

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65+541.45+621.793+541.16

### ПОЛУЧЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА. СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ ЕВРОПИЯ И ТАНТАЛА/ $ZrO_2 + TiO_2/Ti$

© 2022 г. Н. И. Стеблевская<sup>а</sup> \*, М. В. Белобелецкая<sup>а</sup>, Т. П. Яровая<sup>а</sup>, П. М. Недозоров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 14.07.2021 г.

Принята к публикации 14.08.2021 г.

Комбинированием методов плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического синтеза на титане сформированы люминесцирующие композиционные покрытия на основе смешанных оксидов европия и тантала. Приведены данные по строению и составу поверхности покрытий. Увеличение числа операций нанесения модифицирующей органической пасты до трех позволяет получить на поверхности базового оксидного покрытия слой новой фазы. Уже при температуре отжига 600°C и времени пиролиза 1 ч покрытия проявляют люминесценцию красного цвета с максимумом при ~618 нм. По данным рентгенофазового анализа, люминесцентные свойства покрытий обусловлены присутствием в их составе как оксидов, так и политанталатов европия. По спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К оценены люминесцентные характеристики полученных сложнооксидных покрытий. Повышение температуры отжига прекурсоров до 900°C приводит к увеличению интенсивности люминесценции покрытий.

**Ключевые слова:** оксиды и политанталаты европия, покрытия, люминесценция, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, пиролиз экстрактов

DOI: 10.31857/S0044457X22040183

#### ВВЕДЕНИЕ

Сложнооксидные соединения редкоземельных элементов применяются с целью улучшения магнитных, оптических и электрических свойств материалов для использования в авиационной, полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике, медицине, сенсорике, энергетике, цифровой микроэлектронике [1–13]. Разработано большое количество методов получения покрытий разнообразного функционального назначения. Выбор метода синтеза зачастую является определяющим в получении конкретного функционального материала. Так, плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) применяется для получения защитных, коррозионно-стойких, каталитических и других покрытий [14, 15]. Анодное или переменного-тока анодно-катодное электрохимическое окисление поверхности металлов и сплавов действием искровых и дуговых электрических разрядов в прианодной области позволяет получать пористые оксидные слои толщиной от нескольких до десятков мкм с включением соединений на основе компонентов электролита [14, 15]. Метод ПЭО позволяет формировать на поверхности металлов многокомпо-

нентные оксидные слои, повышающие адгезию к металлам последующих модифицирующих слоев.

Другой метод — экстракционно-пиролитический (ЭП) — успешно применяется для получения покрытий в магнитных и сегнетоэлектрических, сенсорных и электрохромных устройствах [16], высокотемпературных защитных покрытий на карбидокремниевом волокне и каталитически активных покрытий на различных подложках [17–19]. По сравнению с другими методами ЭП-метод позволяет снизить длительность и температуру синтеза и тем самым оптимизировать получение функциональных композитов. Именно при нанесении слоев заданного химического состава на поверхности подложек различной природы наиболее полно проявляются преимущества данного метода [16–19].

В последнее время показано, что совместное применение ПЭО- и ЭП-методов открывает новые возможности для успешного формирования многослойных композитов металл/ПЭО-покрытие/ЭП-слой или металл/ЭП-слой/ПЭО-покрытие с внешней частью нужного химического состава и тем самым с модифицированными функциональными свойствами: магнитными, люминесцентными и биомедицинскими [20–24]. В частности, в ра-

боте [24] показана возможность получения оксидных покрытий сложного химического состава, обладающих различными физико-химическими свойствами, комбинированным (ПЭО + ЭП)-методом при изменении параметров ПЭО- и ЭП-процессов на нержавеющей стали, сплаве никеля (невентильные металлы) и титане (вентильный металл). Следует учесть, что формирование покрытий непосредственно ПЭО-методом на неувентильных металлах представляет определенные трудности и требует значительных энергозатрат или предварительного нанесения дополнительного слоя [15]. При установлении в результате систематических исследований взаимосвязи между условиями получения (природа электролита, типы подложек, состав органического прекурсора, температура пиролиза и др.) и составом, строением, свойствами ПЭО- и ЭП-слоев при комбинировании методов можно направленно менять строение, элементный и фазовый состав многослойных покрытий как на вентильных (алюминий, титан, магний и их сплавы), так и на неувентильных (железо, сталь, чугун, никель, свинец, цинк, медь) металлах. Между тем уже сейчас комбинированный (ПЭО + ЭП)-метод может найти применение для нетрадиционного получения практически значимых многофазных функциональных слоев на металлах. Дальнейшие исследования по получению комбинированным (ПЭО + ЭП)-методом покрытий сложного химического состава важны как для получения знаний о методе и лежащих в его основе процессах и закономерностях, так и для создания новых композитов. Проводить такие исследования лучше всего на достаточно хорошо адаптированном в методе ПЭО титане или титановых сплавах при получении защитных, каталитических и биомедицинских покрытий [14, 15]. В частности, пластины из титана ультрадисперсной структуры, применяемого для имплантации в стоматологической и хирургической практике, широко используются для получения биомедицинских ПЭО-покрытий [15, 20, 21] с целью улучшения биосовместимости. Покрытия на титане с оксидами циркония, в частности  $ZrO_2 + TiO_2$ , плотные, плохо смачиваются водой и, как следствие, могут обладать повышенными защитными, механическими, термостабильными, светоотражающими свойствами, перспективны как носители фотокаталитически активных соединений [15, 20, 22].

