

УДК 548.3

К 100-летию кафедры кристаллографии
Санкт-Петербургского государственного университета**ДВОЙНЫЕ БОРАТЫ СИСТЕМЫ $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$:
КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**© 2025 г. Я. П. Бирюков¹, Р. С. Бубнова^{1,*}, С. К. Филатов²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
филиал НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Санкт-Петербург, Россия²Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: rimta_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 01.11.2024 г.

После доработки 03.12.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Представлены данные о синтезе двойных боратов, кристаллизующихся в системе $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, и Eu^{3+} -активированных люминофоров на их основе, а также о корреляциях между их химическим составом, кристаллическим строением, термическими и оптическими свойствами. На основании результатов исследования всех известных сегодня двойных $\text{Ba}-\text{Lu}$ -боратов продемонстрировано, что поиск новых соединений в этой системе, как и разработка оптических материалов на их основе, является перспективным направлением в области создания новых функциональных материалов для светодиодных приложений.

DOI: 10.31857/S0023476125030045, EDN: BECDYT

ВВЕДЕНИЕ

В тройных оксидных системах $\text{AEEO}-\text{REE}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ (AEE – щелочноземельные металлы Ba и Sr , REE – редкоземельные металлы Y , $\text{Pr}-\text{Lu}$) за счет изоморфных замещений в позициях AEE^{2+} и REE^{3+} обнаружено большое разнообразие как индивидуальных соединений, так и твердых растворов на их основе. Наряду с многочисленными положительными технологическими характеристиками боратов возможность таких замещений, в первую очередь редкоземельных металлов, позволила рассматривать соединения данных систем как перспективные оптические материалы, в частности матрицы люминофоров [1, 2]. Первый известный двойной борат системы $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, слоистый $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{VO}_3)_3$, получили и структурно охарактеризовали А.Б. Илюхин и Б.Ф. Джурицкий (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) в 1993 г. [3]. Годом позднее кристаллическую структуру $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{VO}_3)_3$ уточнили и описали в [4], где также впервые исследовали люминесцентные свойства изоструктурного аналога $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{VO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$. Работа [4] послужила стимулом к поиску новых двойных боратов в этой системе, а также их последующей активации редкоземельными металлами с целью разработки пер-

спективных люминофоров. Впоследствии матрица $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{VO}_3)_3$ была активирована ионами Tb^{3+} [5], Ce^{3+} [6], Eu^{2+} [7] и Ce^{3+} , $\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [8]. Следующим обнаруженным двойным боратом этой системы оказался $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{V}_3\text{O}_6)_3$ [9, 10], перспективный материал-сцинтиллятор для детекторов радиационного излучения [11]. В [12] на основе этой матрицы были успешно получены излучающие красный свет люминофоры $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{V}_3\text{O}_6)_3:\text{Eu}^{3+}$. Комбинация методов термического анализа (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии) и терморентгенографии в изучении $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{V}_3\text{O}_6)_3$ позволила установить температуру начала процесса твердофазного разложения ($\sim 800^\circ\text{C}$) с образованием неизвестной фазы, при дальнейшем изучении оказавшейся новым кубическим боратом $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{V}_2\text{O}_5)_3$, структура которого впервые уточнена в [13]. Матрица $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{V}_2\text{O}_5)_3$ привлекла большое внимание исследователей благодаря положительным люминесцентным характеристикам. Например, был синтезирован промышленный образец светодиода с излучающим синим свет люминофором $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{V}_2\text{O}_5)_3:\text{Ce}^{3+}$ [14]. Активирование ионами Eu^{3+} привело к получению люминофоров с настраиваемым цветом свечения от синего до красного [15]. Известны активированные

$\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ и Vi^{3+} высокоэффективные излучающие синий свет люминофоры на основе $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ [16–18]. Как и в случае $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{B}_3\text{O}_6)_3$, $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ испытывал с ростом температуры твердофазное разложение с образованием при 800°C неизвестной фазы [13]. Из расплавленного образца $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ были отобраны монокристаллы, при дальнейшем изучении оказавшиеся моноклинными боратами $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{BO}_3)_9$ нового структурного типа. Они были успешно получены в виде поликристаллов и монокристаллов и структурно охарактеризованы в [19]. Сегодня известны Eu^{3+} -активированные, излучающие красный свет люминофоры на основе $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{BO}_3)_9$ с квантовым выходом $\sim 27\%$ [20], а также синего и зеленого свечения $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{BO}_3)_9:\text{Ce}^{3+}$, активированные $\text{Sr}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ [21]. Последним известным двойным боратом данной системы является $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ [22]. Коактивация этой матрицы ионами $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ позволила получить люминофоры зеленого свечения с выдающимися оптическими характеристиками, такими как высокий квантовый выход ($\sim 90\%$), хорошие термическая стабильность и индекс цветопередачи [23]. Коактивацией матрицы ионами $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ были получены излучающие синий свет люминофоры с квантовым выходом $\sim 92\%$ [24], а введение ионов Eu^{3+} позволило разработать излучающие красный свет люминофоры с хорошей чистотой цвета (97.8%) и координатами цветности ($x = 0.643$, $y = 0.356$), близкими к стандарту National Television System Committee (NTSC) ($x = 0.670$, $y = 0.333$) [25].

