

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2823>

Поступила в редакцию 28.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.05

Синтез, структура и люминесцентные свойства нового двойного бората $K_3Eu_3B_4O_{12}$

©2020 Е. В. Ковтунец[✉], А. К. Субанаков, Б. Г. Базаров

Байкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, 670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Установлено образование нового двойного бората $K_3Eu_3B_4O_{12}$. По данным уточнения кристаллической структуры методом Ритвелда соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 10.6727(7) \text{ \AA}$, $b = 8.9086(6) \text{ \AA}$, $c = 13.9684(9) \text{ \AA}$, $\beta = 110.388(2)^\circ$ (пр. гр. P2/c). Структура $K_3Eu_3B_4O_{12}$ представляет собой ажурные слои $[Eu_8(BO_3)_8]_\infty$, расположенные почти параллельно плоскости ab , образованные пятиугольными бипирамидами EuO_7 , октаэдрами EuO_6 и присоединенными к ним через общие вершины треугольниками BO_3 . Связь между соседними слоями осуществляется посредством пятиугольных бипирамид EuO_7 , треугольников BO_3 и катионов калия. В спектре люминесценции наблюдается доминирование заметной полосы на длине волны 611 нм, обусловленной переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+} .

Ключевые слова: двойные бораты калия и редкоземельных элементов, керамическая технология, метод Ритвелда, люминесцентные свойства.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН №0339-2019-0007 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №18-08-00985 а).

Для цитирования: Ковтунец Е. В., Субанаков А. К., Базаров Б. Г. Синтез, структура и люминесцентные свойства нового двойного бората $K_3Eu_3B_4O_{12}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 219–224. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2823>

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется синтезу и исследованию двойных и тройных соединений с борокислородными группировками. Среди представителей этого класса получено много фаз, обладающих функционально значимыми (люминесцентными, нелинейно-оптическими и др.) свойствами [1,2].

Ранее в результате изучения фазовых равновесий в системах $Rb_2O - RE_2O_3 - B_2O_3$ ($RE = Nd, Eu, Ho$) обнаружено существование двух семейств изоструктурных двойных боратов составов $Rb_3REB_6O_{12}$ [3,4] и $Rb_3RE_2B_5O_9$ [5]. Настоящая работа является продолжением проводимых нами систематических исследований, направленных на выявление, получение и всестороннюю ха-

рактеризацию двойных боратов, в состав которых входят катион щелочного металла и редкоземельный элемент.

В рамках исследования фазообразования в системе $K_2O - Eu_2O_3 - B_2O_3$ впервые получено соединение $K_3Eu_3B_4O_{12}$, изоструктурное $K_3Gd_3B_4O_{12}$ [6].

2. Экспериментальная часть

Для синтеза использовали K_2CO_3 , Eu_2O_3 и H_3BO_3 квалификации «ос.ч.». Высокотемпературный отжиг проводили в программируемой лабораторной печи Naberthern L3/11/P320, охлаждение осуществляли инерционно вместе с печью.

Рентгенографические данные синтезированного образца получены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE Bruker AXS с детектором Vantec-1

✉ Ковтунец Евгений Викторович,
e-mail: kovtunets@binm.ru



(CuK_{α} -излучение, интервал съемки $2\theta = 5-100^\circ$, шаг сканирования – 0.02076°).

Обработку экспериментальных данных и уточнение кристаллической структуры полученного соединения методом Ритвельда выполняли с использованием программного комплекса TOPAS 4.2 [7]. Все рефлексы на дифрактограмме $K_3Eu_3B_4O_{12}$ удовлетворительно индицируются в моноклинной ячейке (пространственная группа $P2/c$).

Спектры люминесценции регистрировались с помощью двойного монохроматора СДЛ-1 с решетками $600 \text{ штр.} \cdot \text{мм}^{-1}$ и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106, возбуждение производилось ксеноновой лампой высокого давления ДКШ-150 через монохроматор МДР-2 с дифракционной решеткой $1200 \text{ штр.} \cdot \text{мм}^{-1}$. В качестве подложки для нанесения образца выступал полированный беспримесный кристалл LiF, который закрепляли в держателе.