Цель настоящей работы — формирование на титановой подложке люминесцирующих покрытий из сложных оксидов европия и тантала комбинированным методом плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического синтеза, исследование их строения и свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения покрытий использовали плоские образцы технического титана ВТ1-0 (99.2–99.7% Ti) размерами  $3.5 \times 0.5 \times 0.1$  см. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот  $HNO_3 : HF = 3 : 1$  (по объему) при  $70^\circ C$ , промывание дистиллированной водой и сушку при  $70^\circ C$  на воздухе.

Анодные оксидные покрытия на титановой основе формировали в гальваностатическом режиме при плотности постоянного тока  $0.05 \text{ A/cm}^2$ . Для формирования ПЭО-покрытий применяли водный электролит, содержащий  $17.4 \text{ г/л } Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Плазменно-электрохимическую обработку образцов выполняли в ванне из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Время процесса — 10 мин. Противоелектрод — корпус ванны. Источник тока — управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Раствор электролита перемешивали при помощи магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО-процесса не превышала  $30^\circ C$ . Выбор композиций состава  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$  для последующего нанесения ЭП-слоев обусловлен сдвинутым в гидрофобную область гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности, что предполагает хорошую смачиваемость при нанесении органической пасты. Электролиты с сульфатом циркония  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  простые, однокомпонентные, они удобны в работе и приемлемы экологически.

Экстракционно-пиролитический метод нанесения покрытий из сложных оксидов европия и тантала на сформированных методом ПЭО подложках осуществляли по следующей схеме: экстракция европия или тантала из водного раствора с получением насыщенных по европию и танталу органических фаз, смешивание насыщенных органических фаз, отгонка растворителя для получения пасты, нанесение пасты на подложку с последующей сушкой, термическое разложение полученного прекурсора с получением покрытия.

Для получения насыщенных экстрактов европия(III) в качестве водной фазы использовали хлоридные растворы, содержащие  $6.6 \times 10^{-3}$  моль/л европия(III), приготовленные растворением точной навески  $EuCl_3 \cdot H_2O$  марки “х. ч.” в дистиллированной воде. Экстракцию проводили смешанным раствором хлорида триалкилбензилламмония (ТАБАХ) и ацетилацетона (АА) в бензоле, взятыми в соотношении ТАБАХ : АА = 1 : 10 или бензольным раствором АА из водного хлоридного раствора европия в присутствии 1,10-фенантролина (ФЕН) в соотношении  $Eu : ФЕН : АА = 1 : 2 : 10$ . Во всех случаях для получения необходимого значения pH (7.0–7.5) водной фазы ис-

пользовали водный раствор аммиака. Водные растворы контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Концентрацию европия в водных растворах до и после экстракции контролировали атомно-абсорбционным и рентгенорадиометрическим методами. Концентрация европия(III) в насыщенной органической фазе составляла  $6.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

Для получения насыщенных экстрактов тантала использовали 0.0027 М водный раствор тантала, приготовленный сплавлением танталовой кислоты и  $K_2S_2O_7$  с последующим выщелачиванием оксалатом аммония. В качестве экстрагента использовали бензольный раствор 0.04 моль/л триалкилбензиламмонийсульфата, полученного обработкой ТАБАХ 0.1 М серной кислотой. Концентрацию тантала в водных растворах до и после экстракции контролировали рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре с полным внешним отражением TXRF-8030C (FEI Company, Германия). Концентрация тантала в насыщенной органической фазе составляла 0.011 моль/л.

Для получения покрытий из политанталатов европия насыщенные экстракты металлов предварительно смешивали в пропорции  $Eu : Ta = 1 : 7$ , отгоняли растворитель при 50–60°C, а затем наносили маслообразный прекурсор на подготовленную методом плазменно-электролитического оксидирования титановую подложку, многократно чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре 50–70°C и прокаливании образцов при температуре 600°C в течение 1 ч.

Фазовый состав исходных и модифицированных покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Германия, Bruker) с вращением образца в  $CuK_\alpha$ -излучении. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2. Толщину слоев определяли вихретоковым толщиномером BT-201 (Россия). Толщину и шероховатость покрытий измеряли дополнительно также с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT 3100 (разрешение 0.01 мкм, увеличение от  $\times 120$  до  $\times 14400$ ) (Япония). Элементный состав аналогичных образцов покрытий определяли на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 (Япония) (глубина анализа до  $\sim 5$  мкм) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Усредненный элементный состав соответствовал среднему значению результатов сканирования пяти участков поверхности размерами  $300 \times 300$  мкм каждый. Снимки поверхности образцов покрытий получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301: спек-

тральный диапазон измерений (нм)  $\sim 220.0$ –750.0 (до 900 нм опционально), спектральная ширина щели (нм) 1.5, 3, 5, 10, 15 и 20, погрешность установки длины волны  $\pm 1.5$  нм, источник излучения — ксеноновая лампа 150 Вт; управление в операционной системе Windows.