В настоящей работе впервые обобщаются результаты изучения всех известных двойных боратов системы $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, их кристаллографических, термических и оптических характеристик. Сопоставлены и рассмотрены особенности химического состава и кристаллического строения, а также их вклад в наблюдаемые физические свойства боратов.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ

Для удобства все известные двойные бораты системы $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 1. Бораты $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{BO}_3)_9$, $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Ba}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ ($x = 0-0.375$) и $\text{Ba}_3\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ ($x = 0-0.85$) получены методом многоступенчатого твердофазного синтеза, а образующие монокристаллы люминофоры $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5(\text{BO}_3)_9$ ($x = 0-0.2$) – кристаллизацией из охлажденного расплава (табл. 1). Синтез и активацию матриц осуществляли с использованием реактивов Lu_2O_3 (чистота 99.93%), Eu_2O_3 (99.95%), BaCO_3 (99.99%) и H_3BO_3 (99.90%), рассчитанных в соответствующих стехиометрических соотношениях. Выдерживание образцов при высоких температурах осуществляли в несколько этапов с промежуточным перетиранием, прессованием таблеток и рентгенофазовым контролем.

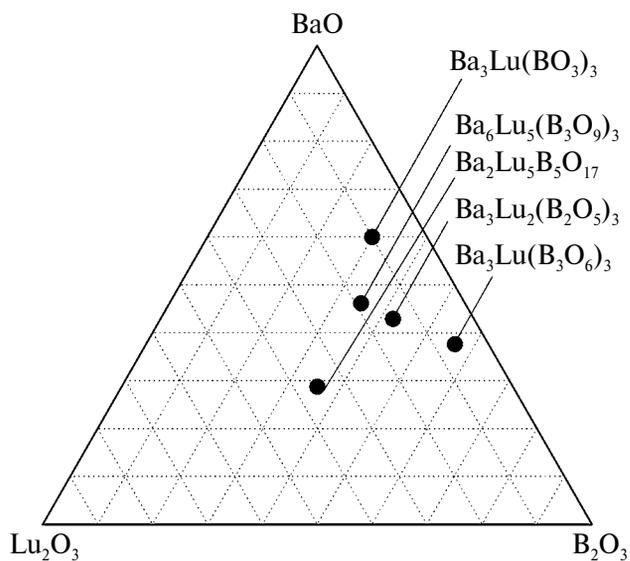


Рис. 1. Двойные бораты, кристаллизующиеся в тройной оксидной системе $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

Дальнейшие исследования включали в себя определение фазового состава, его количественную оценку и уточнение кристаллических структур по данным порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции. Терморентгенографические эксперименты выполняли для каждого бората (за исключением Eu^{3+} -активированных люминофоров) с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}_{\alpha 1+2}$, 40 кВ и 35 мА, PSD D/teX Ultra high-speed detector, углы 2θ варьировались от 5° до 125° , температура – от 25 до 1000°C). Обработка данных и расчет главных значений тензора термического расширения проведены с использованием программного комплекса RietveldToTensor [26]. Температуры эндо- и экзотермических эффектов определяли методом термического анализа (дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии), температуры плавления некоторых боратов – методом отжига и закалки. Подробные условия экспериментов описаны в [13, 19, 22, 27, 28].

Оптические измерения проводили для твердых растворов $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5(\text{BO}_3)_9$ ($x = 0.02-0.2$), $\text{Ba}_3(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ ($x = 0.01-0.375$) и $\text{Ba}_3\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ ($x = 0-0.85$) с использованием спектрометров Horiba LabRam HR800, Perkin Elmer Lambda 1050 и Horiba Fluorolog-3. Подробно эксперименты описаны в [12, 15, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическое строение

Некоторые кристаллографические данные изученных боратов приведены в табл. 2. В кристаллическом строении двойных боратов этой системы обнаружены следующие анионные группировки:

Таблица 1. Некоторые условия синтеза двойных боратов системы BaO–Lu₂O₃–B₂O₃

Борат	BaO : Lu ₂ O ₃ : B ₂ O ₃	Синтез				
		Метод	Этап			
			1	2	3	4
Ba ₆ (Lu _{1-x} Eu _x) ₅ (BO ₃) ₉ (x = 0–0.2)	12 : 5 : 9	Твердофазный синтез	500°C/25 ч	910°C/30 ч	1000°C/60 ч	
		Кристаллизация из расплава	500°C/25 ч	1250°C/1 ч + 10 ч		
Ba ₂ Lu ₅ B ₅ O ₁₇	4 : 5 : 5		600°C/5 ч	900°C/25 ч	1190°C/15 ч	
Ba ₃ Lu(BO ₃) ₃	6 : 1 : 3		500°C/25 ч	900°C/25 ч		
Ba ₃ (Lu _{1-x} Eu _x) ₂ (B ₂ O ₅) ₃ (x = 0–0.375)	3 : 1 : 3	Твердофазный синтез	500°C/25 ч	880°C/25 ч	900°C/25 ч	910°C/25 ч
Ba ₃ Lu _{1-x} Eu _x (B ₃ O ₆) ₃ (x = 0–0.85)	6 : 1 : 9		600°C/3 ч	900°C/30 ч		