Синтез $K_3Eu_3B_4O_{12}$ проводили по керамической технологии путем ступенчатого отжига смеси реактивов, взятых в стехиометрических количествах.

Для обезвоживания карбонат кальция и оксид европия предварительно отжигали при 800°C в течение 24 часов. Реакционную смесь тщательно перетирали в агатовой ступке для лучшей гомогенизации и ступенчато нагревали до 300 и 600°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержкой 5 часов при этих температурах. Затем образец гомогенизировали и продолжали отжиг при $750-850^\circ\text{C}$ в течение 48 часов (промежуточные перетирания через каждые 8 часов прокаливания).

3. Результаты и их обсуждение

Синтезированный образец двойного бората представляет собой сыпучий порошок белого цвета.

Кристаллическая структура $K_3Eu_3B_4O_{12}$ уточнена по рентгенограмме порошка методом Ритвельда. Положения атомов для начальной модели были взяты из структуры $K_3Gd_3B_4O_{12}$ и уточнены в изотропном приближении с «мягкими» ограничениями на расстояния В–О и углы связей В–О–В. Уточнение выполняли путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. Для описания формы пиков использовалась функция Пирсон-VII. Тепловые параметры (B_{iso}) для атомов Eu и K уточняли независимо, для атомов O и B принимали эквивалентными. В процессе уточнения вводились поправки на

текстурирование образца и анизотропное уширение пиков в рамках модели сферических гармоник [8]. Уточнение заселенностей позиций разупорядоченных атомов кислорода O1, O9 и O9r не проводилось, так как попытки уточнить заселенности разупорядоченных атомов не привели к улучшению описания рентгенограммы.

Результаты уточнения, полученные для $K_3Eu_3B_4O_{12}$ представлены в табл. 1, координаты атомов и тепловые параметры в табл. 2, а расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рис. 1.

Характерной особенностью структуры синтезированного соединения являются ажурные слои $[Eu_8(BO_3)_8]_{\infty}$, расположенные почти параллельно плоскости ab. Слои образованы пятиугольными бипирамидами EuO_7 , октаэдрами EuO_6 и присоединенными к ним через общие вершины треугольниками BO_3 (см. рис. 2). Связь между соседними слоями осуществляется посредством пятиугольных бипирамид EuO_7 , треугольников BO_3 и катионов калия.

Центрами свечения в исследуемой фазе являются ионы Eu^{3+} [9], обладающие интенсивной красной люминесценцией. Во всех спектрах выделяются пять полос, характерных для переходов в 4f-конфигурации иона Eu^{3+} с возбужденного метастабильного состояния 5D_0 на компоненты мультиплетов 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). На

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структуры $K_3Eu_3B_4O_{12}$

Пространственная группа:	$P2/c$
$a, \text{Å}$	10.6727(7)
$b, \text{Å}$	8.9086(6)
$c, \text{Å}$	13.9684(9)
$\beta, ^\circ$	110.388(2)
$V, \text{Å}^3$	1244.90(14)
Z	4
Интервал $2\theta, ^\circ$	8–100
Количество рефлексов	1295
Количество уточняемых параметров	120
$R_{\text{wp}}, \%$	1.77
$R_p, \%$	1.39
$R_{\text{exp}}, \%$	1.45
χ^2	1.22
$R_B, \%$	0.55