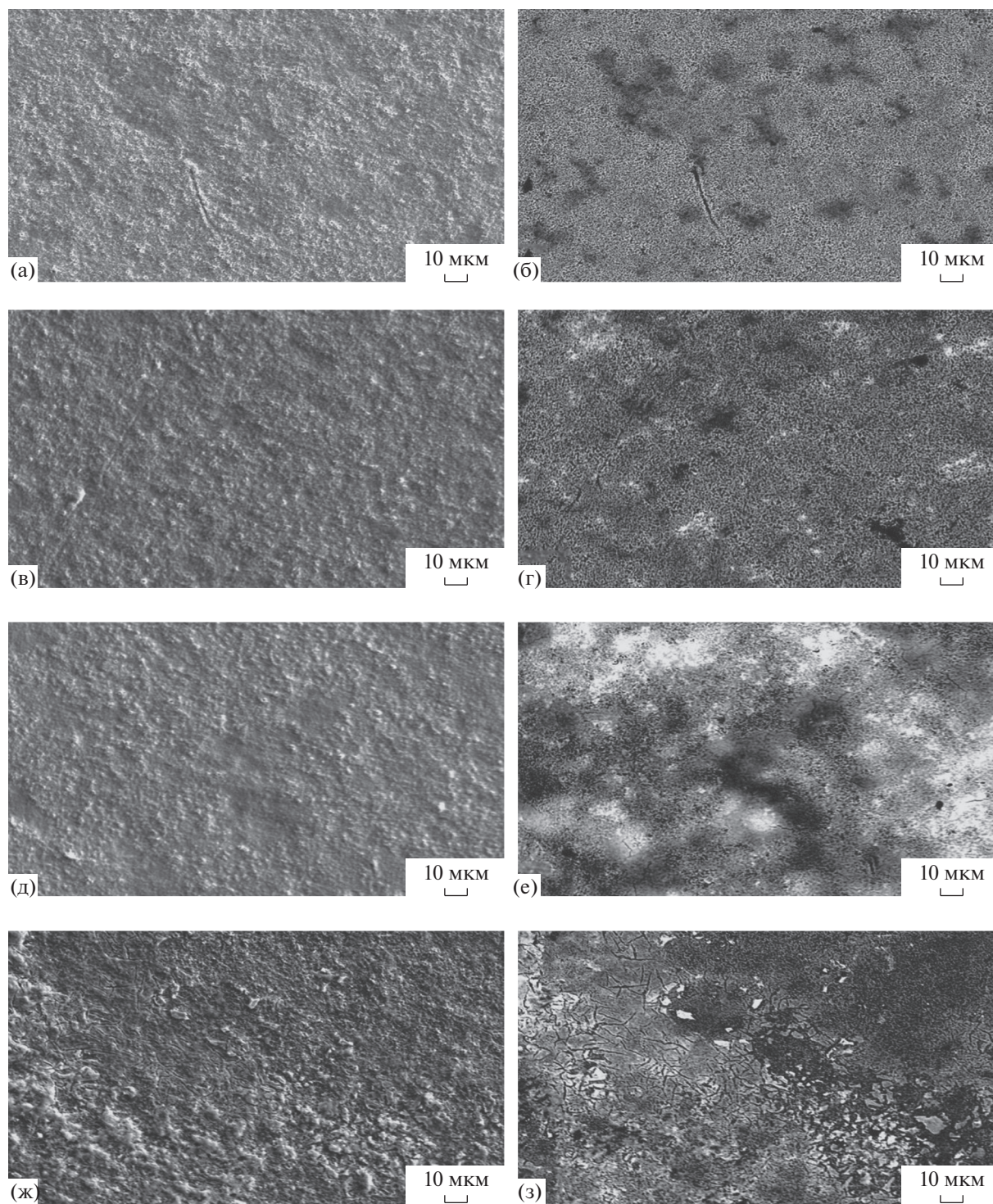
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами [25] экстракционно-пиролитическим методом из насыщенных экстрактов, используемых и в настоящей работе, были получены при соответствующих отношениях в исходных смешиваемых экстрактах европия и тантала индивидуальные политанталаты европия разного состава:  $EuTa_3O_9$ ,  $EuTa_5O_{14}$  и  $EuTa_7O_{19}$ . Сложнооксидные люминофоры показывают люминесценцию в красной области с максимумом излучения в полосе перехода  $^5D_0$ – $^7F_2$  иона  $Eu^{3+} \sim 620$  нм. При этом интенсивность данной полосы в спектре люминесценции  $EuTa_7O_{19}$ , полученного при соотношении в органическом прекурсоре  $Eu : Ta = 1 : 7$ , значительно больше, чем у других политанталатов.

