

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3 : \text{M}$   
И  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3 : \text{M}$  ( $\text{M} = \text{Tb}, \text{Bi}$ ), ПОЛУЧЕННЫХ  
ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2022 г. Н. И. Стеблевская<sup>а</sup>, \*, М. В. Белобелецкая<sup>а</sup>, М. А. Медков<sup>а</sup>, Д. Х. Шлык<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 16.12.2021 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Синтез ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$  и  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$ , а также метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{VO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{VO}_2)_3$  и  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{VO}_2)_3$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075, y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075$ ) проведен экстракционно-пиролитическим методом при более низких температурах и меньшем времени по сравнению с другими известными способами. Соединения исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции. Рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов ортоборатов и метаборатов различного состава. При допировании ионами  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$ , как и совместно  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , структуры орторомбической модификации арагонита для ортоборатов и моноклинной модификации  $\alpha$ -типа для метаборатов сохраняются. При этом допирование ионом-активатором  $\text{Eu}^{3+}$  и ионами-сенсibilизаторами  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к некоторому изменению параметров кристаллических ячеек. Соединения показывают интенсивную люминесценцию в области 400–750 нм. Характер спектров возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 615$  нм), а также спектров люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  (положение полос переходов  ${}^5D_0-{}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ )) и распределение интенсивностей по полосам при одинаковых длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) в рядах ортоборатов или метаборатов при изменении концентрации допирующих ионов  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  остается неизменным, что свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Введение иона  $\text{Tb}^{3+}$  и дальнейшее повышение его концентрации приводят к снижению люминесценции всех люминофоров. При добавлении иона  $\text{Bi}^{3+}$  до 5 мол. % в ортобораты  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$  и  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$  наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, что может быть связано с возможностью передачи энергии от  $\text{Bi}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ . Уменьшение интегральной интенсивности люминесценции в метаборатах при введении допирующих ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  можно объяснить отличительными особенностями их кристаллической структуры.

*Ключевые слова:* бораты лантана, европий, тербий, висмут, допирование, пиролиз, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X22080268

## ВВЕДЕНИЕ

Бораты лантана состава  $\text{LaVO}_3$  и  $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ , легированные оптически активными редкоземельными элементами и обладающие высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне, являются высокоэффективными люминофорами, интерес к которым не ослабевает и в настоящее время [1–16]. Такие светоизлучающие люминофоры используются в качестве светодиодных источников белого света в осветительных системах с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, оптоволокне, датчиках температуры и флуоресцентных лампах. В качестве активаторов в люминофорах используют ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,

$\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [1–4, 6–13]. Для повышения интенсивности люминесценции в люминофор добавляют ион-сенсibilизатор, который передает часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам для дальнейшего свечения [14–26].

Явление передачи энергии используется не только для улучшения люминесцентных характеристик люминофоров, но и для расширения спектра возбуждения иона-активатора за счет передачи энергии от иона-сенсibilизатора, имею-

щего обычно более интенсивное поглощение на определенной длине волны по сравнению с ионом-активатором [14, 18, 20]. Так, ионы тербия  $Tb^{3+}$ , имея большой квантовый выход зеленой люминесценции в области 545 нм, могут усиливать излучение других оптически активных ионов, таких как  $Sm^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  [10, 12, 14, 16–20]. Кроме того, в совместно легированных ионами  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  люминофорах может наблюдаться как зеленая люминесценция иона  $Tb^{3+}$ , так и красная люминесценция иона  $Eu^{3+}$  при длинах волн возбуждения иона  $Tb^{3+}$  [16, 18, 20]. При этом люминесценцию можно регулировать по цвету, меняя соотношение  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  и длину волны возбуждающего света.

Помимо некоторых ионов РЗЭ ион неперегородного металла  $Bi^{3+}$ , имея близкий к лантаноидам ионный радиус и поглощая в УФ-области при 260–300 нм, может быть эффективным сенситизатором люминесценции как иона  $Tb^{3+}$ , так и иона  $Eu^{3+}$  в люминофорах [21–26]. В этом случае также можно регулировать люминесценцию люминофора, меняя соотношение элементов и длину волны возбуждения. Известные допированные ионом  $Bi^{3+}$  метабораты РЗЭ, имеющие интенсивную управляемую люминесценцию [21, 22, 26]. Сообщается о совместно допированных ионами  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  и содержащих ион  $Bi^{3+}$  боратах иттрия  $YVO_3$  и иттрия-гадолиния  $(Y,Gd)VO_3$ , варьирование концентраций  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в которых позволило получить интенсивную люминесценцию, возбуждаемую УФ-светом с длиной волны 254 нм, что указывает на возможное применение люминофоров в люминесцентных лампах [25]. Висмут в качестве добавки вводят в процессе получения метаборатов РЗЭ с целью повышения устойчивости этих соединений [27].

Динамичное развитие методов получения эффективных люминофоров, имеющих в качестве матрицы орто- или метабораты лантана и легированных другими ионами, продолжается [2, 4–7]. Это связано прежде всего с влиянием на люминесцентные характеристики люминофоров ряда факторов: морфологии, размера частиц, соотношения концентрации легирующих ионов, что во многом определяется используемым методом синтеза люминофора. При этом следует учитывать также и экономичность метода получения материала.

Метод твердофазного синтеза является одним из первых и сводится к одной основной схеме, включающей тщательное измельчение и смешивание в стехиометрическом соотношении исходных оксидов бора  $B_2O_3$  или борной кислоты  $H_3BO_3$ , оксида лантана  $La_2O_3$  (при легировании боратов добавляют в необходимом количестве оксид другого металла) с дальнейшим прокаливани-

ем при температуре 700–1100°C в течение 7–15 ч [1, 2, 15, 21, 24, 25]. Для модифицирования метода с целью достижения фазовой однородности используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [5], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~500°C в течение 2–3 ч [2], механохимическую активацию смеси исходных оксидов [6] и т.п.

Растворные методы синтеза, такие как гидротермальный и золь-гель, дают возможность контролировать морфологию и микроструктуру и получать соединения высокой чистоты [7, 8, 26, 28]. В гидротермальном методе после полного гомогенного перемешивания водных растворов нитратов или других солей  $Eu(III)$  и  $Tb(III)$  и оксида бора  $B_2O_3$  для получения осадка добавляют раствор аммиака [28]. Конечный порошок продукт после выдержки в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 210°C в течение 12 ч промывают, сушат в печи при 80°C и прокалывают в муфельной печи 4 ч при 700°C. Для осаждения иногда используют органические растворители, например, ацетон [9]. Золь-гель метод обеспечивает высокую кристалличность и малые размеры частиц синтезированных люминофоров на основе боратов РЗЭ [7, 26]. В растворе, содержащем соли РЗЭ, гидроксикарбоновые кислоты (лимонную или винную) и этиленгликоль, происходит внедрение соли РЗЭ в структуру геля, образующегося при комплексообразовании этиленгликоля с лимонной или винной кислотой. В некоторых случаях этиленгликоль не добавляют [8]. Полученный прекурсор после длительного нагревания (~24 ч) при 80°C подвергают термическому разложению при 800–1000°C на воздухе в течение 3–4 ч [7, 8, 26].

