

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ
ЛАНТАНА LaVO_3 : Eu И $\text{La}(\text{VO}_2)_3$: Eu, ПОЛУЧЕННЫХ
ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Н. И. Стеблевская^а, * , М. В. Белобелецкая^а, М. А. Медков^а

^аИнститут химии Дальневосточного отделения РАН,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 03.09.2020 г.

После доработки 29.10.2020 г.

Принята к публикации 06.11.2020 г.

Бораты лантана LaVO_3 и $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$, а также $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$) синтезированы экстракционно-пиролитическим методом, основным преимуществом которого по сравнению с известными методами синтеза боратов является снижение температуры и времени процесса. Соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии. Ортобораты $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и метабораты $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ показывают интенсивную люминесценцию красного цвета в области 550–700 нм. Характер спектров люминесценции в рядах ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ или метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ не меняется, что свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu^{3+} . Максимальная интенсивность свечения наблюдается в образцах $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$, полученных за 2 ч отжига при температуре пиролитиза 750 и 800°C соответственно.

Ключевые слова: бораты лантана, европий, допирование, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X21040218

ВВЕДЕНИЕ

Светоизлучающие материалы, особенно неорганические люминофоры, такие как фосфаты, вольфраматы, халькогениды, молибдаты, галогениды, бораты, силикаты, легированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) Ln^{3+} , привлекают большое внимание благодаря их использованию в качестве светодиодов белого света в осветительных системах нового поколения с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, медицине, оптоволоконе, термолюминесцентных дозиметрах и флуоресцентных лампах [1–15]. Среди этих соединений легированные бораты разного состава — La_3VO_6 , $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ и LaVO_3 — обладают высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне и являются одними из высокоэффективных люминофоров, интерес к которым не ослабевает до настоящего времени [1, 3, 7–9, 11, 12, 15, 16]. Для создания многоцветных люминесцентных материалов в качестве активаторов используют ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} и Ce^{3+} , имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолето-

вым светом [1, 7, 8, 11, 12, 15]. Интенсивность люминесценции можно повысить с помощью правильно выбранного иона-сенситизатора, который передает часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам для дальнейшего свечения. При этом может наблюдаться люминесценция не только иона-активатора, но и иона-сенситизатора, что позволяет получить при одной длине волны возбуждающего света материал, излучающий белый свет [1, 3, 15]. В частности, в качестве люминофора для получения белого света используют иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием $\text{YAG} : \text{Ce}$ [16].

В последние годы продолжается динамичное развитие методов получения эффективных люминофоров, имеющих в качестве матрицы ортоили метабораты лантана [7, 9–12, 17]. Одним из первых и широко используемых в технологии получения боратов лантана, в том числе легированных другими РЗЭ, является метод твердофазного синтеза [1, 7, 11, 17]. Этот метод сводится по существу к одной схеме, которая заключается в тщательном предварительном измельчении и смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксида бора B_2O_3 или борной кислоты H_3BO_3 и оксида лантана La_2O_3 (при получении легиро-

ванных боратов добавляют в необходимом количестве оксид другого металла), прокаливании при температуре 700–1100°C в течение 7–12 ч. Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям, например фазовой однородности, метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [10], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~500°C в течение 2–3 ч [7], механохимическую активацию смеси исходных оксидов и др. [11]. Недостатками твердофазного синтеза являются многостадийность, высокие температуры и длительное время прокаливании прекурсоров.

Использование альтернативных методов синтеза, таких как гидротермальный и золь-гель, дает возможность получать материалы высокой чистоты, а также в некоторых случаях осуществлять контроль морфологии и микроструктуры [6, 12, 15, 18]. Например, в гидротермальном методе [6] использовали водные растворы нитратов Eu(III), Tb(III) и оксида бора B₂O₃. После полного гомогенного перемешивания добавляли раствор аммиака до получения осадка и выдерживали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 210°C в течение 12 ч. Конечный порошковый продукт промывали, сушили в печи при 80°C и прокаливали в муфельной печи 4 ч при 900°C. Золь-гель метод обеспечивает получение однородных люминофоров на основе боратов РЗЭ, в том числе легированных, обладающих высокой кристалличностью и малыми размерами частиц [12, 15, 18]. При реализации золь-гель метода используют процесс полимеризации гидроксикарбоновых кислот (лимонной или винной) с полигидроксильными спиртами (этиленгликолем). Процесс проводят в растворе, содержащем соли РЗЭ, которые включаются в структуру геля (смолы) при комплексообразовании с лимонной или винной кислотой. Полученный прекурсор подвергают нагреванию в течение 24 ч при температуре 80°C и последующему термическому разложению в интервале температур 800–1000°C на воздухе в течение 3–4 ч для получения наноразмерных порошков [18]. В некоторых случаях [15] процесс проводят только в присутствии комплексообразователя, например винной кислоты.

Для синтеза боратов РЗЭ используется также метод осаждения ацетоном из растворов хлоридов РЗЭ [19] или гидроксидом аммония из растворов нитратов [20] в присутствии NaBO₂ и при нагревании при 650–900°C. Образующиеся неоднородные продукты многократно промывают деионизированной горячей водой для удаления исходных реагентов. Предложен метод сжигания [9], позволяющий получить высокочистый мел-

кодисперсный порошок бората лантана LaB₃O₆, использованный в дальнейшем для введения добавок Eu³⁺. Исходными компонентами служили нитрат лантана La(NO₃)₃ · 6H₂O, борная кислота H₃BO₃, нитрат аммония NH₄NO₃, окислителем – мочевиной CO(NH₂); их измельчали, смешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке и помещали на 10 мин в муфельную печь для сжигания при 450°C и последующего отжига в течение 4 ч при 600–1000°C.