Поверхности покрытий на титане, полученных в базовом электролите — водном растворе  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , и после однократного или трехкратного нанесения экстракта с последующими отжигами, как видно из ЭСМ-фотографий (рис. 1), отличаются друг от друга. Модифицирование подложки с базовым покрытием (рис. 1а, 1б) приводит сначала к образованию на поверхности отдельных участков (однократное нанесение, рис. 1в, 1г), а затем к заполнению новой фазой более обширных площадей поверхности (трехкратное нанесение, рис. 1д, 1е). Следует отметить, что повторение операций нанесения приводит как к образованию новых, так и к росту площади ранее образовавшихся участков. Повидимому, на поверхности ПЭО-покрытия исследуемого состава имеются участки, как хорошо смачиваемые экстрактом, так и плохо с ним взаимодействующие, что приводит к образованию слоя, состоящего из отдельных образований.

Увеличение числа нанесений модифицирующего экстракта позволяет, как показано и ранее [20, 21, 24], сформировать на поверхности базового оксидного покрытия сплошной слой новой фазы. Усредненный по поверхности (средние величины для пяти произвольно выбранных на поверхности площадок  $300 \times 300$  мкм и на глубину покрытий до 2–5 мкм) элементный состав внешнего слоя базового и модифицированных покрытий, определенный методом рентгеноспектрального микрозондового анализа, приведен в табл. 1.

После обработки титановой подложки методом плазменно-электролитического оксидирования в составе базового покрытия, по данным рентгенофазового анализа (рис. 2), присутствуют



**Рис. 1.** ЭСМ-фотографии поверхности базового покрытия (а, б) после однократного (в, г) и трехкратного (д, е, ж, з) нанесения экстракта и отжига при 600 (а, б, в, г) и 900°C (ж, з) в течение 1 ч. Амплитудное (а, в, д, ж) и фазовое (б, г, е, з) представления.

фазы  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Толщина формируемого покрытия составляет ~12–13 мкм, а шероховатость — 0.25 мкм. Оксид циркония  $\text{ZrO}_2$  присутствует в тетрагональной модификации, а оксид титана

$\text{TiO}_2$  — в модификациях рутила и анатаза. Следует отметить, что в условиях проведения ПЭО-процесса, используемых в данной работе, на поверхности базовой титановой подложки образуется

тетрагональная модификация  $ZrO_2$ . В то же время известно [24], что увеличение плотности тока или длительности процесса приводит к образованию покрытия из моноклинной модификации  $ZrO_2$  или же этих двух модификаций, а в некоторых случаях и кубической модификации  $ZrO_2$ .

После однократного нанесения пасты экстракта и отжига в течение 1 ч при  $600^\circ C$  в покрытии присутствуют те же фазы, а также фаза оксида европия  $Eu_2O_3$  ( $EuO \cdot Eu_2O_3$ ) и сульфида титана  $Ti_3S_4$ . По-видимому, происходит частичное восстановление европия(III) при отжиге органической составляющей пасты-экстракта, как это имело место в работе [26] при экстракционно-пиролитическом синтезе фосфатов европия(II, III). Образование фазы сульфида титана происходит, скорее всего, также во время отжига при  $600^\circ C$  в присутствии органической пасты-прекурсора в результате взаимодействия титана с серой, появившейся в базовом ПЭО-покрытии после плазменно-электролитического оксидирования титановой подложки в электролите — водном растворе сульфата циркония (табл. 1). Наличие фазы с танталом после однократного нанесения пасты экстракта на базовое ПЭО-покрытие не установлено. Между тем, согласно данным рентгено-спектрального микрозондового анализа, комбинированные покрытия на поверхностной части глубиной до 5 мкм содержат тантал (табл. 1). Поскольку на участках модифицированной поверхности определяются элементы базового покрытия, например титан, а глубина анализа в зависимости от природы анализируемого материала составляет от 2 до 5 мкм, средняя толщина нанесенного модифицирующего слоя  $< 2-5$  мкм.

После трехкратного нанесения экстракта и отжига как при  $600^\circ C$ , так и при  $900^\circ C$  в составе комбинированного покрытия, по данным рентгенофазового анализа (рис. 2), содержатся фазы оксида титана — рутил и анатаз,  $ZrTiO_4$  и фазы оксидов тантала ( $Ta_2O_5$ ) и европия ( $Eu_2O_3$ ). На дифрактограмме появляются также дополнительные рефлексы, указывающие на присутствие в покрытии дополнительной фазы, а именно политантала  $EuTa_7O_{19}$ .

При этом содержание тантала и европия ожидаемо повышается при увеличении циклов нанесения пасты экстракта и последующего отжига. Содержание же элементов базового слоя, в частности титана, уменьшается, что указывает (с учетом глубины микрозондового анализа) на рост толщины модифицирующего слоя (общая толщина покрытий  $\sim 15$  мкм). Очевидно, что толщиной дополнительных слоев в ЭП-методе получения или модификации покрытий можно управлять, повторяя циклы нанесения пасты—отжиг.