Каждый из перечисленных методов синтеза боратов РЗЭ имеет свои преимущества и недостатки. Метод твердофазного синтеза состоит из большого числа длительных стадий, требует высоких температур и измельчения конечных продуктов и не позволяет получать однофазные материалы, что отрицательно сказывается на люминесцентных характеристиках боратов РЗЭ. Гидротермальный и золь-гель методы лишены некоторых из указанных недостатков, в частности, проводятся при более низких температурах и позволяют получать материалы с высокой фазовой однородностью. Используемый метод определяет состав, структуру, размеры частиц получаемого материала и, как следствие, его функциональные свойства, а также технологичность процесса получения. Поэтому разработка и модификация методов синтеза люминофоров на основе боратов РЗЭ остаются актуальной задачей.

В настоящей работе изучена возможность синтеза боратов лантана, совместно легированных

ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , не используемым ранее экстракционно-пиролитическим методом и исследованы состав и спектрально-люминесцентные характеристики полученных люминофоров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

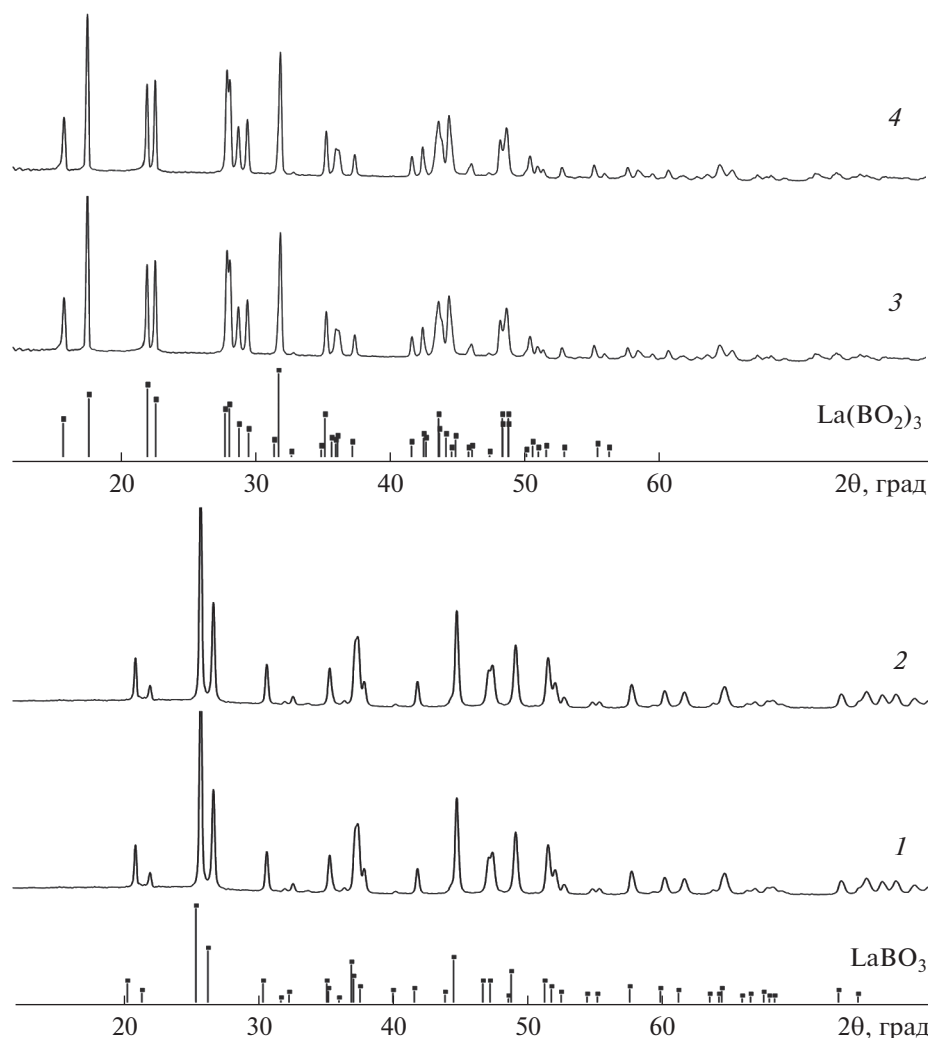
Для синтеза боратов лантана  $\text{LaVO}_3$ :Eu и  $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ :Eu, совместно допированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , использовали органические прекурсоры – насыщенные экстракты лантана, европия, тербия, висмута. Экстракцию РЗЭ проводили из водных нитратных растворов, содержащих 0.012 моль/л  $\text{La}^{3+}$ ,  $6.6 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $6.3 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{Tb}^{3+}$ , смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1,10-фенантролина в бензоле. Значение pH водной фазы (7.0–7.5), необходимое для получения насыщенных металлами органических фаз, создавали добавлением водного раствора аммиака и контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Висмут из нитратного раствора  $9.6 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{Bi}^{3+}$  экстрагировали 0.45 М раствором три-*n*-октиламина в бензоле. Насыщенный по бору экстракт получали экстракцией таким же раствором три-*n*-октиламина из водной фазы, содержащей 0.5 моль/л борной и 0.7 моль/л винной кислот. Органическую и водную фазы в отношении 1 : 1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Южная Корея). Количественный состав водных и органических фаз контролировали атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами анализа. При синтезе соединений  $\text{LaVO}_3$  и  $\text{La}(\text{VO}_2)_3$  мольные отношения La : В в смешиваемых экстрактах составляли 1 : 1.2 и 1 : 4 соответственно. Для получения допированных боратов лантана в такой экстракт вводили определенные количества экстрактов, содержащих европий, тербий и висмут в требуемых соотношениях. Гомогенные смешанные экстракты нагревали на воздухе при 60–80°C до образования паст, которые подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч.