Каждый из перечисленных методов синтеза боратов РЗЭ имеет свои преимущества и недостатки. Метод твердофазного синтеза многоступенчатый, поэтому отличается большой длительностью, проводится при высоких температурах и требует размола конечных продуктов. Кроме того, часто не удается получить однофазные материалы, а это отрицательно сказывается на люминесцентных характеристиках боратов РЗЭ. Гидротермальный и золь-гель методы позволяют получать материалы при более низких температурах и с высокой фазовой однородностью. Однако и они не всегда позволяют синтезировать люминофоры с необходимыми люминесцентными свойствами. Именно используемый способ получения материала в значительной степени влияет на состав, структуру, размеры частиц и, как следствие, функциональные свойства, а также определяет технологичность процесса его получения. Поэтому разработка и модификация методов синтеза люминофоров на основе боратов РЗЭ остается востребованной.

В настоящей работе представлены результаты изучения возможности синтеза боратов лантана, в том числе легированных другими металлами, не используемым для этого ранее экстракционно-пиролитическим методом и исследования состава и люминесцентных свойств полученных люминофоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза боратов лантана LaBO₃ : Eu и La(BO₂)₃ : Eu применяли органические прекурсоры – насыщенные экстракты лантана и европия. Для получения насыщенных экстрактов в качестве водной фазы использовали нитратные растворы, содержащие 0.012 моль/л лантана и 6.6×10^{-3} моль/л европия. Экстракцию РЗЭ проводили смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1,10-фенантролина в бензоле. Необходимое для получения насыщенных органических фаз значение pH водной фазы, равное 7.0–7.5, создавали добавлением водного раствора аммиака. Значение pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Для получения насыщенного по бору экстракта использовали 0.45 М раствор триоктил-

амин в бензоле. Экстракцию проводили из водной фазы, содержащей 0.5 моль/л борной и 0.7 моль/л винной кислот. Органическую и водную фазы в соотношении 1 : 1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Корея). Состав водной и органической фаз контролировали атомно-абсорбционным и рентгенофлюоресцентным методами анализа. При синтезе соединений LaVO_3 и $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ мольное соотношение $\text{La} : \text{V}$ в смешиваемых экстрактах составляло 1 : 1.2 и 1 : 4 соответственно. Для получения допированных боратов лантана в такой экстракт вводили добавки европия, тербия и висмута в различных соотношениях. Гомогенные насыщенные экстракты упаривали при 60–80°C до образования паст и подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч.

Рентгенографический анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 Advance Bruker-AXS (Германия) в CuK_α -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции люминофоров регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. ИК-спектры образцов записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами показана перспективность использования экстракционно-пиролитического метода синтеза для функциональных материалов с модифицированными свойствами мультиферроиков на основе оксидов железа и европия, тербия и марганца; люминофоров на основе оксисульфидов, полифосфатов, полиниобатов и политанталатов РЗЭ [21–23]. При этом готовые продукты низкотемпературного пиролиза органических прекурсоров отличаются большей степенью однородности, и их получение становится менее энергозатратным за счет снижения длительности и температуры процесса по сравнению с известными методами, например твердофазного синтеза. Экстракционно-пиролитический метод позволяет с большой точностью вводить легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов и, меняя температуру и время процесса пиролиза, влиять на состав, размеры частиц, структуру и свойства функционального материала [21–23]. Определенная комбинация редкоземельных ионов в составе люминофора может привести к модификации его люминесцентных характеристик [5].

Ортобораты редкоземельных элементов кристаллизуются в формах арагонита, ватерита и кальцита. Обнаружено, что тип кристаллической

решетки зависит от отношения радиусов Ln^{3+} и O^{2-} [19]. Ортобораты лантанидов с отношением радиусов $\text{Ln}^{3+}/\text{O}^{2-} = 0.71$ и выше кристаллизуются в структуре арагонита. К таким ортоборатам относится LaVO_3 . Кроме низкотемпературной ромбической фазы (фазы арагонита) для LaVO_3 характерна высокотемпературная моноклинная фаза. Оказалось, что температурные фазовые последовательности при твердофазном синтезе из аморфных и микрокристаллических прекурсоров различны [24].

Экстракционно-пиролитическим методом получена ромбическая фаза LaVO_3 , кристаллические параметры которой полностью совпадают с параметрами ромбической кристаллической решетки ортобората LaVO_3 , синтезированного золь-гель методом, но при более высокой температуре 900°C [12]. По данным рентгенофазового анализа (РФА), первые признаки высокотемпературной моноклинной фазы фиксируются в образце в виде узких отражений после отжига при 450°C (рис. 1, кривая 1). При температуре отжига 550°C на дифрактограмме образца (рис. 1, кривая 2) появляются отражения высокотемпературной моноклинной (пр. гр. $Pnam$ (62), $a = 6.348$, $b = 5.084$, $c = 4.186$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107.89^\circ$, $\gamma = 908^\circ$, $Z = 2$, $V_{\text{э.я.}} = 128.564$ Å³) и ромбической (пр. гр. $P2_1/m$ (11), $a = 5.872$, $b = 8.257$, $c = 5.107$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 908^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $V_{\text{э.я.}} = 247.613$ Å³) модификаций. Полный переход в ромбическую фазу арагонита заканчивается при температуре 650°C (рис. 1, кривая 3). Кристаллическая структура LaVO_3 [7, 11, 12] содержит многогранники LaO_9 со средним расстоянием $\text{La}-\text{O}$, равным 2.593 Å, и тригональные $[\text{VO}_3]^{3-}$ -группы со средним расстоянием $\text{V}-\text{O}$, равным 1.373 Å. Атомы лантана, координированные девятью атомами кислорода, расположены между тригональными $[\text{VO}_3]^{3-}$ -группами. При этом все остальные атомы (один атом La, один атом V и второй атом O), за исключением одного атома кислорода, лежат в зеркальных плоскостях. Фаза арагонита сохраняется до максимально достижимой в эксперименте температуры отжига, равной 1100°C. При дальнейшем нагревании, согласно литературным данным, до температуры 1480°C должен произойти переход арагонита в моноклинную высокотемпературную фазу [25].

