более высоких температурах. Рассчитанный Стоксов сдвиг составил 0.52 эВ.

### **LiZnVO<sub>3</sub>**

Ван с сотрудниками [48] исследовали борат  $\alpha\text{-LiZnVO}_3:\text{Mn}^{2+}$ , ожидая замещение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в тетраэдре на ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . Присутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в матрице  $\alpha\text{-LiZnVO}_3$  подтверждено спектрами ЭПР. В спектрах отражения света всех легиро-

ванных образцов обнаружены сильные узкие полосы поглощения в интервале 400–450 нм. При возбуждении с длиной волны 431 нм наблюдалась аномальная красная эмиссионная полоса в интервале 550–800 нм, обусловленная сильным кристаллическим полем, вызванным искаженным тетраэдром. Спектры излучения содержали широкую полосу красного излучения с максимумом при 647 нм для всех легированных образцов независимо от длины волны возбуждения и концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ . Для тетраэдрически координированного  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\alpha\text{-LiZnVO}_3$  красное излучение является аномальным. Авторы связывают его с дальнейшим расщеплением  $d$ -уровня  $\text{Mn}^{2+}$  при переходе из возбужденного состояния в основное  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ . При концентрации  $x = 7$  мол. %  $\text{Mn}^{2+}$  наблюдалось тушение люминесценции. Рассчитанная координата цветности люминофора (0.66, 0.34) очень близка к стандартному красному цвету (0.66, 0.33).

Оптические свойства оранжево-красного люминофора  $\text{LiZnVO}_3:\text{Sm}^{3+}$ , полученного сжиганием раствора, исследованы методами фотолюминесцентной и ультрафиолетово-видимой спектроскопии [107]. В спектре излучения при  $\lambda_{\text{возб}} = 401$  нм зарегистрированы пики при 565, 602 и 648 нм, отнесенные к электрическим дипольным переходам. Ширина запрещенной зоны материала, рассчитанная по спектру диффузного отражения, составила 5.8 эВ. Сделан вывод о возможном применении настоящего люминофора в светодиодах ближнего УФ-излучения.

## **4. Заключение**

Анализ литературы, посвященной получению боратов  $\text{LiMeVO}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd), показал разнообразие возможных методов синтеза. Поликристаллические бораты получают традиционно высокотемпературными твердофазными реакциями. Исходными веществами служат соответствующие нитраты или карбонаты. Иногда для легирования образцов ионами РЗЭ используют восстановительную атмосферу во избежание возможного окисления ионов с переменной валентностью при повышенных температурах. Наряду с традиционным твердофазным методом получили распространение такие методы, как СВС и его модификации. Эти относительно новые методы, основанные на реакции горения, требуют реагентов, способствующих прохождению самоподдерживающейся экзотермической реакции. Обычно это доступные материалы, такие как мочевины и нитрат аммо-



ния в качестве топлива и окислителя. Применение их позволяет получать наноразмерные порошки. Бораты лития и щелочноземельных металлов  $\text{LiMeBO}_3$  успешно легируют редкоземельными ионами ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ), ионами тяжелых металлов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Используют также совместные допирования, например, ионы РЗЭ–РЗЭ:  $\text{Dy}^{3+}$  с  $\text{Eu}^{3+}$ ;  $\text{Dy}^{3+}$  с  $\text{Tm}^{3+}$ ;  $\text{Ce}^{3+}$  с  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  с  $\text{Yb}^{3+}$  или ионы РЗЭ– $\text{Me}^{2+}$  или РЗЭ– $\text{M}^{3+}$ , например,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ . В отдельных работах даны сведения о размерах, морфологии, микроструктуре частиц, и сделана попытка проанализировать влияние содопирования на морфологию частиц. Так, в [25] отмечено, что легирование ионами  $\text{Bi}^{3+}$  оказывает влияние на морфологию  $\text{LiMgBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ . По данным СЭМ бората  $\text{LiMg}_{0,945}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,05},\text{Bi}^{3+}_{0,005}$  размеры частиц люминофора увеличиваются при добавлении ионов  $\text{Bi}^{3+}$ . В табл. 4 представлены данные по методам синтеза и возможным областям применения некоторых представителей исследованных боратов.