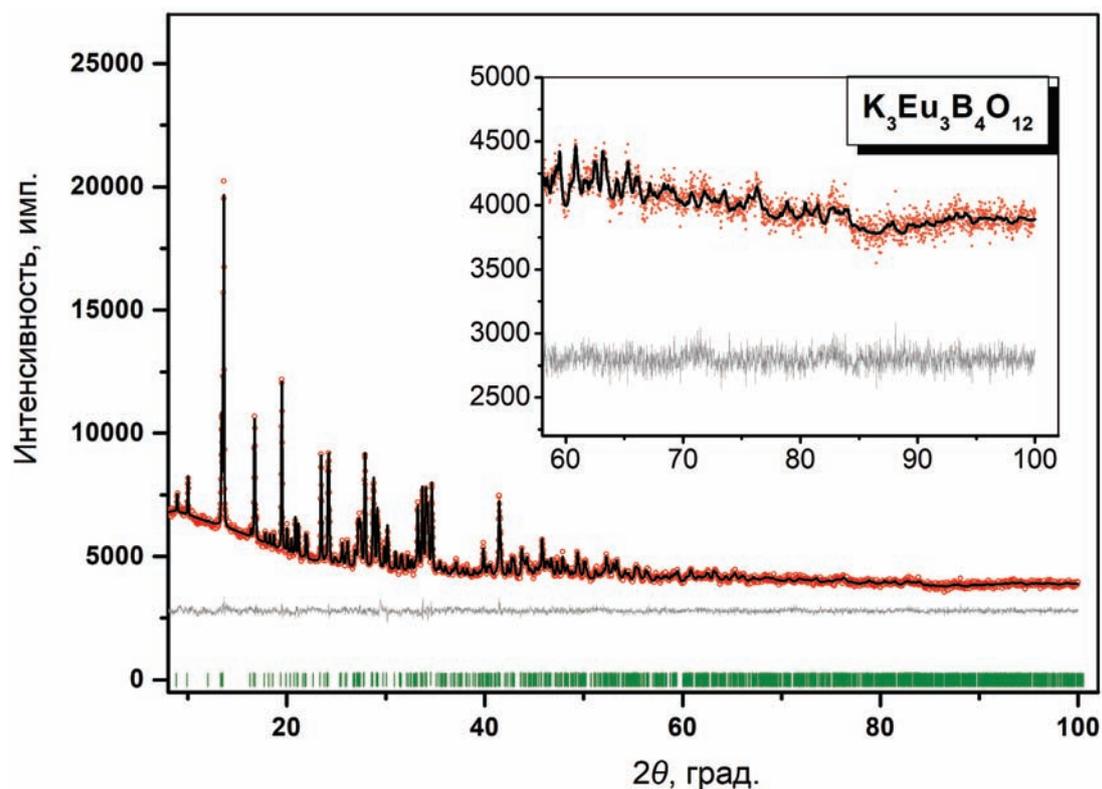


Рис. 1. Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы $K_3Eu_3B_4O_{12}$

Таблица 2. Относительные координаты и тепловые параметры (\AA^2) $K_3Eu_3B_4O_{12}$