Для ортобората лантана, синтезированного предлагаемым экстракционно-пиролитическим методом, наблюдается такая же последовательность перехода структурных фаз, как в методе твердофазного синтеза из микрокристаллического порошка [25]: “ромбическая фаза арагонита + + высокотемпературная моноклинная фаза → → ромбическая фаза арагонита”. При этом температура перехода в фазу арагонита снижается по

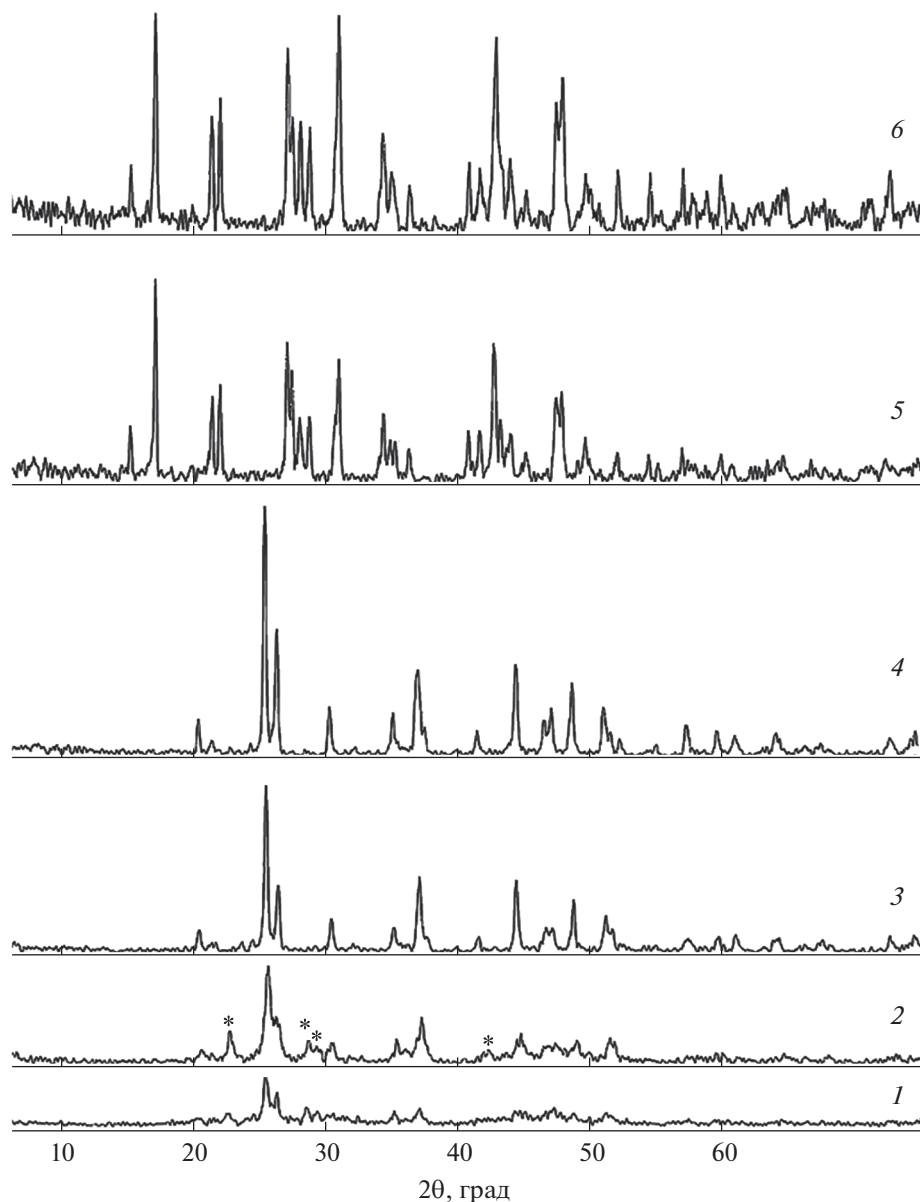


Рис. 1. Дифрактограммы соединений, полученных при разных температурах отжига прекурсоров: 1 – прекурсор, 450°C; 2 – ромбическая и моноклинная (*) фазы LaBO_3 , 550°C; 3 – ромбическая фаза LaBO_3 , 650°C; 4 – ромбическая фаза $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$, 750°C; 5 – моноклинная фаза $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$, 800°C; 6 – моноклинная фаза $\alpha\text{-La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$, 800°C.

сравнению с твердофазным синтезом с 800–1000 до 650–750°C [7, 11, 17, 18]. Такое понижение температуры синтеза объясняется, по-видимому, тем, что в экстракционно-пиролитическом методе прекурсор содержит органические компоненты, оставшиеся после упаривания органической фазы при температуре 50–60°C. Подобный эффект понижения температуры отжига при получении ортоборатов РЗЭ методом твердофазного синтеза описан в работах [14, 18, 24], где в прекурсоры вводили диметилформамид [14], этиленгликоль и лимонную кислоту [19], глицин, мочевины

и лимонную кислоту [24], которые выполняли роль топлива, ускоряющего реакцию.