Литературные данные указывают на возможность использования боратных соединений  $\text{LiMeBO}_3$  для разработки люминесцентных матриц. Кристаллические структуры имеют каркасное строение. Основу их составляют полиэдры крупных металлов, связанные между собой

общими ребрами и вершинами борокислородных треугольников, не связанных друг с другом. Многочисленные спектрально–люминесцентные исследования, выполненные в последние десятилетия, показали способность их излучать свет после поглощения внешней энергии (УФ, рентгеновские лучи,  $\gamma$ -излучение и т. д.). Спектральные данные, рассмотренные в настоящей работе, получены методами фотолюминесцентного анализа, термолюминесценции, ап-конверсии и т. д. Известно, что внешние воздействия влияют на структуру материала, приводя к ее дефектности. Введение в кристаллическую структуру легирующих добавок также вызывают ее искажение. К примеру, добавление редкоземельных элементов создает новую энергию состояния вблизи зоны проводимости, которая изменяет этот феномен [108]. Причиной отличных люминесцентных свойств ионов РЗЭ является возможность электронных переходов между состояниями в пределах 4f-конфигурации. Это становится возможным, поскольку конфигурации основного состояния всегда заполнены наполовину, 4f-оболочка экранирована внешними электронными оболочками 5s и 5p. Примесные ионы активатора часто становятся основной частью центров свечения люминофора. Иногда ион активатора проявляет низкое поглощение,

**Таблица 4.** Методы синтеза и возможности применения  $\text{LiMeBO}_3$

Матрица	Легирующие ионы	Метод синтеза	Область возможного применения	Источник
$\text{LiMgBO}_3$	$\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$	Твердофазный	Белые светодиоды	[25]
$\text{LiMgBO}_3$	$\text{Dy}^{3+}$	Горение раствора	Дозиметрия	[50]
$\text{LiMgBO}_3$	$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Горение раствора	Люминофор	[65]
$\text{LiCaBO}_3$	$\text{Eu}^{3+}$	Твердофазный	Красный люминофор для белых светодиодов	[13]
$\text{LiCaBO}_3$	$\text{Tb}^{3+}$	Твердофазный	Зеленый люминофор для белых светодиодов	[14]
$\text{LiCaBO}_3$	$\text{Dy}^{3+}$	Твердофазный	Белые светодиоды	[98]
$\text{LiSrBO}_3$	$\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$	Твердофазный	Красный люминофор для белых светодиодов	[28]
$\text{LiSrBO}_3$	$\text{Eu}^{2+}$	Твердофазный	Желтый люминофор для белых светодиодов	[29]
$\text{LiSrBO}_3$	$\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$	Твердофазный	Дозиметрия	[101]
$\text{LiBaBO}_3$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	Твердофазный	Белые светодиоды	[34]
$\alpha\text{-LiZnBO}_3$	$\text{Mn}^{2+}$	Твердофазный	Красный люминофор	[48]
$\text{LiZnBO}_3$	$\text{Sm}^{3+}$	Горение раствора	Белые светодиоды	[107]
$\alpha\text{-LiCdBO}_3$		Твердофазный	Розовый люминофор	[36]
$\beta\text{-LiCdBO}_3$		Твердофазный	Красный люминофор	[36]

и для запуска процесса свечения добавляется другой ион (сенсibilизатор) [25, 32, 34, 62, 94, 95]. Происходит процесс передачи поглощенной энергии от сенсibilизатора к активатору. После чего активатор испускает фотон определенной длины волны. Небольшие добавки легирующих примесей вызывают незначительные дефекты структуры  $\text{LiMeBO}_3$ , приводящие к излучениям синего, зеленого и красного света, представляющим большой коммерческий интерес. Введение подходящего допанта может улучшить люминесцентные свойства указанных боратов. При замещении двухвалентных ионов  $\text{Me}^{2+}$  на трехвалентные, такие как  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{LiMeBO}_3$ , не соблюдается баланс зарядов. Компенсация возможна введением в структуру ионов щелочных металлов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , влияющих на выход эмиссии. Во всех рассмотренных случаях интенсивность излучения повышалась. Экспериментально показано, что наиболее пригодным компенсатором заряда являются ионы  $\text{Li}^+$ .

Некоторые кристаллы сами по себе способны люминесцировать при определенных условиях. Например, кристаллы триклинной модификации  $\text{LiCdVO}_3$  в УФ-свете люминесцируют красным светом, а в ИК-свете – желтым [36]. Солегирирование ионов РЗЭ ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) ионами тяжелых металлов, таких как  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  в  $\text{LiMeBO}_3$ , способствует повышению интенсивности излучения в материалах и настраиванию цветов от синего до оранжевого.