Таблица 2. Некоторые кристаллографические характеристики двойных боратов системы BaO–Lu₂O₃–B₂O₃

Борат	Анион	Сингония, пр. гр., Z	Параметры элементарной ячейки				Объем элементарной ячейки V, Å ³	Литература
			a, Å	b, Å	c, Å	β, град		
Ba ₆ Lu ₅ (BO ₃) ₉	n = 1 1Δ : Δ	Моноклинная, C2/c, 4	13.093	9.997	20.488	106.82	2566.86	[19]
Ba ₂ Lu ₅ B ₅ O ₁₇	n = 1 1Δ : Δ	Ромбическая, Pbcn, 4	17.316	6.555	12.848	90	1458.46	[22]
Ba ₃ Lu(BO ₃) ₃	n = 1 1Δ : Δ	Гексагональная, P6 ₃ cm, 6	9.382		17.421	90	1327.99	[4]
Ba ₃ Lu ₂ (B ₂ O ₅) ₃	n = 2 2Δ : ΔΔ	Кубическая, Ia3̄, 8	14.182			90	2852.39	[13]
Ba ₃ Lu(B ₃ O ₆) ₃	n = 3 3Δ : 3Δ	Гексагональная, P6 ₃ /m, 2	7.171	16.881		90	751.92	[9]

изолированные борокислородные треугольники [BO₃]³⁻ (три соединения), диборатные [B₂O₅]⁴⁻ и триборатные [B₃O₆]³⁻ группы (по одному соединению). Катионный каркас формируют лутеций-кислородные полиэдры, главным образом октаэдры [LuO₆]⁹⁻, и искаженные барий-кислородные многогранники [BaO_n]^{m-} (n = 6–12, m = 10–22). Разнообразие кристаллических структур приведено на рис. 2.

Двойные Ba–Lu-бораты с изолированными треугольниками (n = 1, 1Δ : Δ). К таким боратам относятся три соединения указанной системы. Кристаллическая структура Ba₆Lu₅(BO₃)₉ (BaO : Lu₂O₃ : B₂O₃ = 12 : 5 : 9) впервые расшифрована и уточнена в [19] (CCDC № 1917796) (рис. 2а). Борат кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. C2/c (табл. 2). Кристаллическое строение может быть описано как смешанный катионно-анионный каркас. В структуре обнаружен редкий для боратов

статический беспорядок, проявляющийся в частичной заселенности (1/2) атомов кислорода O6, O7 и O12, что приводит к образованию двух возможных треугольных координаций атома бора B1, а также шести- или семивершинной координации сочленяющегося с этим треугольником барий-кислородного полиэдра. Четыре других атома бора образуют с атомами кислорода изолированные треугольники. Атомы лутеция находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода; эти октаэдры связываются между собой вершинами, формируя цепочки, вытянутые вдоль оси c. Атомы бария образуют с атомами кислорода искаженные полиэдры с координационными числами (КЧ) 6–7, 8 и 11, которые соединяются между собой общими ребрами, а с треугольниками [BO₃]³⁻ и октаэдрами [LuO₆]⁹⁻ — общими вершинами и ребрами. Результаты уточнения кристаллической структуры Ba₂Lu₅B₅O₁₇ (BaO : Lu₂O₃ : B₂O₃ = 4 : 5 : 5) приведены в [22] (CCDC