Атом	x	y	z	Заселенность	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Eu1	1/2	0.6925 (8)	1/4	1	0.2 (4)
Eu2	0.7884 (6)	1.3014 (5)	0.2502 (4)	1	1.0 (3)
Eu3	0.6643 (6)	0.9684 (7)	0.1195 (4)	1	1.0 (3)
Eu4	1	0.7648 (8)	1/4	1	1.3 (4)
K1	0.418 (2)	0.357 (2)	0.095 (1)	1	1.5 (6)
K2	0.887 (2)	1.431 (2)	0.042 (1)	1	1.4 (7)
K3	0.798 (2)	0.935 (2)	0.402 (1)	1	1.5 (7)
B1	1/2	1.111 (3)	1/4	1	2.0 (15)
B2	0.737 (2)	0.594 (2)	0.228 (2)	1	2.0 (15)
B3	0.877 (3)	0.758 (3)	0.016 (2)	1	2.0 (15)
B4	0.626 (2)	1.221 (2)	-0.008 (2)	1	2.0 (15)
B5	1	1.101 (3)	1/4	1	2.0 (15)
O1	0.517 (3)	0.960 (2)	0.233 (2)	0.5	0.9 (5)
O2	0.392 (3)	1.156 (2)	0.274 (3)	1	0.9 (5)
O3	0.641 (2)	0.499 (3)	0.236 (2)	1	0.9 (5)
O4	0.854 (2)	0.539 (3)	0.220 (3)	1	0.9 (5)
O5	0.713 (3)	0.751 (4)	0.230 (3)	1	0.9 (5)
O6	0.847 (3)	0.712 (4)	-0.086 (2)	1	0.9 (5)
O7	0.999 (2)	0.721 (4)	0.088 (2)	1	0.9 (5)
O8	0.784 (2)	0.840 (4)	0.042 (2)	1	0.9 (5)
O9	0.502 (6)	1.154 (6)	-0.027 (3)	0.537	0.9 (5)
O9p	0.567 (5)	1.089 (3)	-0.058 (1)	0.463	0.9 (5)
O10	0.628 (3)	1.348 (2)	-0.067 (1)	1	0.9 (5)
O11	0.722 (3)	1.214 (2)	0.089 (2)	1	0.9 (5)
O12	0.891 (2)	1.025 (3)	0.253 (2)	1	0.9 (5)
O13	1	1.254 (2)	1/4	1	0.9 (5)