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракционно-пиролитический (ЭП) 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 [29, 30]. Ранее нами показана перспективность использования экстракционно-пиролитического метода для синтеза ортобората лантана  $\text{LaVO}_3$  и метабората лантана  $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$ , в том числе допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  [31]. При этом повышение температуры пиролиза прекурсоров от 550 до 900°C приводит к образованию  $\text{LaVO}_3$  сначала в виде смеси орторомбической фазы арагонита и высокотемпературной моноклинной фазы, а затем в виде индивидуальной орторомбической фазы арагонита (пр. гр.  $P2_1/m$ , (11),  $a = 5.872$ ,  $b = 8.257$ ,  $c = 5.107$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ) [7]. Температура перехода в индивидуальную фазу арагонита при использовании ЭП-метода снижается по сравнению с твердофазным синтезом с 800–1000°C [2, 6, 8, 15], а по сравнению с золь-гель методом с 900°C [7] до 650–750°C [31]. Образование кристаллической моноклинной модификации метабората лантана  $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$  (пр. гр.  $C2/c$ , (15),  $a = 7.956$ ,  $b = 8.161$ ,  $c = 6.499$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.63^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ) в ЭП-методе, как показано нами в [31], происходит также при более низкой температуре (800°C). При допировании ионами  $\text{Eu}^{3+}$  ортобораты состава  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $x = 2.5, 5, 7.5$  мол. %), как и метабораты состава  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$  (2.5, 5, 7.5 мол. %), кристаллизуются в фазах арагонита и моноклинной модификации  $\alpha$ -типа соответственно [31].

Для дополнительного допирования ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  использовали ортоборат состава  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$  и метаборат состава  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$ , которые показывают, согласно данным [31], наиболее интенсивную люминесценцию с максимумом в области ~615 нм. При добавлении в состав  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$ , как и совместно  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , структура арагонита, как видно на дифрактограммах полученных соединений, также сохраняется (рис. 1, кривые 1, 2) [31]. Следует отметить, что как и в случае с  $\text{LaVO}_3$  и  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$  [30], для совместно допированных ЭП-методом ортоборатов лантана  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$  и  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075$ ), а также  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_y\text{Bi}_y\text{VO}_3$  ( $y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075$ ) сохраняется температурная последовательность смены фаз: при 550°C образуются орторомбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при 650–750°C наблюдается полный переход в фазу арагонита. Известно, что бораты  $\text{EuVO}_3$  и  $\text{TbVO}_3$  кристаллизуются в структуре ватерита [2, 6, 7]. В этом



**Рис. 1.** Дифрактограммы: 1 –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ , 2 –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$ , 3 –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ , 4 –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$ .

случае ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  координированы восьмью ионами кислорода [4, 8, 28], в то время как в структуре арагонита  $\text{LaBO}_3$  ион  $\text{La}^{3+}$  координирован девятью ионами кислорода [2, 6, 7]. Тем не менее при введении в состав  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  как ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , так и ионов  $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$  структура арагонита остается неизменной, что свидетельствует о замещении иона  $\text{La}^{3+}$  в решетке  $\text{LaBO}_3$  указанными ионами. Дифрактограммы образцов соединений не содержат никаких примесных пиков, а имеющие близкие ионные радиусы замещающие ионы не влияют на кристаллическую структуру. Следует отметить, что в пределах используемых в настоящей работе концентраций допирующих ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  происходит заместительное легирование  $\text{LaBO}_3$  с сохранением фазы арагонита (для  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  этот факт отмечался ранее в работе [31]). В то время как в работах [9, 11, 28] обнаружено, что при больших концен-

трациях ионов-активаторов (>15%) помимо заместительного происходит интерстициальное легирование арагонита  $\text{LaBO}_3$  с появлением характерной для  $\text{EuVO}_3$  и  $\text{TbVO}_3$  фазы ватерита.

Введение в метаборат  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  добавок  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$  в тех же соотношениях, что и для ортобората  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ , также не приводит к изменению кристаллической структуры моноклинной модификации  $\alpha$ -типа (рис. 1, кривые 3, 4) [31], образование которой в метаборатах с ионами-сенситизаторами начинается в ЭП-методе при  $700^\circ\text{C}$ , а заканчивается при  $800^\circ\text{C}$ , как и для метаборатов  $\alpha$ - $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  и  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  [31].

Следует ожидать, что при сохранении структуры в случае допирования боратов  $\text{LaBO}_3$  и  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  ионом-активатором  $\text{Eu}^{3+}$  и ионами-сенситизаторами  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  параметры кри-

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки образцов ортоборатов и метаборатов различного состава

Фазовый состав	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	<i>wRp</i> , %
LaVO <sub>3</sub> : Eu 2.5%	5.876(2)	8.248(2)	5.102(1)	90	90	90	3.54
LaVO <sub>3</sub> : Eu 5%	5.858(2)	8.229(2)	5.100(1)	90	90	90	2.98
LaVO <sub>3</sub> : Eu 7.5%	5.852(2)	8.212(2)	5.097(1)	90	90	90	3.71
LaVO <sub>3</sub> : Eu 10%	5.848(2)	8.202(2)	5.094(1)	90	90	90	3.12
LaVO <sub>3</sub> : Eu 5% + 5% Tb	5.8343(3)	8.1816(3)	5.0823(2)	90	90	90	7.81
LaVO <sub>3</sub> : Eu 5% + 2.5% Bi	5.8500(4)	8.2081(6)	5.0920(3)	90	90	90	6.51
LaVO <sub>3</sub> : Eu 5% + 2.5% Bi + 2% Tb	5.841(1)	8.210 (2)	5.089(1)	90	90	90	8.21
LaVO <sub>3</sub> : Eu 5% + 2% Tb + 5% Bi	5.838(1)	8.215(2)	5.087(1)	90	90	90	7.45
La(VO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5%	7.9425(3)	8.1529(3)	6.4807(2)	90	93.560(3)	90	3.36
La(VO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5% + 2% Tb	7.9287(2)	8.1393(2)	6.4587(2)	90	93.531(2)	90	2.23
La(VO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5% + 2.5% Bi	7.9399(2)	8.1496(2)	6.4787(2)	90	93.555(2)	90	3.21
La(VO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Eu 5% + 2% Tb + 2.5% Bi	7.9383(2)	8.1480(2)	6.4664(1)	90	93.521(2)	90	2.84

сталлических ячеек будут изменяться, так как указанные ионы хоть и незначительно, но отличаются значениями ионных радиусов (La<sup>3+</sup> – 0.114 пм, Eu<sup>3+</sup> – 0.107 пм, Tb<sup>3+</sup> – 0.104 пм, Bi<sup>3+</sup> – 0.103 пм [7, 10, 12]. В табл. 1 для примера приведены параметры ячеек некоторых из полученных соединений. Как видно из табл. 1, при замещении иона La<sup>3+</sup> в ортоборате LaVO<sub>3</sub> и метаборате La(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ионами Eu<sup>3+</sup>, имеющими меньший ионный радиус, чем у La<sup>3+</sup>, параметры элементарной ячейки несколько уменьшаются. Аналогичная зависимость прослеживается при дальнейшем допировании La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>VO<sub>3</sub> и La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ионами Tb<sup>3+</sup> и Bi<sup>3+</sup> с меньшими, чем у La<sup>3+</sup>, и примерно сравнимыми с Eu<sup>3+</sup> ионными радиусами.