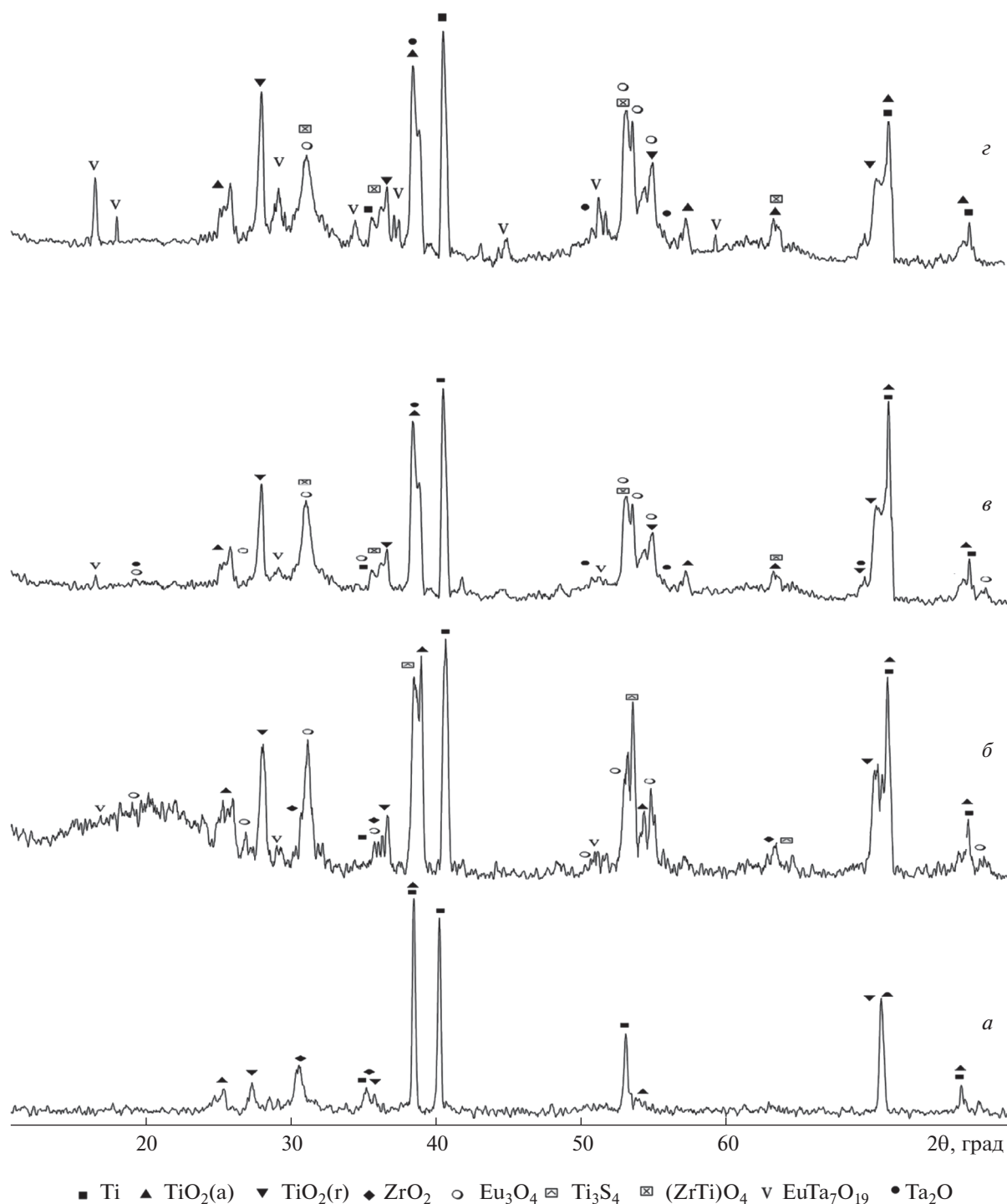
Данные исследования люминесцентных свойств модифицированных образцов, получен-

**Таблица 1.** Усредненный элементный состав внешнего слоя покрытий, полученных при температурах отжига  $600$  и  $900^\circ C$  (\*) в течение 1 ч по данным рентгено-спектрального микрозондового анализа

| Покрытие                    | Элементный состав, ат. % |     |      |      |     |     |
|-----------------------------|--------------------------|-----|------|------|-----|-----|
|                             | O                        | S   | Ti   | Zr   | Eu  | Ta  |
| Базовое                     | 32.1                     | —   | 31.7 | 33.7 | —   | —   |
| Базовое +<br>+ 1 нанесение  | 64.5                     | 0.7 | 15.3 | 16.2 | 1.2 | 1.6 |
| Базовое +<br>+ 3 нанесения  | 68.5                     | 0.6 | 13.8 | 7.7  | 1.9 | 7.2 |
| Базовое* +<br>+ 3 нанесения | 68.6                     | 0.6 | 13.1 | 7.6  | 2.1 | 7.7 |