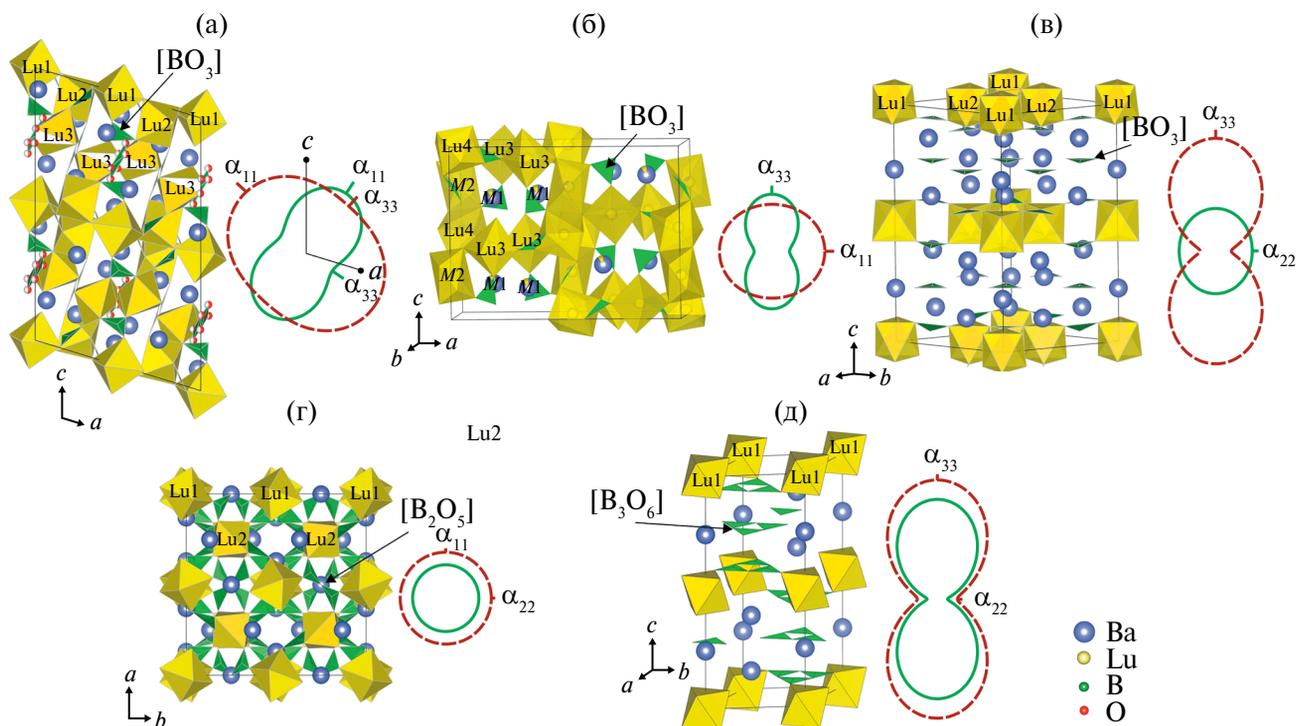


Рис. 2. Кристаллические структуры двойных боратов системы $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и главных сечений поверхности тензора термического расширения при 25 (сплошная линия) и 800°C (пунктирная линия): $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{BO}_3)_9$ (а), $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ (б), $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ (в), $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ (г), $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ (д)

№ 2389677). Борат изоструктурен Y-аналогу [29], кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $Pbcn$. Кристаллическая структура также имеет черты смешанного катионно-анионного каркаса. Атомы бора образуют с атомами кислорода изолированные треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис. 2б). Структурный беспорядок проявляется в одновременном заселении позиций $M1$ и $M2$ катионами Ba^{2+} и REE^{3+} : позиция $M1$ заселена примерно на 90% барием, а $M2$ – на 80% иттрием [29]. Атомы Lu2 и Lu4 располагаются в семивершинниках $[\text{LuO}_7]^{11-}$, Lu3 – в октаэдрах $[\text{LuO}_6]^{9-}$. Атомы Ba1 находятся в десятивершинниках $[\text{BaO}_{10}]^{18-}$. Борат $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{BaO} : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 6 : 1 : 3$) кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3cm$ [4] (ICSD № 39744). В кристаллической структуре выделяются чередующиеся слои, сложенные октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$ и полиэдрами $[\text{BaO}_9]^{16-}$ (рис. 2в). Атомы бора координированы тремя атомами кислорода, образуют изолированные треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$, располагающиеся между слоями.

Двойные Ва–Лу-бораты с диборатными группами ($n = 2$, $2\Delta : \Delta\Delta$). Кубический борат $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_3$ ($\text{BaO} : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 3 : 1 : 3$) кристаллизуется в пр. гр. $Ia\bar{3}3$ [13]. Треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ соединяются общей вершиной O2 с образованием диборатных групп $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ (рис. 2г). Атомы лютеция находятся в изолированных друг от друга правильных октаэдрах $[\text{LuO}_6]^{9-}$ и $[\text{Lu}_2\text{O}_6]^{9-}$, связанных вершинами с

треугольниками. Атомы бария образуют с атомами кислорода полиэдры $[\text{BaO}_9]^{16-}$.

Двойные Ва–Лу-бораты с триборатными группами ($n = 3$, $3\Delta : 3\Delta$). $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ ($\text{BaO} : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 6 : 1 : 9$) кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/m$ [9] (ICSD № 160527). Кристаллическая структура может быть охарактеризована как псевдослоистая: слои, сложенные октаэдрами $[\text{LuO}_6]^{9-}$, чередуются со слоями, сложенными полиэдрами $[\text{BaO}_9]^{16-}$ и $[\text{Ba}_2\text{O}_{12}]^{22-}$. Треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ соединяются общими вершинами, образуя жесткие триборатные группы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ (рис. 2д).

Термические свойства двойных Ва–Лу-боратов

Некоторые термические свойства изученных боратов приведены в табл. 3, из которой видно, что двойные бораты системы $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ можно отнести к соединениям с относительно высокой температурой плавления ($T_{\text{пл}}$), превышающей 1000°C.