Результаты ИК-спектроскопического исследования полученных ранее ЭП-методом ортоборатов LaVO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> и метаборатов La(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> подробно рассмотрены в [31]. При легировании La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>VO<sub>3</sub> и La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ионами Tb<sup>3+</sup> или Bi<sup>3+</sup> изменений в ИК-спектрах соединений не наблюдается (табл. 2). В ИК-спектрах орторомбической фазы арагонита LaVO<sub>3</sub> и LaVO<sub>3</sub> с ионами-активаторами Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> или Bi<sup>3+</sup> проявляются интенсивные полосы поглощения, характерные для колебаний планарных тригональных [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-групп, при 1400–550 см<sup>-1</sup> [9, 11, 31, 32]. В области 1250–1400 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы асимметричных ( $\nu_3$ ) (В–О) и деформационных  $\delta$ (В–О) колебаний в [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-группах. Слабые полосы поглощения при ~592 и ~613 см<sup>-1</sup> отвечают внутривибрационным ( $\nu_4$ ), а интенсивная полоса при ~719 см<sup>-1</sup> – внеплоскостным ( $\nu_2$ ) колебаниям связей В–О, полоса при ~941 см<sup>-1</sup> ( $\nu_1$ )

связана с симметричными колебаниями В–О в [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-группах.

В ИК-спектрах образцов метаборатов La<sub>0.95-x</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>x</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и La<sub>0.95-x</sub>Eu<sub>0.05</sub>Bi<sub>x</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, а также La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05-x</sub>Tb<sub>0.02</sub>Bi<sub>y</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> проявляются полосы поглощения колебаний тетраэдрических групп [VO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> и тригональных групп [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, из которых построена кристаллическая структура моноклинной фазы метабората (табл. 2) [5, 8, 10, 32]. Полосы поглощения в области 1400–1150 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ), ~806 см<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ), ~580 см<sup>-1</sup> ( $\nu_1$ ) относятся к колебаниям В–О тригональных [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-групп, две интенсивные полосы при ~964 и ~895 см<sup>-1</sup> – к симметричным колебаниям В–О ( $\nu_1$ ) тригональных [VO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-групп и колебаниям В–О ( $\nu_2$ ) тетраэдрических [VO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-групп. В области 1085–1045 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы симметричных колебаний В–О ( $\nu_1$ ) тетраэдрических [VO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-групп, в интервале 675–610 см<sup>-1</sup> – полосы асимметричных колебаний ( $\nu_3$ ), а при 580–500 см<sup>-1</sup> –  $\nu_4$ -колебания тетраэдрических [VO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-групп.

Ранее нами в работе [31] отмечалось, что спектры возбуждения люминесценции Eu<sup>3+</sup> в ортоборатах La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> и метаборатах La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{em} = 615$  нм (максимум люминесценции иона Eu<sup>3+</sup>) идентичны. При введении в состав указанных соединений добавок как ионов-сенситизаторов Tb<sup>3+</sup> или Bi<sup>3+</sup>, так и совместно Tb<sup>3+</sup> и Bi<sup>3+</sup> спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{em} = 615$  нм) образцов, полученных при одинаковой температуре отжига прекурсоров, в ряду ортоборатов La<sub>0.95-x</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>, La<sub>0.95-x</sub>Eu<sub>0.05</sub>Bi<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>, La<sub>0.93-y</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>0.02</sub>Bi<sub>y</sub>VO<sub>3</sub> или в ряду метаборатов

**Таблица 2.** Важнейшие колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах допированных ортоборатов и метаборатов лантана

LaBO <sub>3</sub> La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> BO <sub>3</sub> La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> BO <sub>3</sub> : Tb La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> BO <sub>3</sub> : Bi La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> BO <sub>3</sub> : Tb + Bi	La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> (BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> (BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Tb La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> (BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Bi La <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> (BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> : Tb + Bi	Отнесение
1462	1458	ν <sub>3 as</sub> (B–O) + δ(B–O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1377	1375	
1296	1209	
1271	1171	
	1082	ν <sub>1 s</sub> (B–O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	1047	
941	964	ν <sub>1 s</sub> (B–O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + ν <sub>2</sub> (B–O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	894	
719	806	ν <sub>2</sub> (B–O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	673	
613	619	ν <sub>3 as</sub> (B–O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + ν <sub>4</sub> (B–O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	592	
	581	+ ν <sub>1 s</sub> (B–O) BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	528	
	494	+ ν <sub>4</sub> (B–O) BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
462		

La<sub>0.95-x</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, La<sub>0.95-x</sub>Eu<sub>0.05</sub>Bi<sub>x</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, La<sub>0.93-y</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>0.02</sub>Bi<sub>y</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> не изменяются. На рис. 2а для примера приведен спектр возбуждения люминесценции (λ<sub>em</sub> = 615 нм) ортобората La<sub>0.93-y</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>0.02</sub>Bi<sub>y</sub>BO<sub>3</sub>. Интенсивная широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции при 260–275 нм, регистрируемая при возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu<sup>3+</sup> (λ<sub>em</sub> = 615 нм, рис. 2а), характерна для перехода с заполненной 2р-оболочки O<sup>2-</sup> на частично заполненную 4f-оболочку Eu<sup>3+</sup> (полоса переноса заряда O<sup>2-</sup> → Eu<sup>3+</sup>) [30, 31, 33]. Уширение указанной полосы в данном случае по сравнению с узкими полосами в спектрах возбуждения люминесценции оксида европия Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свидетельствует об участии [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>- и [BO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-групп в передаче энергии иону Eu<sup>3+</sup> в боратах европия [30, 33]. Следует отметить,

что в спектрах возбуждения люминесценции соединений, содержащих ион Bi<sup>3+</sup>, в области длин волн 230–280 нм может наблюдаться широкая интенсивная полоса с максимумом при ~262 нм перехода <sup>1</sup>S<sub>0</sub> → <sup>3</sup>P<sub>1</sub> в ионе Bi<sup>3+</sup> [21, 24, 26]. Как видно на рис. 2а, при добавлении к La<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>0.02</sub>BO<sub>3</sub> ионов Bi<sup>3+</sup> наблюдается сдвиг полосы от λ<sub>max</sub> = 273 нм (рис. 2а, кривая 1) в коротковолновую область (рис. 2а, кривые 2 и 3). При этом увеличение концентрации Bi<sup>3+</sup> в соединении La<sub>0.93-y</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>0.02</sub>Bi<sub>y</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> в 2 раза (y = 0.025 и 0.05) приводит к незначительному сдвигу этой полосы снова в длинноволновую область (λ<sub>max</sub> = 262 и 264 нм соответственно, рис. 2а, кривые 2 и 3). Этот факт коррелирует с данными параметров элементарной ячейки. Как видно из табл. 2, при введении в состав La<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.05</sub>Tb<sub>0.02</sub>BO<sub>3</sub> ионов Bi<sup>3+</sup> пара-