Многочисленные исследования условий получения, методов синтеза и спектрально-люминесцентных свойств боратов состава  $\text{LiMeVO}_3$  позволяют говорить о них, как о перспективных материалах. Они могут рассматриваться как люминофоры, излучающие зеленым, синим и красным светом, для белых светодиодов и эффективные материалы для нейтронной дозиметрии персонала и дозиметрии слабого ионизирующего излучения.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Nakamura S., Fasol G. *The Blue Laser Diode*. Berlin: Springer, 1997. p. 343. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03462-0>
2. Cho J., Park J. H., Kim J. K., Schubert E. F. White light-emitting diodes: History, progress, and future.

*Laser & Photonics Reviews*. 2017;11(2): 1600147. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600147>

3. Zheng J., Cheng Q., Wu J., Cui X., Chen R., Chen W., Chen C. A novel single-phase white phosphor:  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  for near-UV white light-emitting diodes. *Materials Research Bulletin*. 2016;73: 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.007>

4. Zhu G., Wang Y., Wang Q., Ding X., Geng W., Shi Y. A novel white emitting phosphor of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}$  for light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*. 2014;154: 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.04.041>

5. Ji Y., Cao J., Zhu Z., Li J., Wang Y., Tu C. Synthesis and white light emission of  $\text{Dy}^{3+}$  ions doped hexagonal structure  $\text{YAlO}_3$  nanocrystalline. *Journal of Luminescence*. 2012;132: 702–706. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.10.019>

6. Bajaj N. S., Omanwar S. K. Combustion synthesis and thermo luminescence in  $\gamma$ -irradiated borate phosphors activated with terbium (III). *Asian Journal of Chemistry*. 2012;24: 5945–5946.

7. Lephoto M. A., Tshabalala K. G., Motloun S. J., Shaat S. K. K., Ntwaeaborwa O. M. Tunable emission from  $\text{LiBaBO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ;  $\text{Bi}^{3+}$  phosphor for solid-state lighting. *Journal of Luminescence*. 2017;32(6): 1084–1091. <https://doi.org/10.1002/bio.3295>

8. Pitale S. S., Nagpure I. M., Kumar V., Ntwaeaborwa O. M., Terblans J. J., Swart H. C. Investigations on the low voltage cathodoluminescence stability and surfacechemical behaviour using Auger and X-ray photoelectron spectroscopy on  $\text{LiSrBO}_3$ : $\text{Sm}^{3+}$  phosphor. *Materials Research Bulletin*. 2011;46: 987–994. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.03.022>

9. Raghuvanshi G. S., Bist H. D., Kandpal H. C. Luminescence characteristics of  $\text{Dy}^{3+}$  in different host matrices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1982;43(8): 781–783. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90246-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90246-3)

10. Huy B. T., Quang V. X., Chau H. T. B. Effect of doping on the luminescence properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . *Journal of Luminescence*. 2008;128: 1601–1605. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.03.007>

11. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates—crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations. *Crystals*. 2017;7: 93. <https://doi.org/10.3390/cryst7030093>

12. Li P., Yang Z., Wang Z., Guo Q. Luminescent characteristics of  $\text{LiCaBO}_3$ : $\text{Eu}^{3+}$  phosphor for white light emitting diode. *Journal of Rare Earths*. 2009; 27(3): 390–393. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60257-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60257-4)

13. Wang Z., Yang Z., Li P., Guo Q., Yang Y. Luminescence characteristic of  $\text{LiCaBO}_3$ :  $\text{Tb}^{3+}$  phosphor for white LEDs. *Journal of Rare Earths*. 2010;28(1): 30–33. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60044-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60044-2)