Несмотря на разную стехиометрию, температуры плавления боратов различаются незначительно. Наиболее тугоплавкими среди изученных соединений являются бораты с изолированными треугольниками $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ ($T_{\text{пл}} \sim 1250^\circ\text{C}$) [4] с самым низким содержанием B_2O_3 -компонента 30–35%. Несмотря на то что содержание B_2O_3 -компонента в $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{BO}_3)_9$ составляет 36%,

Таблица 3. Некоторые термические свойства двойных боратов системы BaO–Lu₂O₃–V₂O₅

Борат	T _{разл} , °C	T _{пл} , °C	Главные значения тензора термического расширения, α (10 ⁶ °C ⁻¹)									
			25°C					800°C				
			α ₁₁	α ₂₂	α ₃₃	α _γ	Δ _{max}	α ₁₁	α ₂₂	α ₃₃	α _γ	Δ _{max}
Ba ₆ Lu ₅ (VO ₃) ₉	–	1170	20.3	–1.4	8.8	27.7	1.1	22.6	–4.7	19.3	37.2	1.5
Ba ₂ Lu ₅ V ₅ O ₁₇	–	1250	4.5	7.7	14.6	26.8	0.5	12.1	11.6	11.0	34.8	0.04
Ba ₃ Lu(VO ₃) ₃	–	1255	9.1		10.5	28.6	0.07	5.2		36.3	46.8	0.7
Ba ₃ Lu ₂ (V ₂ O ₅) ₃	~800	1058	5.7			17.1	0	8.9			26.8	0
Ba ₃ Lu(V ₃ O ₆) ₃	~800	1047	3.4		32.1	38.9	0.8	6.5		40.9	54.1	0.7

Примечание. Δ_{max} = (α_{max} – α_{min})/(α_{max} + α_{min}).

его температура плавления ниже на 80°C, что, вероятно, обусловлено вызванной термическими деформациями неустойчивостью кристаллической структуры [19]. Отметим, что бораты с изолированными треугольниками – единственные из изученных, не претерпевающие с ростом температуры твердофазного разложения. Температуры плавления Ba₃Lu(V₃O₆)₃ и Ba₃Lu₂(V₂O₅)₃ составляют 1047 и 1058°C [13, 27], содержание компонента BaO в них примерно одинаковое (~40%), Lu₂O₃ – в 3 раза больше в Ba₃Lu₂(V₂O₅)₃, а V₂O₅ – 57 и 43% в Ba₃Lu(V₃O₆)₃ и Ba₃Lu₂(V₂O₅)₃ соответственно. Оба бората с ростом температуры начиная с ~800°C хотя и остаются доминирующими фазами до самого плавления, претерпевают твердофазное разложение с образованием простых и двойных Ba–Lu-боратов.

Основной вклад в анизотропию термического расширения двойных Ba–Lu-боратов вызван термическими колебаниями борокислородных группировок, их предпочтительной ориентацией в пространстве, что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов [30]. Исключением является кубический Ba₃Lu₂(V₂O₅)₃, расширяющийся, что ожидаемо, изотропно (рис. 2г). Исходя из расчета коэффициентов термического расширения длин связей и полиэдров было установлено, что наибольший вклад в расширение Ba₃Lu₂(V₂O₅)₃ вносят термические деформации наиболее слабых барий-кислородных связей и соответствующих полиэдров, гораздо в меньшей степени – лутеций-кислородных [13]. Моноклинный Ba₆Lu₅(VO₃)₉ характеризуется наибольшей анизотропией термического расширения (Δ_{max} = 1.1–1.5), что ожидаемо для самого низкосимметричного среди исследуемых боратов, содержащих изолированные треугольные борокислородные группировки. Во всем интервале температур исследования наблюдается сжатие вдоль оси *b* (табл. 3), параллельно плоскостям с наибольшим числом треугольников [VO₃]³⁻. Дополнительным механизмом термического расширения являются

сдвиговые деформации [31]: максимальное термическое расширение при 25°C наблюдается вдоль направления, близкого к короткой диагонали параллелограмма *ac*, а с ростом температуры – практически вдоль длинной диагонали (рис. 2а) [19]. Механизмом термического расширения ромбического Ba₂Lu₅V₅O₁₇ может быть изменение угла наклона изолированных треугольников [VO₃]³⁻. Так, при комнатной температуре борат расширяется максимально в направлении, перпендикулярном плоскости нахождения наибольшего числа треугольников [VO₃]³⁻, т.е. вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 1б), а степень анизотропии Δ_{max} = 0.5. Хотя с ростом температуры расширение становится практически изотропным (Δ_{max} = 0.04 при 800°C), наибольшим линейный коэффициент термического расширения становится вдоль кристаллографической оси *a* (табл. 3). Это может быть следствием разворота и/или изменения угла наклона треугольников [VO₃]³⁻, вызванного искажением соседних связей барий–кислород и лутеций–кислород и полиэдров, сочленяющихся с треугольниками посредством общих ребер и вершин [22]. Ранее схожее поведение было обнаружено для ряда монокристаллов боратов группы хантита REEFe₃(VO₃)₄ (REE = Nd, S, Ho) [32]. В Ba₃Lu(VO₃)₃ степень анизотропии расширения изменяется противоположным образом – при комнатной температуре расширение практически изотропно (Δ_{max} = 0.07), а при 800°C анизотропия возрастает до Δ_{max} = 0.7 (табл. 3). Во всем диапазоне температур термическое расширение, характерное для боратов с треугольными радикалами, максимально вдоль кристаллографической оси *c*, т.е. перпендикулярно плоскости нахождения треугольников [VO₃]³⁻ (рис. 2в, табл. 3) [28]. В структуре бората Ba₃Lu(V₃O₆)₃ содержатся жесткие [V₃O₆]³⁻-группы, сложенные тремя связанными вершинами треугольниками [VO₃]³⁻, которые обуславливают анизотропию термического расширения этого соединения. Так, во всем интервале температур