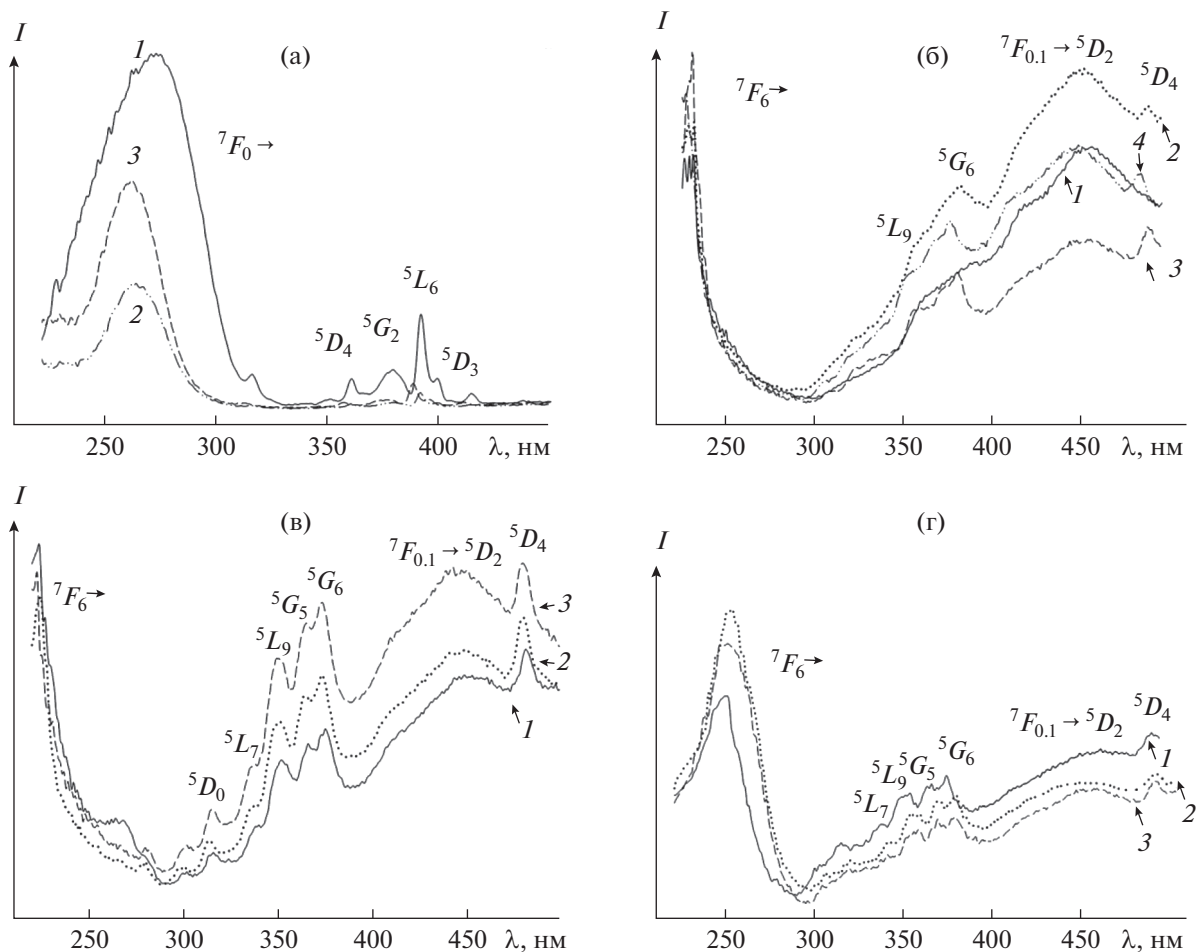


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции: а –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  ( $I-y=0, 2-0.025, 3-0.05$ ),  $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм, б –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  ( $I-x=0, 2-0.01, 3-0.025, 4-0.05$ ),  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм, в –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$  ( $I-0.01, 2-0.025, 3-0.05$ ),  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм, г –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  ( $I-0.005, 2-0.025, 3-0.05$ ),  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм.

метры элементарной ячейки увеличиваются, а при увеличении концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  уменьшаются. Ранее нами в работе [31] отмечался подобный сдвиг полосы переноса заряда в длинноволновую область при увеличении концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  в ортоборатах состава  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ . Как видно из табл. 2, расчеты параметров элементарных ячеек показали, что увеличение концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  в указанных соединениях также приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, а значит, к уменьшению расстояния между ионами  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$  и, как следствие, к уменьшению разницы между электроотрицательностью данных ионов [9, 12, 31, 33].

Отмеченная выше корреляция сдвига полосы в области длин волн  $\sim 260$  нм в спектре возбуждения люминесценции ортоборатов  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  в длинноволновую область при увеличении концентрации ионов  $\text{Bi}^{3+}$  наблюдается также в спектре возбуждения мета-

боратов  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  (рис. 2г): полоса перехода для соединений состава  $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_{0.005}(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.905}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_{0.025}(\text{BO}_2)_3$  и  $\text{La}_{0.88}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  сдвигается от 250 до 253 и 260 нм соответственно.

В спектрах возбуждения люминесценции ортоборатов и метаборатов (рис. 2г), регистрируемых при  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм и содержащих ион  $\text{Bi}^{3+}$ , в области длин волн 230–280 нм присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом при  $\sim 262$  нм, которая может быть отнесена, как отмечалось выше, к переходу  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$  [21, 24, 26]. Интенсивность данной полосы увеличивается при повышении концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  (рис. 2а). При этом в области ниже 260 нм на эту полосу накладывается менее интенсивная полоса при  $\sim 235$  нм перехода  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 2г), которая явно проявляется при  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм (одна из полос люминесценции иона  $\text{Tb}^{3+}$ ) в допированных ука-

занным ионом ортоборатах (рис. 2б) и метаборатах (рис. 2в) [9, 10, 25, 28].

Узкие полосы в области 310–420 нм в спектрах возбуждения люминесценции соединений при  $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм соответствуют резонансному возбуждению иона  $\text{Eu}^{3+}$  и переходам  $f$ -электронов из основного состояния на возбужденные уровни  $^5D_1$ ,  $^5D_4$ ,  $^5L_6$ ,  $^5G_{4.5}$  (рис. 2а) [9, 18, 25, 33]. В спектрах возбуждения люминесценции ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ , допированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , при длине волны  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм в интервале длин волн 300–350 нм наблюдаются также полосы разной интенсивности и ширины, относящиеся к переходам с основного уровня иона  $\text{Tb}^{3+} {}^7F_6$  на возбужденные уровни  $^5D_0$ ,  $^5D_4$ ,  $^5L_7$ ,  $^5L_9$ ,  $^5G_5$ ,  $^5G_6$  [9, 10, 25, 28].