14. Un A. Investigation of dopant effect on some TL dosimeters containing boron. *Radiation Physics and Chemistry*. 2013;85: 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.10.016>
15. Omanwar S. K., Koparkar K. A., Virk H. S. Recent advances and opportunities in TLD materials: a review. *Defect and Diffusion Forum*. 2014;347: 75–110. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.347.75>
16. Chikte D., Omanwar S. K., Moharil S. V. Luminescence properties of red emitting phosphor  $\text{NaSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  prepared with novel combustion synthesis method. *Journal of Luminescence*. 2013;142: 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.045>
17. Doull B. A., Oliveira L. C., Wang D. Y., Milliken E. D., Yukiharan E. G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. *Journal of Luminescence*. 2014;146: 408–417. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.022>
18. Verma S., Verma K., ... Swart H. C. Recent advances in rare earth doped alkali-alkaline earth borates for state lighting applications. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;535: 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.06.073>
19. Lakshmanan A. R. A review on the role of thermoluminescent dosimeters in fast-neutron personnel dosimetry. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1982;6(2–3): 59–78. [https://doi.org/10.1016/0735-245X\(82\)90030-8](https://doi.org/10.1016/0735-245X(82)90030-8)
20. Петрик В. И. *Антистоксовы соединения и материалы на их основе*. Иркутск: Областная типография № 1, 2012. 400 с.
21. Budzanowski M., Bilski P., Olko P., Niewiadomski T., Burgkhardt B., Piesch E. New TL detectors for personal neutron dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*. 1993;47(1-4): 419–423. <https://doi.org/10.1093/rpd/47.1-4.419>
22. Horowitz Y. S.  $\text{LiF:Mg,Ti}$  versus  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ : the competition heats up. *Radiation Protection Dosimetry*. 1993;47(1-4): 135–141. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a081718>
23. Lee J. I., Yang J. S., Kim J. L., Pradhan A. S., Lee J. D., Chung K. S., Choe H. S. Dosimetric characteristics of  $\text{LiF:Mg,Cu,Si}$  thermoluminescent materials. *Applied Physics Letters*. 2006; 89: 094110. <https://doi.org/10.1063/1.2345280>
24. Субанатов А. К., Базаров Б. Г., Перевалов А. В., Базарова Ж. Г. Синтез термолуминофоров на основе  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ : Dy. *Успехи современного естествознания*. 2016;12(2): 36–41. Режим доступа: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36257>
25. Liang Z., Mo F., Zhang X., Zhou L. Luminescence of the  $\text{LiMgBO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  phosphor. *Journal of Luminescence*. 2014; 151:47–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.001>
26. Wu L., Chen X. L., Tu Q. Y., He M., Zhang Y., Xu Y. P. Phase relations in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;33391-2): 154–158. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01702-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01702-9)
27. Базарова Ж. Г., Непомнящих А. И., Козлов А. А., ... Курбатов Р. В. Фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 2007;52(12): 2088–2090. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9572838>
28. Li P., Wang Z., Yang Z., Guo Q., Fu G. Luminescent characteristics of  $\text{LiSrBO}_3:\text{M}$  (M =  $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ) phosphor for white light-emitting diode. *Materials Research Bulletin*. 2009;44: 2068–2071. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.008>
29. Zhang J., Zhang X., Gong M., Shi J., Yu L., Rong C., Lian S.  $\text{LiSrBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ : A novel broad-band red phosphor under the excitation of a blue light. *Materials Letters*. 2012;79: 100–102. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.011>
30. Cheng W.-D., Zhang H., Lin Q.-S., Zheng F.-K. Syntheses, crystal and electronic structures and linear optics of  $\text{LiMBO}_3$  (M = Sr, Ba) orthoborates. *Chemistry of Materials*. 2001;13: 1841–1847. <https://doi.org/10.1021/cm000808i>
31. Wu L., Chen X. L., Li H., He M., Dai L., Li X. Z., Xu Y. P. Structure determination of a new  $\text{LiCaBO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2004;177: 1111–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.10.018>
32. Cai G. M., Yang M., Liu H. X., Si J. Y., Zhang Y. Q. Single-phased and color tunable  $\text{LiSrBO}_3:\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphors for white-light-emitting application. *Journal of Luminescence*. 2017;187: 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.017>
33. Jiang L. H., Zhang Y. L., Li C. Y., Pang R., Hao J. Q., Su Q. Thermoluminescence characteristics of rare-earth-doped  $\text{LiCaBO}_3$  phosphor. *Journal of Luminescence*. 2008;128: 1904–1908. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.05.017>
34. Li J., Li X., Xing H.-W., Zhang Y.-Z., Yang A.-M., Pan Y.-H., Liu W.-X. Solid state synthesis of  $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  phosphors and tunable luminescence induced by energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$ . *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*. 2017;28: 4738–4743. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6117-6>
35. Lehmann H.-A., Schadov H. Bildung und darstellung von gemischten monoboraten des typs  $\text{MeLiBO}_3$ , (Me = Co, Zn, Mn). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1966;348: 42–48. <https://doi.org/10.1002/zaac.19663480106>
36. Булудов Н. Т., Караев З. Ш., Абдуллаев Г. К. Система  $\text{LiBO}_2-\text{CdO}$ . *Журнал неорганической химии*. 1985;30(6): 1523–1526.
37. Wei L., Huang Q., Zhou Z., Yin X., Dai G., Liang J. Phase diagram of the  $\text{LiBO}_2-\text{CdO}$  system, phase transition, and structure of  $\text{LiCdBO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1990; 89(1): 16–22. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90289-A](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90289-A)