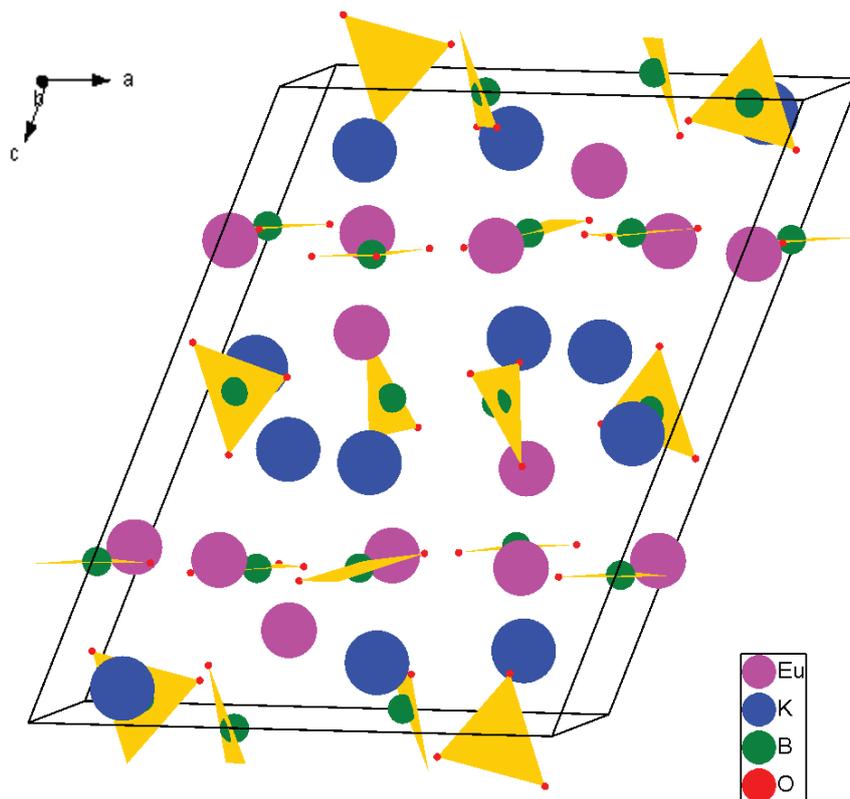


Рис. 2. Кристаллическая структура $K_3Eu_3B_4O_{12}$

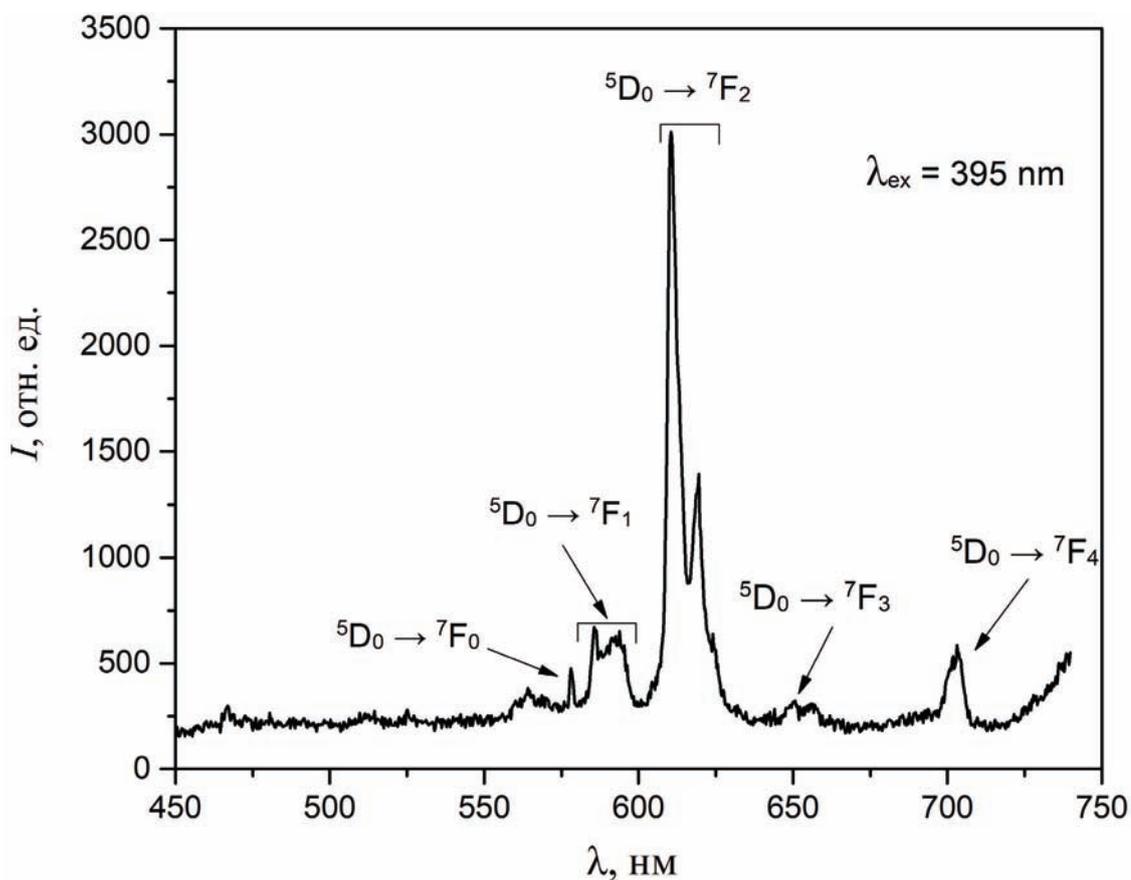


Рис. 3. Спектр люминесценции $K_3Eu_3B_4O_{12}$, длина волны возбуждения 395 nm

рис. 3 представлен спектр свечения $K_3Eu_3B_4O_{12}$, а в табл. 3 приведены длины волн составляющих спектров Eu^{3+} .

При изучении структуры люминесцентных материалов большой интерес представляет переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ конфигурации $4f$ иона Eu^{3+} . Тот факт, что в области данного перехода присутствует лишь один пик, характеризующийся незначительным уширением, свидетельствует о близком сходстве кристаллохимического окружения четырех позиций иона Eu^{3+} в элементарной ячейке. Отношение максимальных интенсивностей полос, соответствующих переходам $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ составляет 4.482, что указывает на низкую симметрию занимаемых пози-

ций ионом Eu^{3+} в кристаллической структуре $K_3Eu_3B_4O_{12}$ [10]. Это согласуется с результатами структурных исследований.