При синтезе метабората $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ экстракционно-пиролитическим методом молярное соотношение $\text{La} : \text{V}$ в смешиваемых экстрактах составляло 1 : 4. Для метаборатов редкоземельных металлов(III) в зависимости от размера катионов Ln^{3+} и условий синтеза могут быть выделены три модификации: α -, β - и γ - $\text{Ln}(\text{VO}_2)_3$ [26]. Отжиг прекурсора в течение 2 ч при температуре 700°C приводит к появлению на дифрактограмме на фоне широких рефлексов отражений моноклинной фазы

$\text{La}(\text{VO}_2)_3$. Полный переход в кристаллическую моноклинную модификацию $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$ [10] (пр. гр. $C2/c$ (15), $a = 7.956$, $b = 8.161$, $c = 6.499$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.63^\circ$, $\gamma = 908^\circ$, $Z = 4$) заканчивается при температуре 800°C (рис. 1, кривая 5). Кристаллическая структура $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$ [10] построена из чередующейся последовательности тетраэдрических групп $[\text{VO}_4]^{5-}$, имеющих четыре общих угла с монодентатными тригональными группами $[\text{VO}_3]^{3-}$. Данные последовательности можно рассматривать как цепочки анионов $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$, выстроенные вдоль оси c . Между цепями в окружении десяти атомов кислорода расположены катионы La^{3+} , образуя искаженные четырехугольные антипризмы.

Дифрактограммы ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$) идентичны дифрактограмме ромбической модификации LaVO_3 . При этом сохраняется и характерная для ортобората LaVO_3 температурная последовательность смены фаз: при 550°C образуются ромбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при 750°C наблюдается полный переход в фазу арагонита (рис. 1, кривая 4). Несмотря на то, что ион La^{3+} в структуре арагонита LaVO_3 координирован девятью ионами кислорода [7, 11, 12], а EuVO_3 кристаллизуется в структуре ватерита и ион Eu^{3+} координирован восемью ионами кислорода [3, 6, 9, 18], структура арагонита при введении указанного иона остается неизменной. Никаких примесных пиков на дифрактограммах не наблюдается, это свидетельствует о том, что ион-активатор, имея близкий ионный радиус, не влияет на кристаллическую структуру образца и замещает ион La^{3+} в решетке LaVO_3 . Однако при увеличении в образцах содержания иона-активатора (10 мол. % и более) на дифрактограммах появляются дополнительные линии примесной фазы, которая может быть характерной для EuVO_3 фазой ватерита [6, 9, 18].

При введении в метаборат $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ добавок Eu^{3+} моноклинная модификация $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$ сохраняется. Образование моноклинной кристаллической фазы α -типа в соединениях $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ с ионом-активатором Eu^{3+} начинается при температуре 700°C , а заканчивается при 800°C , как и для метабората $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$ (рис. 1, кривая 6).

Результаты изучения ИК-спектров (табл. 1) ортоборатов и метаборатов редкоземельных элементов, полученных экстракционно-пиролитическим методом, согласуются с соответствующими данными рентгенофазового анализа. На рис. 2 для примера приведены ИК-спектры соединений $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\alpha\text{-La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$. В ИК-спектрах ромбической фазы арагонита LaVO_3 и LaVO_3 с ионом-активатором Eu^{3+} проявляются интен-

сивные полосы поглощения, характерные для колебаний планарных тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп при $1400\text{--}550\text{ см}^{-1}$ [18, 23, 24, 26]. В области $1250\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные широкие полосы асимметричных (ν_3) и деформационных (δ) колебаний связей В–О в $[\text{VO}_3]^{3-}$ -группах. Две слабые полосы поглощения при ~ 592 и $\sim 613\text{ см}^{-1}$ обусловлены внутрислосковыми (ν_4), а интенсивная полоса при $\sim 719\text{ см}^{-1}$ – внеплоскостными (ν_2) деформационными колебаниями связей В–О. Полоса при $\sim 941\text{ см}^{-1}$ (ν_1) относится к симметричным колебаниям связей В–О в $[\text{VO}_3]^{3-}$ -группах. При концентрации иона-активатора $\text{Eu}^{3+} \geq 10$ мол. % в ИК-спектре допированного ромбического LaVO_3 появляются слабые полосы в области $1130\text{--}950$ и $850\text{--}770\text{ см}^{-1}$. Появление в ИК-спектрах ромбического LaVO_3 новых полос свидетельствует о перестройке кристаллической структуры образца. Вероятно, при больших концентрациях иона Eu^{3+} помимо заместительного происходит интерстициальное легирование арагонита LaVO_3 с появлением характерной для EuVO_3 и TbVO_3 фазы ватерита [3, 6, 19, 27], что подтверждается и данными РФА образцов.

В ИК-спектре $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$, в том числе с добавками иона-активатора Eu^{3+} , появляются полосы поглощения колебаний тетраэдрических $[\text{VO}_4]^{5-}$ - и тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп (табл. 1, рис. 2), из которых построена кристаллическая структура моноклинной фазы метабората. Полосы поглощения при $1400\text{--}1150$ (ν_3), ~ 806 (ν_2) и $\sim 580\text{ см}^{-1}$ (ν_1) характерны для колебаний связей В–О тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп. Две широкие интенсивные полосы поглощения при ~ 964 и $\sim 895\text{ см}^{-1}$ обусловлены как симметричными колебаниями В–О (ν_1) тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп, так и деформационными колебаниями В–О (ν_2) тетраэдрических $[\text{VO}_4]^{5-}$ -групп [10, 19, 26, 28]. В области $1085\text{--}1045\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения симметричных колебаний В–О (ν_1) тетраэдрических $[\text{VO}_4]^{5-}$ -групп. К колебаниям, характерным для тетраэдрических $[\text{VO}_4]^{5-}$ -групп, относятся асимметричные колебания (ν_3) в области $675\text{--}610\text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания (ν_4) в области $580\text{--}500\text{ см}^{-1}$ [10, 19].

Люминесцентные характеристики полученных образцов ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К, которые регистрировали в идентичных условиях.

Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 615\text{ нм}$) полученных ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ схожи между собой.