В длинноволновой области спектров возбуждения соединений (рис. 2) в интервале длин волн 350–450 нм могут наблюдаться также полосы переходов из основного состояния иона  $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0$  на возбужденные уровни  $^5D_1$ ,  $^5D_4$ ,  $^5L_6$ ,  $^5G_{4.5}$  [9, 18, 25, 33]. При  $\sim 450$  нм в спектрах возбуждения ортоборатов и метаборатов присутствует широкая полоса, которую можно отнести к переходу с основного уровня иона  $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0$  на возбужденный уровень  $^5D_2$  [9, 10, 33].

Спектры люминесценции образцов некоторых исследуемых ортоборатов и метаборатов приведены на рис. 3. Спектры люминесценции допированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ортоборатов и метаборатов лантана, регистрируемые при длинах волн возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  и 235 нм, состоят из серии полос в области 450–750 нм, соответствующих переходам между мультиплетами  $^5D_0-^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) и характерных для иона  $\text{Eu}^{3+}$  [8–25, 30, 33]. Характер спектров люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  – положение полос переходов  $^5D_0-^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) и распределение интенсивностей по полосам – при одинаковых длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) в рядах ортоборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$  или метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  при изменении концентрации допирующих ионов  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Bi}^{3+}$  остается неизменным. Этот факт указывает на идентичность и сохранение симметрии ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в кристаллической структуре соединений (ортоборатов и метаборатов) в исследуемой области концентраций допирующих ионов.

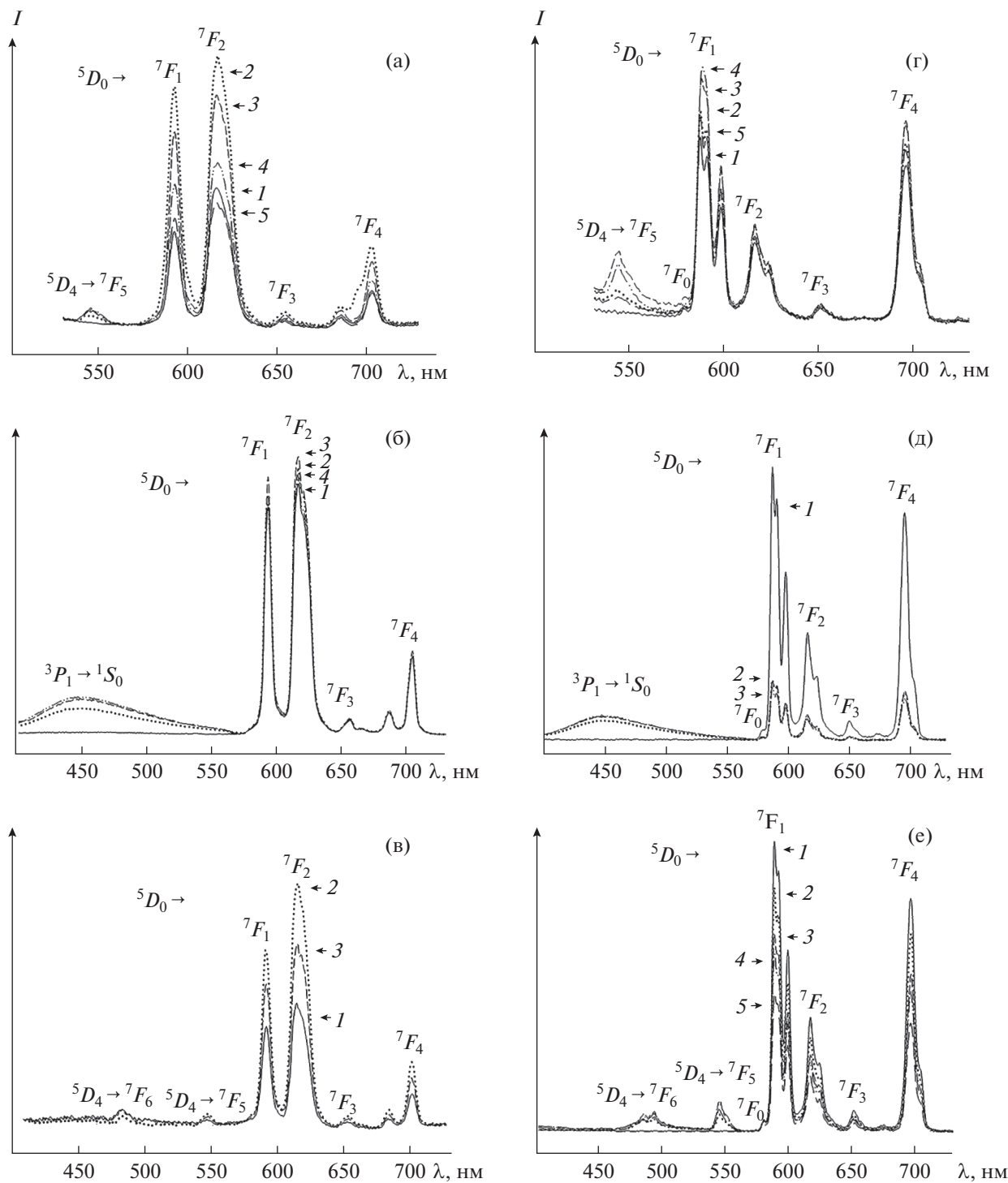
При длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм в спектрах люминесценции допированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  ортоборатов  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  помимо полос переходов

$^5D_0-^7F_j$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  появляется полоса при  $\sim 545$  нм  $^5D_4-^7F_5$ -перехода в ионе  $\text{Tb}^{3+}$  [13–16, 18] (рис. 3а–3д), а при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм в области 420–450 нм наблюдается широкая малоинтенсивная полоса перехода  $^3P_1-^1S_0$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$  (рис. 3б, 3д) [21, 24, 26].

Как и ранее [31], для ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  спектры люминесценции образцов в ряду  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{VO}_3$  значительно отличаются от спектров образцов в ряду метаборатов  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$ ,  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$ , что и должно происходить при изменении кристаллической структуры [33]. В спектрах наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей по характерным для иона  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0-^7F_j$ -переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, различия в тонкой структуре расщепления полос  $^5D_0-^7F_1$ - и  $^5D_0-^7F_2$ -переходов (рис. 3). В отличие от ортоборатов (рис. 3а–3в), в спектрах образцов метаборатов проявляется слабая полоса  $^5D_0-^7F_0$ -перехода ( $\lambda \sim 580$  нм) иона  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 3г–3е). Основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , содержащем допирующие ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , приходится на доминирующий электродипольный  $^5D_0-^7F_2$ -переход ( $\lambda \sim 625$  нм). Полоса магнитно-дипольного  $^5D_0-^7F_1$ -перехода ( $\lambda \sim 595$  нм) имеет чуть меньшую интенсивность. В спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  с такими же допирующими ионами основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  приходится на переходы  $^5D_0-^7F_1$  ( $\lambda \sim 595$  нм) и  $^5D_0-^7F_4$  ( $\lambda \sim 700$  нм). При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитно-дипольному  $^5D_0-^7F_1$ -переходу ( $\lambda \sim 580$  нм), интенсивность полосы  $^5D_0-^7F_4$ -перехода немного меньше. Оценка степени искажения ближайшего окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  может быть проведена по отношению к интенсивности полос  $^5D_0-^7F_1$ - и  $^5D_0-^7F_2$ -переходов: при низкой симметрии наиболее интенсивной является полоса электродипольного  $^5D_0-^7F_2$ -перехода, а при возрастании centrosymmetrichности – полоса магнитно-дипольного  $^5D_0-^7F_1$ -перехода в спектре люминесценции [33].