В спектре возбуждения (см. рис. 4) наблюдаются полосы $4f^6-4f^6$ -переходов европия с основного состояния на вышележащие уровни: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_5$ (320.0 nm), ${}^7D_0 \rightarrow {}^5D_4$ (363.6 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^5L_7$ (383.8 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395.5 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466.7 nm). Наиболее интенсивными являются две узкие резонансные полосы, соответствующие переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

4. Заключение

Таким образом, по керамической технологии путем ступенчатого отжига синтезирован новый двойной борат калия-европия состава $K_3Eu_3B_4O_{12}$. По результатам уточнения кристаллической структуры методом Ритвелда синтезированная фаза изоструктурна соединению $K_3Gd_3B_4O_{12}$, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 10.6727(7) \text{ \AA}$, $b = 8.9086(6) \text{ \AA}$, $c = 13.9684(9) \text{ \AA}$, $\beta = 110.388(2)^\circ$ (пр. гр. P2/c).

Изучены люминесцентные свойства $K_3Eu_3B_4O_{12}$. Свечение происходит благодаря оптическим переходам в $4f$ -конфигурации иона

Таблица 3. Длины волн (nm) составляющих спектров Eu^{3+} в $K_3Eu_3B_4O_{12}$

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
578.1	585.6	610.4	650.7	701.9
	586.5			
	590.2			
	592.6			
	593.8			
	596.2			
	619.8	656.5	703.0	