ных сочетанием методов ПЭО и ЭП, подтверждают выводы о наличии в составе покрытий сложнооксидных соединений европия и тантала. Как и полученные ранее экстракционно-пиролитическим методом дисперсные порошки политантала [25], сформированные на поверхности  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ , покрытия показывают люминесценцию красного цвета. Люминесцентные характеристики полученных образцов покрытия на подложке  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$  оценивали по спектрам возбуждения люминесценции с длиной волны  $\lambda_{em} = 615$  нм и люминесценции с длиной волны  $\lambda_{ex} = 395$  нм. На рис. 3 приведены спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) полученного композита и исходной подложки  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ . В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции покрытия из политантала европия на подложке  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$  (рис. 3а, кривая 2), в отличие от исходной подложки  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$  (рис. 3а, кривая 1), наблюдаются интенсивные полосы ( $\lambda_{max} = 380$  и  $395$  нм), указывающие на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион  $Eu^{3+}$ , а также полосы, соответствующие внутриконтинуальным  $f-f$  переходам иона  $Eu^{3+}$  [27, 28]. Для сравнительного анализа люминесцентных характеристик сформированных покрытий на рис. 4 приведены спектры люминесценции полученных ЭП-методом порошков политантала  $EuTa_7O_{19}$  [25] и оксида европия  $Eu_2O_3$ . Необходимо подчеркнуть, что спектры люминесценции покрытий и кристаллических образцов регистрировали в идентичных условиях: длина волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 395$  нм, спектральная ширина щели 5 нм.

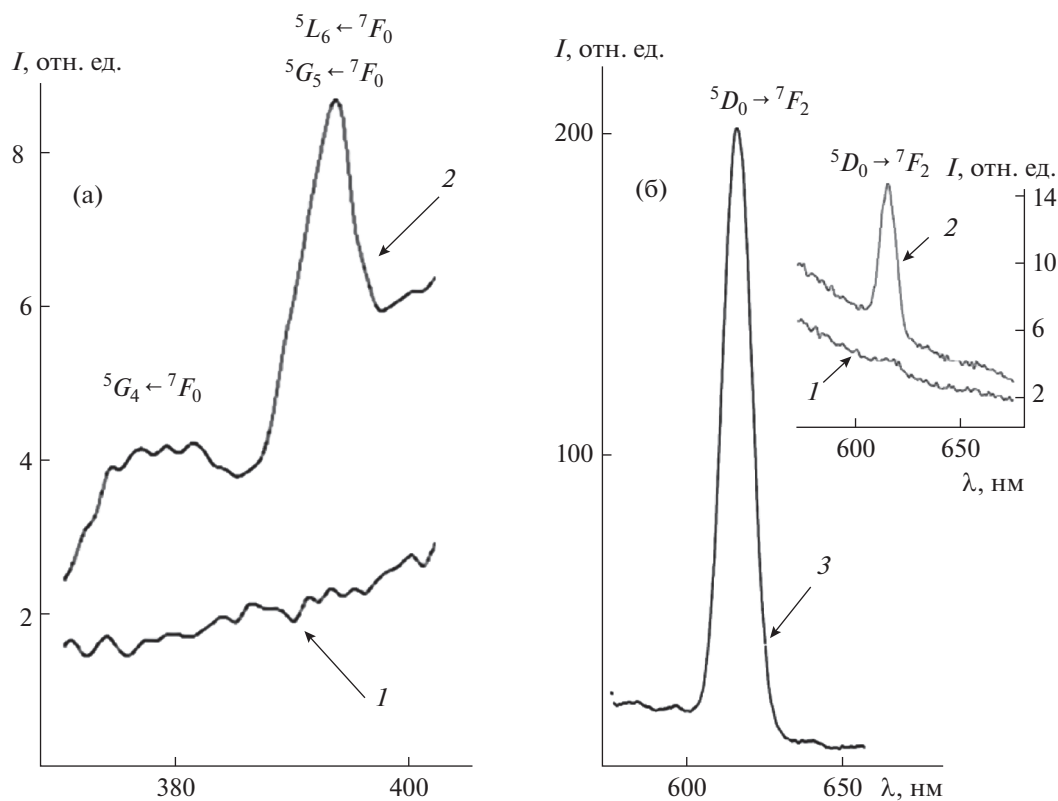
Базовая оксидная подложка  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ , полученная после обработки методом ПЭО, не показывает люминесценции (рис. 3б, кривая 1). В спектрах люминесценции полученных при разных температурах отжига покрытий из сложнооксидных соединений европия и тантала на под-



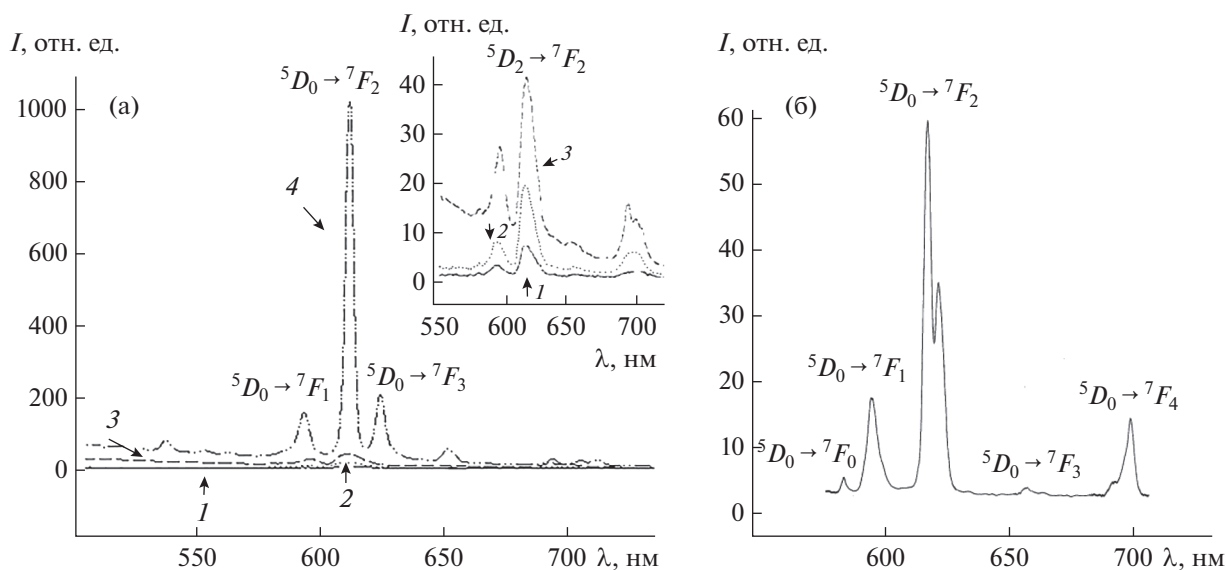
**Рис. 2.** Дифрактограммы базового ПЭО-покрытия (*а*) и ПЭО-покрытия, модифицированного ЭП-методом, при однократном (*б*) и трехкратном (*в, г*) нанесении экстракта и температуре отжига 600°C (*б, в*) и 900°C (*г*) в течение 1 ч.