38. Yin X. D., Huang Q. Z., Ye S. S., Lei S. R., Chen C. T. Search for the borate nonlinear optical materials: synthesis of lithium cadmium borate  $\alpha\text{-LiCdBO}_3$ . *Acta Chimica Sinica*. 1985;43(9): 822–826. Режим доступа: [http://sioc-journal.cn/Jwk\\_hxxb/EN/Y1985/V43/I9/822](http://sioc-journal.cn/Jwk_hxxb/EN/Y1985/V43/I9/822)
39. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г. Фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 2014;59(1): 76–80. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1401005X>
40. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г. Система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . *Вестник Бурятского государственного университета. Химия и физика*. 2014;3: 6–8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21403564>
41. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г. *Способ получения бората лития и цинка*. Патент РФ: № 2550206. Оpubл. 2015, бюл. № 13.
42. Хамаганова Т. Н. Синтез высокотемпературных модификаций ортоборатов  $\text{LiMeBO}_3$ , Me = Cd, Zn. *Кулагинские чтения: Техника и Технологии производственных процессов: Сборник трудов [в 3 ч.] XVIII Международной научно-практической конференции, 28–30 ноября 2018, Чита*. Чита: Издательство Забайкальского Государственного Университета, 2018. Ч. 1. с. 145–149.
43. Хамаганова Т. Н. *Способ получения бората  $\alpha\text{-LiCdBO}_3$* . Патент РФ: № 2729805. Оpubл. 2020, бюл. № 23.
44. Chang K.-S.  $\text{LiZnBO}_3$ : crystal structure. *Journal of the Korean Chemical Society*. 2001;45(3): 251–255.
45. Chen X., Yang C., Chang X., Zang H., Xiao W. Synthesis and characterization of two alkali – metal zinc borates,  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  and  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$ . *Solid State Sciences*. 2009;11: 2086–2092. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.024>
46. Chen X., Wang K., Chang X., Xiao W. Syntheses and characterization of two alkaline and transition metal orthoborates,  $\text{LiMBO}_3$  (M = Zn, Cd). *Solid State Sciences*. 2016;52: 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.12.014>
47. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zinc borate,  $\text{LiZnBO}_3$ . *Materials Sciences and Applications*. 2013;4: 246–249. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.44030>
48. Wang H., Wu L., Yi H., Wang B., Wu L., Gua Y., Zhang Y. Abnormal luminescent property of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\alpha\text{-LiZnBO}_3:\text{Mn}^{2+}$ . *Dalton Transactions*. 2015; 44: 1427–1434. <https://doi.org/10.1039/c4dt02626h>
49. Ragupathi V., Krishnaswamy S., Panigrahi P., Subramaniam G., Nagarajan S. Spherical  $\text{LiZnBO}_3$ : structural, optical and electrochemical properties. *Materials Science for Energy Technologies*. 2019;2: 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.003>
50. Bajaj N. S., Omarwanr S. K. Advances in synthesis and characterization of  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ . *Optik*. 2014;125: 4077–4080. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.01.110>
51. Prasad K. H., Subramanian S., Sairam T. N., Amarendra G., Srinadhu E. S., Satyanarayana N. Structural, electrical and dielectric properties of nanocrystalline  $\text{LiMgBO}_3$  particles synthesized by Pechini process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;718: 459–470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.157>
52. Yerpude M. M., Chopra V., Dhoble N. S., Kadam R. M., Krupski Aleksander R., Dhople S. Y. Luminescence study of  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}$  for  $\gamma$ -ray and carbon ion beam exposure. *Journal of Luminescence*. 2019;34: 933–944. <https://doi.org/10.1002/bio.3694>
53. Bajaja N. S., Omanwar S. K. Studies on optical properties of  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  phosphor. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2016;54: 458–462.
54. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. *Физическая химия. Современные проблемы*. Ежегодник. М.: Химия, 1983. с. 6–44.
55. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. *Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений*. Томск: Издательство Томского университета, 1989. 214 с.
56. Кецко В. А., Береснев Э. Н., Чмырев В. И., Алиханян А. С., Копьева М. А., Кузнецов Н. Т. *Нанопорошки окисей и реакции окисления-восстановления в гелях*. М.: Спутник +, 2011. 92 с.
57. Patil K. C. Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties. *Bulletin of Materials Science*. 1993;16(6): 533–541. <https://doi.org/10.1007/BF02757654>
58. Thakare D. S., Omanwar S. K., Moharil S. V., Dhopt S. M., MuthalR. M. P. L., Kondawar V. K. Combustion synthesis of borate phosphors. *Optical Materials*. 2007;29: 1731–1735. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.09.016>
59. Aruna S. T., Mukasyan A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008;12(3-4): 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>
60. Bedyal A. K., Kumar V., Prakash R., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C. A near-UV-converted  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  nanophosphor: Surface and spectral investigations. *Applied Surface Science*. 2015;329: 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.056>
61. Anishia S. R., Jose M. T., Annalakshmi O., Pon-nusamy V., Ramasamy V. Dosimetric properties of rare earth doped  $\text{LiCaBO}_3$  thermoluminescence phosphors. *Journal of Luminescence*. 2010;130: 1834–1840. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.019>
62. Oza A. H., Dhoble N. S., Lochab S. P., Dhoble S. J. Luminescence study of Dy or Ce activated  $\text{LiCaBO}_3$