Зависимость интенсивности люминесценции, определенной интегрированием площади под полосами в спектрах люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм) образцов люминофоров, от концентрации допирующих ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  носит в пределах исследуемых концентраций сложный характер. Введение в состав  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$  и  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  приводит к монотонному ослаблению

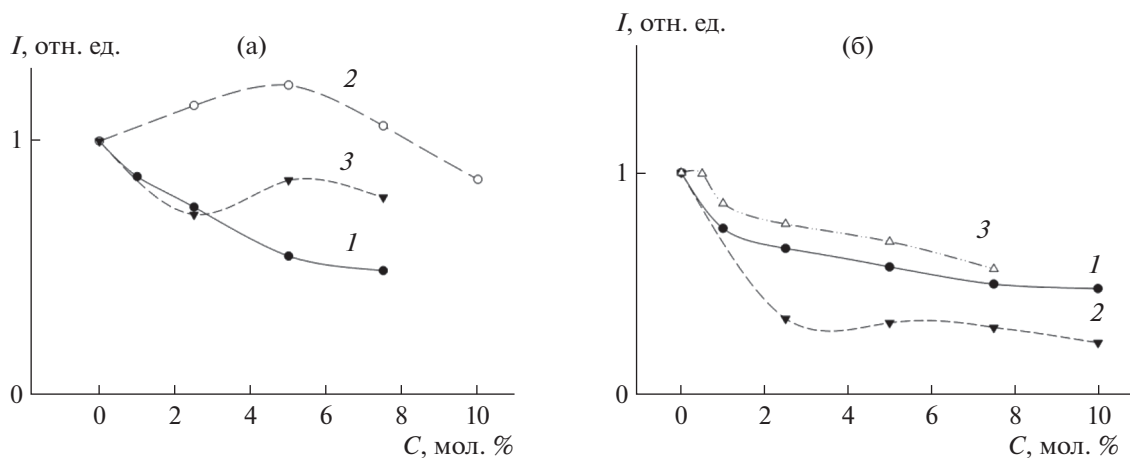




**Рис. 3.** Спектры люминесценции: а –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  ( $I-x=0, 2-0.01, 3-0.025, 4-0.05, 0.075$ ),  $\lambda_{\text{ex}}=235$  нм, б –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x\text{BO}_3$  ( $I-x=0, 2-0.025, 3-0.05, 4-0.075$ ),  $\lambda_{\text{ex}}=260$  нм, в –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y\text{BO}_3$  ( $I-0.025, 2-0.05, 3-0.075$ ),  $\lambda_{\text{ex}}=235$  нм, г –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x(\text{BO}_2)_3$  ( $I-0, 2-0.01, 3-0.025, 4-0.05, 5-0.075$ ),  $\lambda_{\text{ex}}=235$  нм, д –  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_x(\text{BO}_2)_3$  ( $I-x=0, 2-0.025, 3-0.05$ ),  $\lambda_{\text{ex}}=260$  нм, е –  $\text{La}_{0.93-y}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.02}\text{Bi}_y(\text{BO}_2)_3$  ( $I-0, 2-0.005, 3-0.01, 4-0.05, 5-0.075$ ),  $\lambda_{\text{ex}}=235$  нм.

интенсивности люминесценции соединений (рис. 4, кривые  $I$ ), что связано, по-видимому, с безызлучательным переносом энергии между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  – концентрационным тушением [13,

14, 16, 18]. Добавление иона  $\text{Bi}^{3+}$  до 5 мол. % в ортоборат  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  приводит к росту интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 4а, кривая 2), что может быть связано с возможно-



**Рис. 4.** Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации ионов  $Tb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ : а –  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$  (1),  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$  (3),  $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$  (2); б –  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$  (1),  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$  (2),  $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$  (3),  $\lambda_{ex} = 615$  нм, 300 К.

стью передачи энергии от иона  $Bi^{3+}$  к иону  $Eu^{3+}$ . В то же время при введении  $Bi^{3+}$  в состав метабората  $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$  интенсивность люминесценции иона  $Eu^{3+}$  уменьшается (рис. 4б, кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации иона  $Bi^{3+}$  приводит к ослаблению интенсивности люминесценции как ортоборатов, так и метаборатов, что, как и в случае с тербием, связано с концентрационным тушением. Добавление в состав  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$  дополнительно 5 мол. % иона  $Bi^{3+}$  приводит к росту интенсивности люминесценции иона  $Eu^{3+}$  (рис. 4а, кривая 3), что предполагает, по-видимому, согласно данным [12], передачу энергии от ионов  $Bi^{3+}$  через ионы  $Tb^{3+}$  к ионам  $Eu^{3+}$  в результате разрешенных переходов  $4f-5d$ . Однако для метаборатов состава  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$  и  $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$  аналогичного увеличения интегральной интенсивности люминесценции, как для ортоборатов состава  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$  и  $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ , не происходит (рис. 4б, кривая 3). Возможным объяснением данного факта, по-видимому, являются отличительные особенности кристаллических структур исследуемых ортоборатов и метаборатов. Кристаллическая структура ортобората  $LaBO_3$  и изоструктурных ортоборатов лантана, допированных ионами  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , построена из многогранников  $LaO_9$  (среднее расстояние  $La-O$  2.593 Å) и тригональных  $[BO_3]^{3-}$ -групп (среднее расстояние  $B-O$  1.373 Å) [2, 6, 7]. Редкоземельные ионы координированы девятью атомами кислорода и расположены между тригональными  $[BO_3]^{3-}$ -группами. В метаборатах лантана моноклинной модификации  $\alpha$ -типа  $\alpha-La(BO_2)_3$  и изоструктурных ей метаборатах лантана, допированных ионами  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , кристаллическая

структура построена из анионов  $[B_6O_{12}]^{6-}$ , состоящих из четырех тригональных групп  $[BO_3]^{3-}$  и двух тетраэдров  $[BO_4]^{5-}$ , которые образуют связанные вместе редкоземельными ионами линейные цепи. При этом редкоземельные ионы располагаются в одномерных цепочках на расстоянии  $\sim 4$  Å в цепочке, а четыре ближайших иона расположены в разных цепях на расстоянии  $\sim 5$  Å [11]. Вероятно, уменьшение интенсивности люминесценции ( $\lambda_{ex} = 260$  нм) иона  $Eu^{3+}$  в метаборатах  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$  и  $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$  происходит вследствие невозможности передачи энергии от иона  $Bi^{3+}$  и безызлучательного переноса энергии между данными ионами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракционно-пиролитическим методом получены ортобораты  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ ,  $La_{0.95}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$  и  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ , а также метабораты  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$ ,  $La_{0.95}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$  и  $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075, y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075$ ). Указанный метод является более технологичным по сравнению с известным твердофазным синтезом за счет снижения температуры (750°C для ортоборатов и 800°C для метаборатов) и времени (2 ч) процесса синтеза.