ложке  $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$  (рис. 3б) присутствует характерная для иона  $\text{Eu}^{3+}$  полоса свечения с максимумом при ~618 нм, соответствующая электродипольному  $^5D_0 - ^7F_2$  переходу [27, 28]. Как видно из рис. 3б и рис. 4, основная доля энергии

излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  приходится именно на этот  $^5D_0 - ^7F_2$  переход, который доминирует как в спектрах люминесценции полученных сложнооксидных покрытий, так и в спектрах кристаллических образцов политанталата  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  (рис. 4а [25]) и



**Рис. 3.** Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм) (а) и люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм) при 300 К (б). 1 – базовая подложка после ПЭО; 2, 3 – базовая подложка после ПЭО с модифицирующим покрытием (2 – при температуре отжига 600°C; 3 – при температуре отжига 900°C).



**Рис. 4.** Спектры люминесценции  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  (а), полученного при температуре пиролиза: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900°C [25], и  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (б);  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм, 300 К.

оксида  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (рис. 46). В соответствии с данными порошковой рентгенографии (рис. 2) в состав (ПЭО + ЭП)-покрытий, полученных при 600 и 900°C, входят указанные люминесцирующие соединения европия. Сравнивая соотношение интенсивностей полос  $^5D_0-^7F_2$  и  $^5D_0-^7F_1$  переходов в спектрах люминесценции кристаллических образцов  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  и  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (рис. 4), можно объяснить проявление только одной полосы  $^5D_0-^7F_2$  перехода в спектре люминесценции сложнооксидных покрытий. Как видно на рис. 4, в идентичных условиях регистрации спектров люминесценции интенсивность полосы  $^5D_0-^7F_2$  перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$  в области ~618 нм намного больше интенсивности других полос. Причем положение указанной интенсивной полосы в сравниваемых спектрах люминесценции сложнооксидных покрытий и кристаллического политанталата  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , как и самой интенсивной линии  $^5D_0-^7F_2$  перехода в спектре оксида  $\text{Eu}_3\text{O}_4$ , остается неизменным. В то же время интенсивность данной полосы в спектрах люминесценции сравниваемых образцов значительно отличается, что позволяет сделать некоторые выводы о составе полученных сложнооксидных покрытий.

Ранее установлено, что интенсивность люминесценции образца политанталата  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , полученного ЭП-методом при температуре пиролиза 900°C, значительно выше (рис. 4, кривая 4), чем образцов, полученных при более низких температурах, это может быть связано с образованием при более низких температурах соединений с частицами минимального размера [17, 25]. Интенсивность полосы перехода  $^5D_0-^7F_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  при ~618 нм в спектре люминесценции образца сложнооксидного покрытия, полученного при повышении температуры пиролиза от 600°C (рис. 3б, вставка, кривая 2) до 900°C, также значительно возрастает (рис. 3б, кривая 3). Учитывая этот факт, а также соотношение относительных интенсивностей полосы  $^5D_0-^7F_2$  перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах кристаллических  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  и  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (рис. 3), можно предположить, что основной вклад в люминесценцию сложнооксидных покрытий, полученных (ПЭО + ЭП)-методом, вносит  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , а рост интенсивности доминирующей в спектрах полосы обусловлен ростом включений в покрытия политанталата  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ . Предположение о преимущественном вкладе в люминесценцию сложнооксидных (ПЭО + ЭП)-покрытий политанталата  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  подтверждается также отсутствием в спектре люминесценции образцов покрытий, в том числе полученных при 900°C, полосы  $^5D_0-^7F_2$  перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$  при ~625 нм, проявляющейся в спектре люминесценции оксида  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (рис. 46). В противном случае при наличии в покрытии преимущественно фазы

$\text{Eu}_3\text{O}_4$  в спектре люминесценции проявились бы обе полосы (при 618 и 625 нм)  $^5D_0-^7F_2$  перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

Сравнительный анализ спектральных люминесцентных характеристик (положение и соотношение интенсивностей доминирующей полосы при ~618 нм  $^5D_0-^7F_2$  перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$ ) покрытий (рис. 3б) и исследованных ранее кристаллических образцов политанталата  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  (рис. 4а [25]) и оксида  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (рис. 46) свидетельствует о присутствии в составе люминесцирующих компонент покрытий как  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , так и  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  [27, 28]. Полной кристаллизации  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  в исследуемом случае могут препятствовать особенности взаимодействия смешанного экстракта с оксидами циркония и титана, составляющими массив ПЭО-покрытия.