phosphor for  $\gamma$ -ray and  $\text{C}^{5+}$  ion beam irradiation. *Journal of Luminescence*. 2015;30(7): 967–977. <https://doi.org/10.1002/bio.2846>

63. Горелик В. С., Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Козулин Р. К. Суперлюминесценция европия в оптически прозрачных фотонных кристаллах. Неорганические материалы. 2014;50(2): 166–174. <https://doi.org/10.7868/s0002337x14020055>

64. Wu L., Bai Y., ... Xu J. Analysis of the structure and abnormal photoluminescence of a red-emitting  $\text{LiMgBO}_3:\text{Mn}^{2+}$  phosphor. *Dalton Transactions*. 2018;47: 13094–13105. <https://doi.org/10.1039/c8dt02450b>

65. Hargunani R. P., Sonekar R. P., Omanwar S. K. Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ – $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LiMgBO}_3$  Phosphor. *International Journal of Current Engineering and Scientific Research (IJCESR)*. 2018;5(1): 218–221.

66. Казанская Е. В., Сандомирский П. А., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура  $\text{LiCdBO}_3$ . Доклады АН СССР. 1978;238(6): 1340–1343.

67. Соколова Е. В., Боронихин В. А., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура триклинной модификации  $\text{LiCdBO}_3$ . Доклады АН СССР. 1979;246(5): 1126–1129.

68. Бондарева О. С., Симонов М. А., Егоров-Тисменко Ю. К., Белов Н. Кристаллические структуры  $\text{LiZn}[\text{BO}_3]$  и  $\text{LiMn}[\text{BO}_3]$ . Кристаллография. 1978;23(3): 487–491.

69. Norrestam R. The crystal structure of monoclinic  $\text{LiMgBO}_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1989; 187(1-2): 103–110. <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.187.1-2.103>

70. Blasse G., Grabmaier B. C. A general introduction to luminescent materials. In: *Luminescent Materials*. Berlin. Heidelberg. Springer-Verlag; 1994. p. 233. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1)

71. Du F., Nakai Y., Tsuboi T., Huang Y., Seo H. J. Luminescence properties and site occupations of  $\text{Eu}^{3+}$  ions doped in double phosphates  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{PO}_4)_7$  (R = Al, Lu). *Journal of Materials Chemistry*. 2011; 21: 4669–4678. <https://doi.org/10.1039/c0jm03324c>

72. Троуп Г. Лазеры. М.: Издательство иностранной литературы; 1963. 470 с

73. Каминский А. А. Физика и спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1986. 272 с.