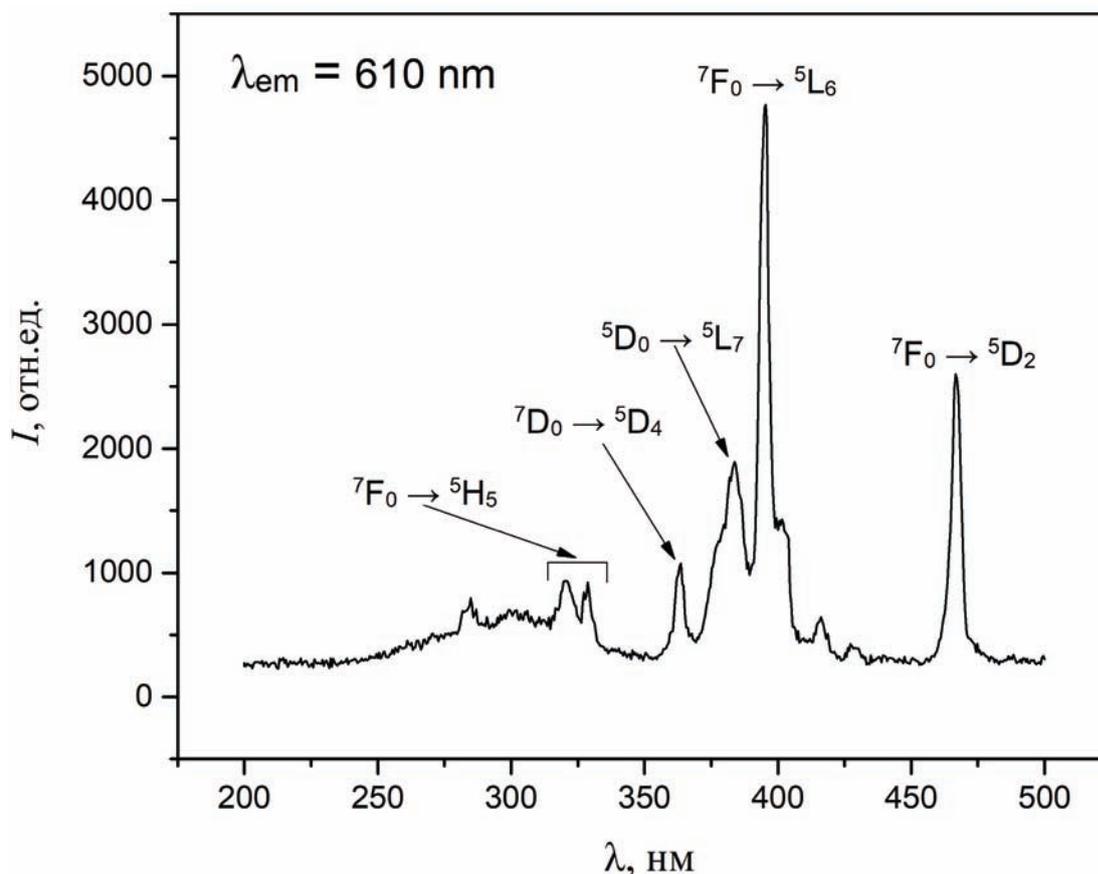


Рис. 4. Спектр возбуждения $K_3Eu_3B_4O_{12}$, длина волны регистрации 610 nm

Eu^{3+} . Наиболее яркое свечение, представляющее яркий красный монохромный цвет, отмечено в полосе электродипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, что удобно при создании экранных люминофоров, обладающих высокой контрастностью цветов.

Благодарности

Рентгенографические данные получены на оборудовании ЦКП Бурятского научного центра СО РАН. Спектры люминесценции получены на оборудовании ЦКП Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Xie Z., Mutailipu M., He G., Han G., Wang Y., Yang Z., Zhang M., Pan S. A series of rare-earth borates $K_7MRE_2B_{15}O_{30}$ (M = Zn, Cd, Pb; RE = Sc, Y, Gd, Lu) with large second harmonic generation responses. *Chemistry of Materials*. 2018;30(7): 2414–2423. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00491>
2. Mutailipu M., Xie Z., Su X., Zhang M., Wang Y., Yang Z., Janjua M. R. S. A., Pan S. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*. 2017;139(50): 18397–18405. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11263>
3. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Dorzhieva S. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Tushinova Yu. L., Yeliseyev A. P. Exploration of structural, thermal, vibrational and spectroscopic properties of new non-centrosymmetric double borate $Rb_3NdB_6O_{12}$. *Advanced Powder Technology*. 2017;28(5): 1309–1315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.02.019>
4. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Stefanovich S. Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric selfactivated borate $Rb_3EuB_6O_{12}$ with B_5O_{10} units. *Materials & Design*. 2018;140: 488–494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.004>

5. Subanakov A. K., Kovtunets E. V., Bazarov B. G., Dorzhieva S. G., Bazarova J. G. New double holmium borates: $Rb_3HoB_6O_{12}$ and $Rb_3Ho_2B_3O_9$. *Solid State Sciences*. 2020;105: 106231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106231>

6. Zhao J., Zhao D., Liu B.-Z., Xue Y.-L., Fan Y.-P., Zhang S.-R., Zong Q. $K_3Gd_3B_4O_{12}$: a new member of rare-earth orthoborate for luminescent host matrix. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29(24): 20808–20819. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0223-6>

7. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. *User's Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008. 68 p.

8. Järvinen M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography*. 1993;26(4): 525–531. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889893001219>

9. Tanner P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chemical Society Reviews*. 2013;12: 5090 DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs60033e>

10. Zhao D., Ma F.-X., Wu Z.-Q., Zhang L., Wei W., Yang J., Zhang R.-H., Chen P.-F., Wu S.-X. Synthesis, crystal structure and characterizations of a new red phosphor $K_3EuB_6O_{12}$. *Materials Chemistry and Physics*. 2016;182: 231–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.027>

Информация об авторах

Ковтунец Евгений Викторович, аспирант лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: kovtunets@binm.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>.

Субанаков Алексей Карпович, к. х. н., с. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: subanakov@binm.bscnet.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1674-283X>.

Базаров Баир Гармаевич, д. ф.-м. н., доцент, в. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.