Следует отметить, что люминесцирующие покрытия на базовой подложке  $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$  после ПЭО удастся получить после трехкратного чередования операций нанесения прекурсоров на подложку и отжига при 600°C. Для кристаллического политанталата  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  увеличение температуры отжига до 900°C, как было показано в [25], приводит к значительному росту интенсивности полосы  $^5D_0-^7F_2$  перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 4а), как и для полученных покрытий (рис. 3б). Однако повышение температуры в данном эксперименте приводит к растрескиванию покрытия (рис. 1ж, 1з). При температуре пиролиза прекурсоров ниже 600°C и меньшем времени процесса пиролиза люминесценции не наблюдается.

Таким образом, совмещая методы экстракционно-пиролитического синтеза и плазменно-электролитического оксидирования получены оксидные интенсивно люминесцирующие покрытия с нанесенными на поверхность базовой подложки оксида  $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$  участками оксида европия  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  и политанталата европия  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ . Полученные ранее [17, 20–24] и приведенные в данной работе результаты подтверждают эффективность комбинирования методов ПЭО и ЭП для получения многофазных слоев разнообразного функционального назначения и необходимость систематических исследований в этом направлении.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н. Рудневу Владимиру Сергеевичу за помощь в организации исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Settar N., Eghtesad R., Gu J. et al.* // *Wear*. 2020. V. 460. P. 203489.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203489>
2. *Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V.* // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 1243.
3. *Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А.* Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1988. 353 с.
4. *Belotelov V.I., Kalish A.N., Zvezdin A.K.* // *Am. Cancer Soc.* 2019. P. 1.
5. *Шелованова Г.Н., Патрушева Т.Н.* // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 2. С. 240. [*Shelovanova G.N., Patrusheva T.N.* // *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. № 2. P. 246. <https://doi.org/10.1134/S1063783417020263>]
6. *НАО Н.Х., Chu Y., Yu Z.J. et al.* // *Opt. Mater.* 2017. V. 72. P. 8.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.013>
7. *Bahraoui T.El., Slimani Tlemçani T., Taibi M. et al.* // *Mater. Lett.* 2016. V. 182. P. 151.
8. *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>]
9. *Halefoglul Y.Z.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2019. V. 148. № 1. P. 40.  
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011>
10. *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>
11. *Yildirim S., Demirci S., Ertekin K. et al.* // *J. Adv. Ceram.* 2017. V. 6. № 1. P. 33.  
<https://doi.org/10.1007/s40145-016-0215-z>
12. *Крутько В.А., Комова М.Г., Попов А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 2. С. 153. [*Krut'ko V.A., Komova M.G., Novikova S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 2. P. 142.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361602011X>]
13. *Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2020. V. 8. № 1. P. 247.  
<https://doi.org/10.1039/c9tc05311e>
14. *Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А.* Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая технология. М.: Старая Басманная, 2012. 496 с.
15. *Руднев В.С.* // *Защита металлов*. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
16. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
17. *Стеблевская Н., Медков М.* Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение наноконкомпозитов. Кишинев: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с.
18. *Медков М.А., Стороженко П.А., Цирлин А.М. и др.* // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. № 2. С. 203.
19. *Semenova O.V., Patrusheva T.N., Podorozhnyak S.A. et al.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 5. P. 1014. [*Семенова О.В., Патрушева Т.Н., Подорожняк С.А. и др.* // *Химическая технология*. 2019. Т. 20. № 9. С. 386.]  
<https://doi.org/10.1134/S0040579520050218>
20. *Rudnev V.S., Medkov M.A., Kilin K.N. et al.* // *Prot. Met.* 2013. V. 49. № 6. P. 716.  
<https://doi.org/10.1134/S2070205113060130>
21. *Rudnev V.S., Medkov M.A., Lukiyanichuk I.V. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 258. P. 1232.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.057>
22. *Rudnev V.S., Steblevskaya N.I., Kilin K.N. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 647. P. 699.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.189>
23. *Стеблевская Н.И., Руднев В.С., Белобелецкая М.В. и др.* // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 1. С. 1206. [*Steblevskaya N.I., Rudnev V.S., Belobeletskaya M.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 11. P. 1185.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517110127>]
24. *Руднев В.С., Медков М.А., Яровая Т.П. и др.* // *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85. № 4. С. 621. [*Rudnev V.S., Medkov M.A., Yarovaya T.P. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 4. P. 621.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427212040155>]
25. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 3. С. 269. [*Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 3. P. 275.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617030160>]
26. *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.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 179.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619020219>]
27. *Золн В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
28. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 233 p.