74. Sen M., Shukla R., Pathak N., ... Tyagi A. K. Development of  $\text{LiMgBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  as a new generation material for thermoluminescence based personnel neutron dosimetry. *Materials Advances*. 2021;2: 3405–3419. <https://doi.org/10.1039/d0ma00737d>

75. Das P., Pathak N., Sanyal B., Dash S., Kadam R. M. Exploring  $\text{Na}_{0.1}\text{Sr}_{9.8}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  both as a potential phosphor material and host for radioactive waste immobilization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;810: 151906. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151906>

76. Gupta S. K., Pathak N., Kadam R. M. An efficient gel-combustion synthesis of visible light emitting barium zirconate perovskite nanoceramics: probing the photoluminescence of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{BaZrO}_3$ . *Journal of Luminescence*. 2016;169: 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.032>

77. Yukihara E. G., Gaza R., McKeever S. W. S., Soares C. G. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence efficiencies for high-energy heavy charged particle irradiation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :C. *Radiation Measurements*. 2004;38(1): 59–70. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(03\)00251-8](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(03)00251-8)

78. Huang D., Zhou Y., Xu W., ... Yu J. Photoluminescence properties of  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M}^{3+} = \text{Bi}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ) activated  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$  red emitting phosphors for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;554: 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.172>

79. Bedyal A. K., Kumar V., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C. Thermoluminescence response of 120 MeV  $\text{Ag}^{9+}$  and  $\gamma$ -ray exposed  $\text{LiMgBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  nanophosphors for dosimetry. *Ceramics International*. 2016;42: 18529–18535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.191>

80. Chen R. Glow curves with general order kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*. 1969;116(9): 1254–1257. <https://doi.org/10.1149/1.2412291>

82. Jose M. T., Anishia S. R., Annalakshmi O., Ramasamy V. Determination of thermoluminescence kinetic parameters of thulium doped lithium calcium borate. *Radiation Measurements*. 2011;46: 1026–1032. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.08.001>

83. Sonekar R. P., Gawande A. B., Ingle J. T., Omanwar S. K. Photoluminescence of a Green emitting phosphor  $\text{LiCaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ . *International Journal of Knowledge Engineering*. 2012;3(1): 53–54.

84. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Кооперативная сенсбилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами. Письма в ЖЭТФ. 1966;4: 471–474. Режим доступа: [http://jetpletters.ru/ps/807/article\\_12440.pdf](http://jetpletters.ru/ps/807/article_12440.pdf)

85. Chen J., Zhao J. X. Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing. *Sensors*. 2012;12(3): 2414–2435. <https://doi.org/10.3390/s120302414>

86. Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with  $f$  and  $d$  ions in solids. *Chemical Reviews*. 2004;104(1): 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>

87. Lyapin A. A., Gushchin S. V., Kuznetsov S. V., ... Ivanov V. K. Infrared-to visible upconversion luminescence in  $\text{SrF}_2:\text{Er}$  powders upon excitation of the  $^4\text{I}_{13/2}$  level. *Optical Materials Express*. 2018;8(7): 1863–1869. <https://doi.org/10.1364/ome.8.001863>

88. Раджабов Е. А., Шендрик Р. Ю. Ап-конверсия инфракрасного излучения в щелочно-земельных фторидах, активированных  $\text{Er}^{3+}$ . Журнал техниче-