Таблица 1. Важнейшие колебательные частоты в ИК-спектрах ортоборатов и метаборатов лантана, см⁻¹

LaBO ₃ La _{1-x} Eu _x BO ₃	La(BO ₂) ₃ La _{1-x} Eu _x (BO ₂) ₃	Отнесение
1462	1458	ν _{3as} (B–O) + δ(B–O) BO ₃ ⁻
1377	1375	
1296	1209	
1271	1171	
	1082	ν _{1s} (B–O) BO ₄ ⁻
	1047	
941	964	ν _{1s} (B–O) BO ₃ ⁻ + ν ₂ (B–O) BO ₄ ⁻
	894	
719	806	ν ₂ (B–O) BO ₃ ⁻ ν _{3as} (B–O) BO ₄ ⁻
	673	
613	619	+ ν ₄ (B–O) BO ₃ ⁻
592	581	+ ν _{1s} (B–O) BO ₃ ⁻ + ν ₄ (B–O) BO ₄ ⁻
	528	
	494	
462		

На рис. 3 для примера приведены спектры возбуждения люминесценции ортобората La_{1-x}Eu_xBO₃ при различном содержании Eu³⁺ (рис. 3а) и метабората La_{0.95}Eu_{0.05}(BO₂)₃ и разной температуре отжига прекурсоров (рис. 3б). В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции соединений наблюдается широкая интенсивная полоса переноса заряда при λ_{max} ≈ 270 нм в спектре как ортоборатов La_{1-x}Eu_xBO₃, так и метаборатов La_{1-x}Eu_x(BO₂)₃, указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия O²⁻ → Eu³⁺ [18, 27, 29]. В длинноволновой области спектра в интервале длин волн 310–420 нм присутствуют узкие полосы, относящиеся к f–f-переходам электронов иона Eu³⁺ с основного состояния ⁷F₀ на возбужденные уровни ⁵D₄, ⁵L₆, ⁵G_{4,5} [29]. При изменении концентрации иона Eu³⁺ в соединениях La_{1-x}Eu_xBO₃ и La_{1-x}Eu_x(BO₂)₃ и температуры отжига прекурсора значительно изменяется интенсивность полосы переноса заряда в спектрах (рис. 3). В спектре возбуждения люми-

несценции образцов состава La_{0.95}Eu_{0.05}BO₃ и La_{0.95}Eu_{0.05}(BO₂)₃ полоса переноса заряда имеет значительно большую интенсивность, чем в спектрах соединений с другим содержанием допирующего иона Eu³⁺. Интенсивность полосы переноса заряда в спектрах ортоборатов разного состава La_{1-x}Eu_xBO₃ достигает максимума при температуре отжига прекурсоров 750°C. При этом соотношение интенсивностей полосы при ~270 нм в коротковолновой части спектра к полосе при λ ~ 385 нм в длинноволновой части спектра возбуждения люминесценции La_{1-x}Eu_xBO₃ с одинаковой концентрацией иона Eu³⁺ при температуре отжига 850°C составляет 1 : 3, при 650°C – 1 : 5, при 750°C – 1 : 7. В спектрах возбуждения люминесценции метаборатов разного состава La_{x-1}Eu_x(BO₂)₃ интенсивности полос переноса заряда при температуре отжига 800 и 900°C примерно одинаковы, но при этом значительно больше интенсивности этой полосы в спектре соединения, полученного при 550°C.

Сопоставление спектров возбуждения люминесценции (λ_{em} = 615 нм) образцов La_{1-x}Eu_xBO₃ и La_{1-x}Eu_x(BO₂)₃, содержащих одинаковое количество иона-активатора, показывает, что положение полос резонансных линий в спектрах этих соединений совпадает (рис. 3). В то же время в спектрах соединений при изменении концентрации иона Eu³⁺ наблюдается небольшое смещение полосы переноса заряда λ_{max} ~ 270 нм в сторону больших длин волн (рис. 3а). Широкая интенсивная полоса переноса заряда λ_{max} ~ 270 нм появляется в спектре в результате электронного перехода между 2p-орбиталью O²⁻ и 4f-орбиталью Eu³⁺, энергия которого зависит от устойчивости полей окружающих ионов O²⁻ [18, 29]. Наблюдаемое наибольшее смещение полосы переноса заряда в спектре образцов состава La_{0.95}Eu_{0.05}BO₃ и La_{0.95}Eu_{0.05}(BO₂)₃ свидетельствует о том, что ионы O²⁻ становятся менее стабильными, и для отрыва электронов требуется меньшая энергия. Такое, по-видимому, возможно, если при замещении La³⁺ на Eu³⁺ в соединениях LaBO₃ или La(BO₂)₃ происходит некоторое искажение их структуры [3, 18]. К смещению полосы переноса заряда в сторону больших длин волн может приводить также уменьшение расстояния между ионами Eu³⁺–O²⁻ и, как следствие, уменьшение разницы между электроотрицательностью данных ионов [3, 18, 29, 30].

Выбор длины волны возбуждения люминесценции λ_{ex} = 270 нм осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции соединений. Спектры люминесценции образцов ортоборатов La_{1-x}Eu_xBO₃ и метаборатов La_{1-x}Eu_x(BO₂)₃ регистрируются в области 550–750 нм и состоят из се-