Таблица 4. Средние длины связей (при 25°C) в изученных двойных боратах системы ВаО–Lu₂O₃–V₂O₃

Борат	Средняя длина связи, Å			Литература
	<Ва–О>	<Lu–О>	<В–О>	
Va ₆ Lu ₅ (VO ₃) ₉	2.85	2.24	1.38	[19]
Va ₂ Lu ₅ V ₅ O ₁₇	2.88	2.3	1.34	[22]
Va ₃ Lu(VO ₃) ₃	2.83	2.21	1.38	[4]
Va ₃ Lu ₂ (V ₂ O ₅) ₃	2.85	2.21	1.38	[13]
Va ₃ Lu(V ₃ O ₆) ₃	2.97	2.16	1.4	[9]

исследования максимальное расширение наблюдается перпендикулярно плоскости [V₃O₆]³⁻-групп, т.е. вдоль кристаллографической оси *c*, в то время как минимальное – в плоскости *ab* (рис. 2д, табл. 3) [27]. На основании кристаллохимического анализа строения Va₃Lu(V₃O₆)₃ в [27] показано, что средняя длина связи <Ва–О> составляет 2.97 Å (табл. 4), а наибольшее количество связей Ва–О вытянуто вдоль кристаллографической оси *c*, что усиливает интенсивность как линейного термического расширения в этом направлении, так и объемного расширения. Средняя длина наименее прочных связей <Ва–О> в изученных боратах колеблется от 2.83 до 2.88 Å; исключением является Va₃Lu(V₃O₆)₃, где <Ва–О> = 2.97 Å (табл. 4). Вероятно, наиболее длинные и наименее прочные связи барий–кислород в структуре, а также соответствующие крупные (КЧ = 12) полиэдры вносят вклад в наибольший объемный коэффициент термического расширения среди изученных двойных боратов (табл. 3).

Оптические свойства Eu³⁺-активированных люминофоров на основе двойных Ва–Lu-боратов

Для выявления связи люминесцентных характеристик с кристаллическим строением приведены только изученные в работе объекты, для исследования которых условия экспериментов были согласованы между собой, а именно люминофоры Va₆Lu₅(VO₃)₉:Eu³⁺, Va₃Lu₂(V₂O₅)₃:Eu³⁺ и Va₃Lu(V₃O₆)₃:Eu³⁺ [12, 15, 20]. Однако в данном

контексте нельзя не отметить изученные в [25] люминофоры Va₂Lu_{4.98}La_{0.02}V₅O₁₇:Eu³⁺ с оптимальной концентрацией $x(\text{Eu}^{3+}) = 0.5$, демонстрирующие высокую степень чистоты цвета 97.8%, квантовый выход 27.1% и обладающие близкими к стандарту National Television Standard Committee (NTSC) ($x = 0.670$, $y = 0.330$) координатами цветности CIE ($x = 0.643$, $y = 0.356$), что в перспективе позволяет рассматривать их как потенциальные излучающие красный свет люминофоры для светодиодов белого света. В [33] изоструктурная матрица Va₃Eu(VO₃)₃ активирована ионами Lu³⁺, оптимальная концентрация которых составила $x(\text{Lu}^{3+}) = 0.3$. Этот люминофор характеризовался высокой степенью чистоты цвета 91.4% и квантовым выходом 87%, на основе которого был разработан прототип чипа светодиода белого теплого света.

Некоторые характеристики изученных люминофоров Va₆Lu₅(VO₃)₉:Eu³⁺, Va₃Lu₂(V₂O₅)₃:Eu³⁺ и Va₃Lu(V₃O₆)₃:Eu³⁺ приведены в табл. 5. С ростом концентрации $x(\text{Eu}^{3+})$ параметры и объемы элементарных ячеек изученных боратов-люминофоров закономерно возрастают (до достижения предела изоморфной замещаемости) в связи с большим ионным радиусом атомов европия по сравнению с лутецием. Как видно из табл. 5, оптимальная концентрация $x(\text{Eu}^{3+})$ для люминофоров Va₆Lu₅(VO₃)₉:Eu³⁺ составляет 0.08, или 1.1 ат. %, при которой квантовый выход достигает 28%, после чего происходит постепенное тушение интенсивности люминесценции. Для выявления возможных причин тушения люминесценции по рентгенодифракционным данным уточняли заселенность неэквивалентных позиций Lu ионами Eu³⁺. Так, в Va₆Lu₅(VO₃)₉:Eu³⁺ имеются три такие октаэдрические позиции ($n = 3$), различающиеся размером, или объемом, полиэдра. Рост интенсивности люминесценции наблюдается тогда, когда больший по размеру ион Eu³⁺ заполняет наиболее крупные, т.е. наиболее подходящие для него два полиэдра [LuO₆]⁹⁻, а с началом заполнения самого маленького октаэдра происходит тушение люминесценции [20]. Координаты цветности CIE изученных люминофоров Va₆Lu₅(VO₃)₉:Eu³⁺ с $x(\text{Eu}^{3+}) = 0.04–0.2$ оказались одинаковыми ($x = 0.6658$, $y = 0.3340$), что близко к стандарту NTSC. Для люминофоров Va₃Lu₂(V₂O₅)₃:Eu³⁺ оптимальная концентрация