- ской физики. 2020;128(11): 1621–1626. <https://doi.org/10.21883/os.2020.11.50164.10-20>
89. Крутько В. А., Рябова А. В., Комова ... Лощенов, В. Б. Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений  $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$ ,  $\text{Gd}_{14}\text{V}_6\text{Ge}_2\text{O}_{54}$ , активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , для диагностики рака. *Неорганические материалы*. 2013;49(1), 45–51. <https://doi.org/10.7868/s0002337x13010041>
90. Park S., Cho S.-H. Spectral-converting behaviors of  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{YOCl}$  phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;584: 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.118>
91. Milliez J., Rapaport A., Bass M., Cassanho A., Jenssen H. P. High-brightness white-light source based on up-conversion phosphors. *Journal of Display Technology*. 2006;2(3): 307–311. <https://doi.org/10.1109/jdt.2006.879183>
92. Hargunani S. P. Synthesis and upconversion properties of  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LiBaBO}_3$  phosphor. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*. 2016;3(11): 216–218. <https://doi.org/10.17148/IARJSET.2016.31142>
93. Hargunani S. P., Sonekar R. P., Omanwar S. K. Synthesis and upconversion properties of  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LiSrBO}_3$  phosphor. *International Journal of Luminescence and Applications*. 2017;7(2): 382–385.
94. Guo C., Yu J., Ding X., Lai M., Ren Z., Bai J. A dual-emission phosphor  $\text{LiCaBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  with energy transfer for near-UV LEDs. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(2): J42–J46. <https://doi.org/10.1149/1.3526319>
95. Zhang Z.-W., Lv R.-J., Zhu X.-Y., ... Wang D.-J. Investigation of luminescence properties and the energy transfer mechanism of  $\text{LiSrBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  phosphors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016;27: 6925–6931. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4646-7>
96. Dexter D. L. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions. *Journal of Chemistry and Physics*. 1954;22(6): 1063.
97. Kharabe V. R., Oza A. H., Dhoble S. J. Synthesis, PL characterization and concentration quenching effect in  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  activated  $\text{LiCaBO}_3$  phosphor. *Journal of Luminescence*. 2015;30 (4): 432–438. <https://doi.org/10.1002/bio.2756>
98. Beck A. R., Das S., Manam J. Temperature dependent photoluminescence of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{LiCaBO}_3$  phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28(22): 17168–17176. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7645-4>
99. Pekgozl I., Erdogmus E., Cubuk S., Basak A. S. Synthesis and photoluminescence of  $\text{LiCaBO}_3:\text{M}$  (M:  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$ ) phosphor. *Journal of Luminescence*. 2012;132: 1394–1399. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.001>
100. Tamboli S., Rajeswari B., Dhoble S. J. Investigation of UV-emitting  $\text{Gd}^{3+}$ -doped  $\text{LiCaBO}_3$  phosphor. *Luminescence: the Journal of Biological and Chemical Luminescence*. 2015;31(2): 551–556. <https://doi.org/10.1002/bio.2994>
101. Jiang L. H., Zhang Y. L., Li C. Y., Hao J. Q., Su Q. Thermoluminescence studies of  $\text{LiSrBO}_3:\text{RE}^{3+}$  (RE = Dy, Tb, Tm and Ce). *Applied Radiation and Isotopes*. 2010;68(1): 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.001>
102. Wang Z.-J., Li P.-L., Yang Z.-P., Guo Q.-L., Li X. A novel yellow phosphor for white light emitting diodes. *Chinese Physics B*. 2010;19(1): 017801. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/1/017801>
103. Li Y. C., Chang Y. H., Lin Y. F., Lin Y. J., Chang Y. S. High color purity phosphors of  $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$  doped with  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ . *Applied Physics Letters*. 2006;89: 081110–081113. <https://doi.org/10.1063/1.2337275>
104. Li L., Liu Y., Li R., Leng Z., Gan S. Tunable luminescence properties of the novel  $\text{Tm}^{3+}$ - and  $\text{Dy}^{3+}$ -codoped  $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{2-x}$  phosphors for white light-emitting diodes. *RSC Advances*. 2015;5: 7049–7057. <https://doi.org/10.1039/C4RA15643A>
105. Li P., Wang Z., Yang Z., Guo Q., Li X. Emission features of  $\text{LiBaBO}_3:\text{Sm}^{3+}$  red phosphor for white LED. *Materials Letters*. 2009;63: 751–753. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.041>
106. Meng F., Zhang J., Yuan G., Seo H. J. Effect of temperature on the luminescence and decay behavior of divalent europium in lithium barium borate. *Physical Status Solidi. Applications and materials science*. 2015;212: 2922–2927. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532399>
107. Mahajan R., Kumar S., Prakash R., Kumar V. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Sm}^{3+}$  activated lithium zinc borate phosphor. *AIP Conference Proceedings*. 2018.;2006: 030045. <https://doi.org/10.1063/1.5051301>
108. Bhargavi G. N., Khare A. Luminescence studies of perovskite structured titanates: a Review. *Оптика и спектроскопия*. 2015;118(6): 933–948. <https://doi.org/10.7868/s003040341506015x>

### Информация об авторе

Хамаганова Татьяна Николаевна, к. х. н., доцент, с. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8970-1481>  
khama@binm.ru

Поступила в редакцию 24.11.2022; одобрена после рецензирования 20.02.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.