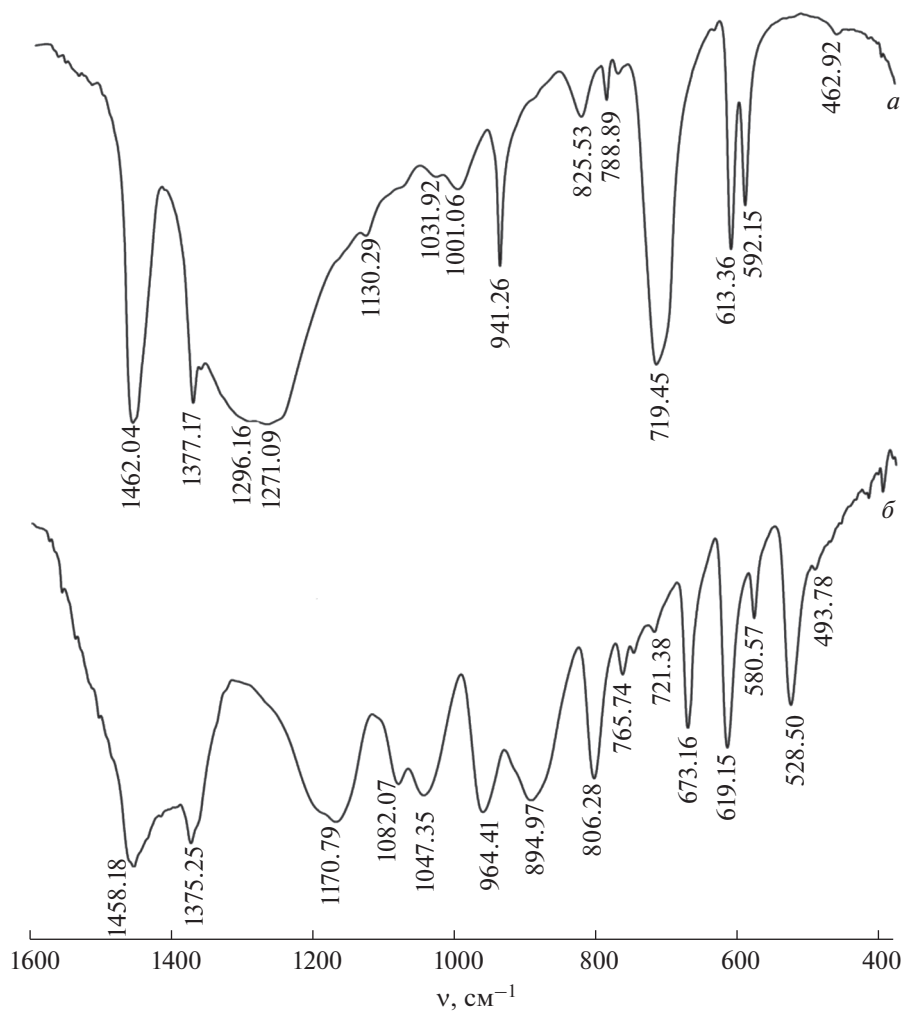


Рис. 2. ИК-спектры соединений $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ (а) и $\alpha\text{-La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$ (б).

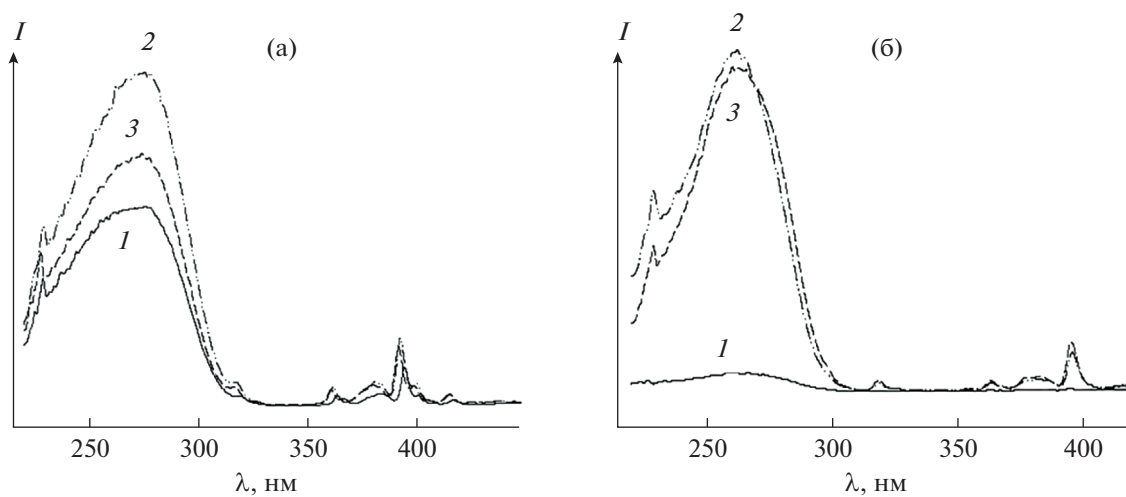


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции: а – образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, x : 1 – 0.025, 2 – 0.05, 3 – 0.075, полученных при 750°C ; б – образцов $\alpha\text{-La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$, полученных при различных температурах: 1 – 700°C ; 2 – 800°C ; 3 – 900°C ; $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$, 300 K .

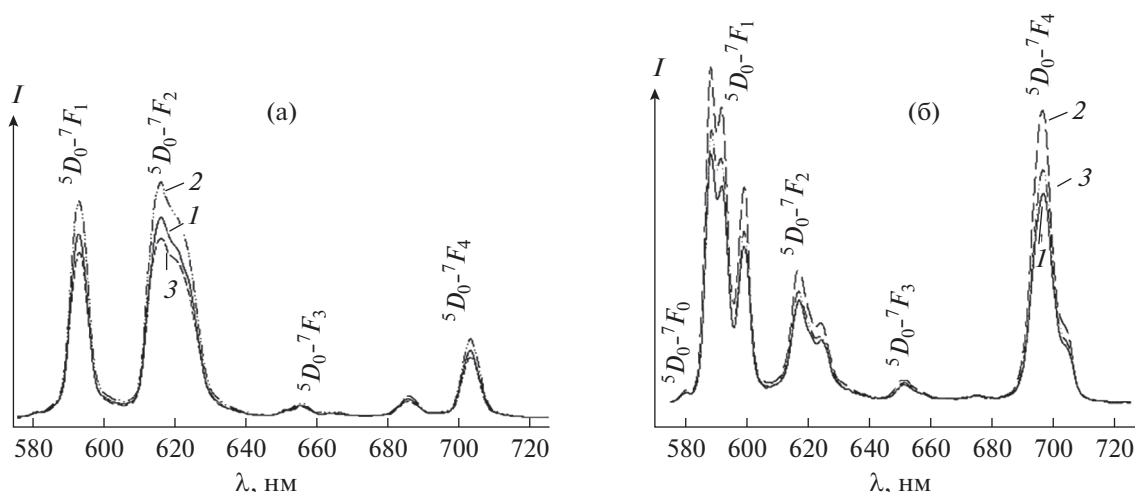


Рис. 4. Спектры люминесценции: а – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и б – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$, полученных при температурах 750 (а) и 800°С (б), x : 1 – 0.025, 2 – 0.05, 3 – 0.075; λ_{ex} = 270 нм; 300 К.