Таблица 5. Некоторые характеристики изученных люминофоров на основе двойных боратов системы ВаО–Lu₂O₃–V₂O₃

Люминофоры	λ_{ex} , нм	$x(\text{Eu}^{3+})$	Eu ³⁺ , ат. %	Число позиций <i>n</i>	QY, %	Литература
Va ₆ Lu ₅ (VO ₃) ₉ :Eu ³⁺		0.08	1.1	3	28	[20]
Va ₃ Lu ₂ (V ₂ O ₅) ₃ :Eu ³⁺	312	0.18	1.5	2	12	[15]
Va ₃ Lu(V ₃ O ₆) ₃ :Eu ³⁺		0.4	1.2	1	8	[12]

Примечание. QY – квантовый выход.

$x(\text{Eu}^{3+})$ равна 0.18, или 1.5 ат. %. В структуре этого бората имеются две позиции Lu, различающиеся размером координационного полиэдра. Как и в случае $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{VO}_3)_9:\text{Eu}^{3+}$, было обнаружено, что тушение происходит с началом замещения $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ в наименьшем по размеру лутеций-кислородном октаэдре [15]. В кристаллической структуре люминофоров $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{V}_3\text{O}_6)_3:\text{Eu}^{3+}$ имеется одна неэквивалентная позиция Lu, подходящая для изоморфного замещения $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$; тушение люминесценции происходит при $x(\text{Eu}^{3+}) = 0.4$, что главным образом связано с сокращением расстояний между активными центрами [12]. Согласно табл. 5 большее число неэквивалентных позиций соотносится с большим квантовым выходом, оптимальная концентрация иона-активатора в изученных люминофорах примерно одинакова. Выявленные закономерности могут оказаться полезными как для выбора потенциальных матриц, опирающегося на первичный анализ их кристаллического строения, так и для получения люминофоров на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая данные о химическом составе, кристаллической структуре, термических и оптических свойствах двойных боратов системы BaO–Lu₂O₃–V₂O₅, можно выделить следующие закономерности. В кристаллическом строении трех из пяти известных двойных барий-лутециевых боратов, в которых содержание V₂O₅-компонента не превышает 36%, содержатся изолированные треугольники $[\text{VO}_3]^{3-}$, в двух боратах – диборатные $[\text{V}_2\text{O}_5]^{4-}$ (содержание V₂O₅ 43%) и триборатные $[\text{V}_3\text{O}_6]^{3-}$ (содержание V₂O₅ 57%) группы. За исключением разупорядоченных структур $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{VO}_3)_9$ и $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{V}_5\text{O}_{17}$, где атомы лутеция могут быть координированы семью атомами кислорода, в остальных структурах они координируются шестью атомами кислорода с образованием октаэдров $[\text{LuO}_6]^{9-}$; для атомов бария КЧ = 6–12. Температуры плавления боратов с изолированными треугольниками примерно на 100–200°C выше, чем боратов с диборатными и триборатными группами. Основной вклад в анизотропию термического расширения двойных Ba–Lu-боратов вносят тепловые колебания борокислородных группировок. За исключением изотропно расширяющегося кубического $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{V}_2\text{O}_5)_3$, степень анизотропии термического расширения изученных боратов при комнатной температуре изменяется от очень слабой ($\Delta_{\text{max}} = 0.07$ для $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{VO}_3)_3$) до умеренной ($\Delta_{\text{max}} = 1.1$ для самого низкосимметричного $\text{Ba}_6\text{Lu}_5(\text{VO}_3)_9$). Коэффициент объемного термического расширения α_V (при 25°C) двойных Ba–Lu-боратов варьируется от 17.1×10^{-6} до $38.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Так, объемное расширение кубического $\text{Ba}_3\text{Lu}_2(\text{V}_2\text{O}_5)_3$ наименьшее ($\alpha_V = 17.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), в случае боратов с изолированными треугольниками $\alpha_V = 26.8\text{--}28.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,