В пределах используемых в данной работе концентраций допирующих ионов  $Tb^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  происходит заместительное легирование ортобората  $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$  с сохранением фазы арагонита. При этом для метабората  $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$  не наблюдается изменения кристаллической структуры моноклинной модификации  $\alpha$ -типа. ИК-

спектроскопическое исследование подтверждает данный вывод.

Рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов ортоборатов и метаборатов различного состава. При допировании ионами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , имеющими меньший ионный радиус, чем  $\text{La}^{3+}$ , параметры элементарной ячейки несколько уменьшаются.

При введении в состав  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  или метабората  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$  добавок ионов-сенситизаторов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+} + \text{Bi}^{3+}$  характер спектров возбуждения люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  нм) в полученных при одинаковой температуре отжига прекурсоров образцах в ряду ортоборатов или метаборатов, как и характер спектров люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  (положение полос переходов  ${}^5D_0-{}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) и распределение интенсивностей по полосам), при одинаковых длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) не изменяется. Это свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Помимо полос переходов  ${}^5D_0-{}^7F_j$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  нм в спектрах люминесценции регистрируется полоса при  $\sim 545$  нм  ${}^5D_4-{}^7F_5$ -перехода в ионе  $\text{Tb}^{3+}$ , а при  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм в области 420–450 нм – широкая малоинтенсивная полоса перехода  ${}^3P_1-{}^1S_0$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$ .

Основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , содержащем допирующие ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , приходится на доминирующий электродипольный  ${}^5D_0-{}^7F_2$ -переход ( $\lambda \sim 625$  нм) и чуть менее интенсивный магнитно-дипольный  ${}^5D_0-{}^7F_1$ -переход ( $\lambda \sim 595$  нм). В спектрах люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  с такими же допирующими ионами основная доля энергии излучения иона  $\text{Eu}^{3+}$  приходится на переходы  ${}^5D_0-{}^7F_1$  ( $\lambda \sim 595$  нм) и  ${}^5D_0-{}^7F_4$  ( $\lambda \sim 700$  нм).

Введение иона  $\text{Tb}^{3+}$  и дальнейшее повышение его концентрации приводят к снижению люминесценции всех люминофоров. При добавлении иона  $\text{Bi}^{3+}$  до 5 мол. % в ортобораты  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, что может быть связано с возможностью передачи энергии от  $\text{Bi}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ . Дальнейшее увеличение концентрации иона  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к ослаблению интенсивности люминесценции как ортоборатов, так и метаборатов, что, как и в случае с тербием, связано с концентрационным тушением. Уменьшение интегральной интенсивности люминесценции в метаборатах при введении допирующих ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  можно объяснить отличительными особенностями их кристаллической структуры.

## 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. *Wei H.W., Shao L.M., Jiao H.* // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.011>
3. *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>
4. *Halefoglul Y.Z.* // Appl. Radiat. Isotopes. 2019. V. 148. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011>
5. *Sari S., Senberber F.T., Yildirim M.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 200. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.056>
6. *Nayar R., Tamboli S., Sahu A.K. et al.* // J. Fluor. 2017. V. 27. № 1. P. 251. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-1952-7>
7. *Omanwar S.K., Sawala. N.S.* // Appl. Phys. A. 2017. V. 123. № 11. P. 673. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1268-8>
8. *Fuchs B., Huppertz H.* // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2019. V. 74. № 9. P. 685. <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0117>
9. *Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S.* // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 6. P. 1297. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.001>
10. *Velchuri R., Kumar B.V., Devi V.R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. № 8. P. 1219. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.006>
11. *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>
12. *Abaci O.G.H., Esenturk O., Yilmaz A. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 109487. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109487>
13. *Zhang J., Yang M., Jin H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 2. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.015>
14. *Górny A., Sołtys M., Pisarska J. et al.* // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 11. P. 1145. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.02.005>
15. *Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al.* // J. Mater. Chem. 2020. V. 8. P. 247. <https://doi.org/10.1039/c9tc05311e>
16. *Gopi S., Jose S.K., Sreeja E. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 1288. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.009>
17. *Studel F., Ahrens B., Schweizer S.* // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.066>
18. *Wang R., Zhou D., Qiu J. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 629. P. 310. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.233>

19. *Loos S., Mungra M., Ahrens B. et al.* // *J. Lumin.* 2017. V. 187. P. 298.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.030>
20. *Sołtys M., Pisarska J., Leśniak M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1163. P. 418.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.021>
21. *Ma C., Li X., Zhang M. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 15. P. 18462.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.064>
22. *Gao Y., Jiang P., Gao W. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 278. P. 120915.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120915>
23. *Zhu Q., Fan Z., Li S., Li J.-G.* // *J. Asian Ceram. Soc.* 2020. V. 8. № 2. P. 542.  
<https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1761084>
24. *Liang Z., Mo F., Zhang X. et al.* // *J. Lumin.* 2014. V. 151. P. 47.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.001>
25. *Gao J., Song L., Liu X. et al.* // *J. Rare Earths.* 2011. V. 29. № 4. P. 335.
26. *Yang R., Qi Y., Gao Y. et al.* // *J. Lumin.* 2020. V. 219. P. 116880.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116880>
27. *Sun X.R., Yang R.R., Song R.X. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 18. P. 9276.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01361>
28. *Sohn Y.* // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 1. P. 2467.
29. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* // *Хим. технология.* 2015. Т. 16. № 10. С. 576. [*Khol'kin A.I., Patrusheva T.N.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 785.]
30. *Стеблевская Н.И., Медков М.А.* Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокомпозигов. Саарбрюккен: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с.
31. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 4. С. 440. [*Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 4. P. 468. ]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040215>
32. *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 Inc., 2009.
33. *Blasse G, Grabmaier B.C.* *Luminescent materials.* Berlin: Springer-Verlag, 1994. 233 p.