рии полос, соответствующих переходам между мультиплетами ${}^5D_0-{}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и характерных для иона Eu^{3+} [18, 29, 30] (рис. 4).

В спектре иона Eu^{3+} в соединениях с неорганическими и органическими лигандами в результате снятия $(2J + 1)$ -кратного вырождения проявляется определенное число полос переходов, зависящее от параметров кристаллического поля [29]. Единичная линия ${}^5D_0-{}^7F_0$ перехода в спектрах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$, а также наличие не более трех компонент ${}^5D_0-{}^7F_1$ перехода в спектрах люминесценции каждого из образцов соединений ряда $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ (одна полоса при 593 нм, рис. 4а) или ряда $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ (три полосы при 588, 592 и 599 нм, рис. 4б) указывают на однородность центра люминесценции в каждом из этих рядов соединений. Это свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$, а также в ряду метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ при увеличении концентрации иона-активатора Eu^{3+} , т.е. об индивидуальности полученных соединений, и соответствует данным РФА. Наибольшую интенсивность люминесценции, определенную путем интегрирования площади под полосами переходов ${}^5D_0-{}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) в спектрах образцов, показывают бораты лантана, содержащие 5 мол. % Eu^{3+} (рис. 5а). Дальнейшее увеличение концентрации Eu^{3+} приводит к снижению интенсивности люминесценции, что можно объяснить безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} – концентрационным тушением [9, 18, 29].

Спектры люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ (рис. 4а) значительно отличаются от спектров $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 4б), что и должно наблю-

даться при изменении кристаллической структуры [3, 29]. В спектрах наблюдаются изменения в перераспределении интенсивности по характерным для иона Eu^{3+} ${}^5D_0-{}^7F_j$ переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, а также различия в тонкой структуре расщепления полос ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходов. В отличие от $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$, в спектрах образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ имеется слабая полоса ${}^5D_0-{}^7F_0$ перехода ($\lambda = 579$ нм). Основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ приходится на ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходы. При этом доминирующими являются полосы, соответствующие электродипольному ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу ($\lambda = 618$ нм) (рис. 4а), а полоса магнитно-дипольного ${}^5D_0-{}^7F_1$ перехода ($\lambda = 593$ нм) в спектре имеет чуть меньшую интенсивность, в то время как в спектрах люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 4б) основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} приходится на ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходы. При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитно-дипольному ${}^5D_0-{}^7F_1$ переходу ($\lambda \sim 588$ нм), интенсивность полосы ${}^5D_0-{}^7F_4$ перехода немного меньше. Отношение интенсивностей полос ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходов позволяет оценить степень искажения локального окружения ионов Eu^{3+} . В случае высокой centrosymmetry окружения иона Eu^{3+} полоса магнитно-дипольного ${}^5D_0-{}^7F_1$ перехода в спектре люминесценции является более интенсивной, а при низкой симметрии наибольшая интенсивность приходится на полосу электродипольного ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода [9, 29].

Следует отметить, что для каждого из образцов ряда арагонита $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ или ряда моноклин-

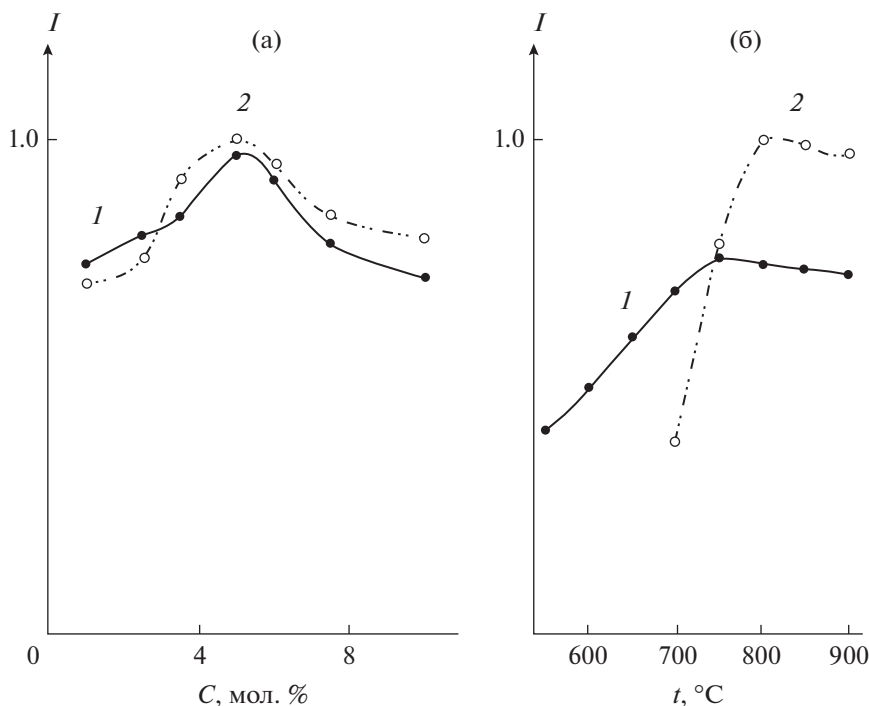


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции соединений: а — от концентрации иона Eu^{3+} : 1 — $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, 2 — $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$; б — от температуры отжига прекурсоров: 1 — $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$, 2 — $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$; $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм; 300 К.