в случае гексагонального $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{V}_3\text{O}_6)_3$ объемное расширение наибольшее ($\alpha_V = 38.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), что, вероятно, связано с наиболее длинными и наименее прочными связями барий–кислород и соответствующими крупными полиэдрами в его структуре. Наблюдаемая зависимость оптических характеристик (квантовый выход и тушение люминесценции) Eu^{3+} -активированных люминофоров на основе двойных Ba–Lu-боратов от особенностей кристаллического строения (числа неэквивалентных кристаллографических позиций для редкоземельных металлов) может оказаться полезной для рационального поиска и синтеза новых боратов-люминофоров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ – ИХС (№ 1023033000085-7-1.4.3). Работа С.К. Филова поддержана Российским научным фондом (грант № 22-13-00317), Я.П. Бирюкова – стипендией Президента РФ (СП-408.2022.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khamaganova T.N.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 187.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1719-6>
2. *Mutailipu M., Poepelmeier K.R., Pan S.* // Chem. Rev. 2020. V. 121. P. 1130.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
3. *Илюхин А.Б., Джурунский Б.Ф.* // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. С. 1625.
4. *Cox J.R., Keszler D.A., Huang J.* // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 2008.
<https://doi.org/10.1021/cm00047a021>
5. *Wang D.-Y., Chen T.-M., Cheng B.-M.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 2961.
<https://doi.org/10.1021/ic202241h>
6. *Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y.* // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. С. 70.
<https://doi.org/10.7868/S0030403414070034>
7. *Tang Z., Du F., Liu H. et al.* // Adv. Opt. Mater. 2022. V. 10. P. 2102204.
<https://doi.org/10.1002/adom.202102204>
8. *Zhao Y., Zheng Z., Li Z. et al.* // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 4288.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04454>
9. *Duan C., Yuan J., Yang X. et al.* // J. Phys. D. 2005. V. 38. P. 3576.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/19/005>
10. *Duan C.-J., Wang X.-J., Zhao J.-T.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. 023501.
<https://doi.org/10.1063/1.2409284>
11. *Duan C.-J., Li W.-F., Yuan J.-L., Zhao J.-T.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 458. P. 536.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.127>
12. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Filatov S.K.* // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 3491.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.097>

13. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 229. P. 355. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.047>
14. *Huang X., Guo H., Sun L. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 787. P. 865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.095>
15. *Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 8030. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.156>
16. *Sun Z., Zhu Z., Guo Z. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 7143. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.220>
17. *Wang S., Wu H., Fan Y. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 432. P. 134265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134265>
18. *Zhang X., Zhang Z.-Q., Feng Y. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1294. P. 136523. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136523>
19. *Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P.* // *Acta Cryst. B.* 2019. V. 75. P. 697. <https://doi.org/10.1107/S2052520619007443>
20. *Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 15966. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.139>
21. *Ma C., Chen H., Luo M. et al.* // *Dalton Trans.* 2024. V. 53. P. 14153. <https://doi.org/10.1039/D4DT01843E>
22. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2025. V. 172. P. 113717. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113717>
23. *Xiao Y., Hao Z., Zhang L. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 5984. <https://doi.org/10.1039/C7TC05614A>
24. *Xiao Y., Hao Z., Zhang L. et al.* // *Dyes and Pigments.* 2018. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.036>
25. *Annadurai G., Devakumar B., Guo H. et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 30396. <https://doi.org/10.1039/C8RA06457A>
26. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К.* // *Физика и химия стекла.* 2018. Т. 44. С. 33. <https://doi.org/10.1134/S1087659618010054>
27. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K., Ugolkov V.L.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 219. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.033>
28. *Бирюков Я.П., Бубнова Р.С.* // *Физика и химия стекла.* 2023. Т. 49. С. 432. <https://doi.org/10.31857/S0132665123600048>
29. *Hermus M., Phan P.-C., Brgoch J.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04542>
30. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2013. V. 228. P. 395. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646/html>
31. *Филатов С.К.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. С. 1019.
32. *Alekseeva O.A., Smirnova E.S., Frolov K.V. et al.* // *Crystals.* 2022. V. 12. P. 1203. <https://doi.org/10.3390/cryst12091203>
33. *Li B., Annadurai G., Liang J. et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 33710. <https://doi.org/10.1039/C8RA07166G>

DOUBLE BORATES OF THE BaO–Lu₂O₃–B₂O₃ SYSTEM: CRYSTAL CHEMISTRY, THERMAL AND OPTICAL PROPERTIES

Y. P. Biryukov^a, R. S. Bubnova^{a,*}, S. K. Filatov^b

^aNational Research Centre “Kurchatov Institute” – B.P. Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute – I.V. Grebenshikov Institute of silicate chemistry 199034, St. Petersburg Makarov emb., 2

^bSaint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences 199034 Saint Petersburg, Universitetskaya emb., 7/9

*E-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Abstract. The paper presents data on synthesis of double borates crystallizing in the BaO–Lu₂O₃–B₂O₃ system and Eu³⁺-activated phosphors based on them as well as on finding of correlations between its chemical composition, crystal structure, thermal and optical properties. Based on results of the investigation of all currently known double Ba–Lu borates, it is shown that search for novel compounds in the system as well as development of optical materials based on them is a promising direction in a field of creating new functional materials for LED applications.