ной модификации $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ в интервале температур пиролиза от 650 до 900°C фазовый состав, по данным порошковой рентгенографии, остается неизменным. Постепенное повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции боратов (рис. 5б) как в ряду $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, так и в ряду $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$, что связано, согласно данным [18, 31], с увеличением кристалличности образцов. Для синтеза люминофоров ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ экстракционно-пиролитическим методом оптимальными температурами можно считать 750 и 800°C соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения экстракционно-пиролитическим методом при низкотемпературном пиролизе прекурсоров ромбической модификации арагонита LaVO_3 и моноклинной модификации метабората $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$. Синтезированы $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ разного состава ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$).

Для LaVO_3 наблюдается последовательность перехода структурных фаз ромбическая фаза арагонита + высокотемпературная моноклинная фаза \rightarrow ромбическая фаза арагонита. При этом температура перехода в фазу арагонита снижается по

сравнению с твердофазным синтезом с 800–1000 до 650–750°C. Для $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$ полный переход в кристаллическую моноклинную фазу в экстракционно-пиролитическом методе также заканчивается при более низкой температуре (800°C) по сравнению с твердофазным синтезом. В ИК-спектрах ромбической фазы арагонита проявляются полосы поглощения колебаний тригональных групп $[\text{VO}_3]^{3-}$, а в ИК-спектрах моноклинной фазы метабората присутствуют дополнительные полосы поглощения колебаний тетраэдрических групп $[\text{VO}_4]^{5-}$.

Ортобораты $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и метабораты $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ обладают люминесценцией красного цвета в области 550–700 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 618$ и ~ 593 нм соответственно. Характер спектров люминесценции в рядах ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ или метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ при увеличении концентрации иона Eu^{3+} не меняется. В спектрах люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ наибольшая доля энергии излучения приходится на электродипольный $^5D_0\text{-}^7F_2$ переход, а в спектрах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ — на магнитно-дипольный $^5D_0\text{-}^7F_1$ переход. Максимальная интенсивность свечения наблюдается в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ (при концентрации иона Eu^{3+} 5 мол. %), полученных за 2 ч отжига при температуре пиролиза 750 и 800°C соответственно. Экстракционно-пиролитическим методом

тический метод с учетом параметров синтеза и допирования является эффективным для получения как ортоборатов, так и метаборатов лантана, активированных другими металлами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beihoucif R., Velazquez M., Platevin O. et al.* // Opt. Mater. 2017. V. 73. P. 658. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.026>
2. *O'Connell K., Hanson M., O'Shea H. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2015. № 430. P. 1.
3. *Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П. и др.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 8. С. 1558. [*Shmurak S.Z., Kedrov V.V., Kiselev A.P. et al.* // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 8. P. 1588. <https://doi.org/10.1134/S1063783415080326>]
4. *Jia Z., Xia Y., Shao X. et al.* // Ind. Lubr. Tribol. 2014. V. 66. P. 1.
5. *Фёдоров П.П.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 5. С. 713. [*Fedorov P.P.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 5. P. 679. <https://doi.org/10.1134/S0022476619050019> https://doi.org/10.26902/JSC_id40256]
6. *Sohn Y.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2467.
7. *Wei H.W., Shao L.M., Jiao H. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.011>
8. *Pytalev D.S., Cauran D., Majerus O. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 641. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.244>
9. *Halefoglu Y.Z.* // Appl. Radiat. Isot. 2019. V. 148. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011>
10. *Sari S., Senberber F.T., Yildirim M. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 200. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.056>
11. *Nayar R., Tamboli S., Sahu A.K. et al.* // J. Fluoresc. 2017. V. 27. P. 251. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-1952-7>
12. *Omanwar S.K., Sawala. N.S.* // Appl. Phys. A. 2017. P. 123. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1268-8>
13. *Chen X., Wang F., Zhang W.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 3098. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00589-y>
14. *Liu R., Xu H., Chen X. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 86. P. 360.
15. *Kruopyte A., Kruopyte A., Giraitis R. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 520.
16. *Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al.* // J. Mater. Chem. 2020. V. 8. № 1. P. 247. <https://doi.org/10.1039/c9tc05311e>
17. *Fuchs B., Huppertz H.* // Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 2019. V. 74. № 9. P. 685.
18. *Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S.* // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 6. P. 1297. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.001>
19. *Velchuri R., Kumar B.V., Devi V.R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 1219. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.006>
20. *Ткаченко Е.А., Фёдоров П.П., Кузнецов С.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 5. С. 754.
21. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Устинов А.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 146. [*Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020219> <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020211>]
22. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 10. С. 576. [*Khol'kin A.I., Patrusheva T.N.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 5. P. 785.]
23. *Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В.* Пат. RU № 2651028. Оpubл. 18.04.2018 // Бюл. изобр. 2017. № 11.
24. *Badan C., Esenturk O., Yilmaz A.* // Solid State Sci. 2012. V. 14. № 11–12. P. 1710. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.07.026>
25. *Шмытько И.М., Кирякин И.Н., Струкова Г.К.* // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 7. С. 1369. [*Shmyt'ko I.M., Kiryakin I.N., Strukova G.K.* // Physics of the Solid State. 2013. V. 55. № 7. P. 1468. <https://doi.org/10.1134/S1063783413070305>]
26. *Heymann G., Soltner T., Huppertz H.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 7. P. 827. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.03.002>
27. *Abaci O.G.H., Metc E., Esenturk O. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109487>
28. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A – Theory and Applications in Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, 2009.
29. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag., 1994. 233 p.
30. *Zhang J., Yang M., Jin H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 2. P. 247.
31. *Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 214. [*Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 214.]