

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАФОСФАТА ЛАНТАНА $\text{LaP}_3\text{O}_9$ : Tb

© 2025 г. М. В. Белобелецкая<sup>а</sup>, \*, Н. И. Стеблевская<sup>а</sup>, М. А. Медков<sup>а</sup>

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

\*e-mail: rita@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 17.08.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 03.10.2024 г.

Допированные тербием метафосфаты лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ), перспективные для получения неорганических люминофоров, синтезированы экстракционно-пиролитическим методом при низкой, по сравнению с известными методами, температуре. Кристаллическая структура и оптические свойства полученных образцов изучены методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии, рассчитаны параметры элементарной ячейки. Соединения с ромбической структурой (пр. гр.  $C22_2$ ) получены в интервале температур 500–900°C. Все параметры элементарной ячейки линейно уменьшаются при введении тербия в метафосфат лантана. Соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  показывают интенсивную люминесценцию в области 450–650 нм. Образец  $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$ , полученный за 1 ч отжига при температуре пиролиза 900°C, демонстрирует максимальную интенсивность люминесценции.

**Ключевые слова:** метафосфаты лантана, тербий, допирование, люминесценция

**DOI:** 10.31857/S0044457X25010035, **EDN:** IBVGGT

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов синтеза новых химически, термически и механически стабильных материалов, обладающих оптическими свойствами, является актуальной задачей. Высокая термостойкость, а также химическая и радиационная устойчивость материалов на основе фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) определяют перспективность их использования в качестве матриц для люминофоров [1–6].

На основе люминесцентных материалов, содержащих ионы РЗЭ, созданы плазменные панели, светоизлучающие диоды, лампы дневного света, жидкокристаллические дисплеи, датчики температуры [7–10]. В последние годы фосфатные люминофорные материалы привлекают большое внимание из-за относительной простоты синтеза, высокой стабильности и низкой токсичности [11]. Таким образом, интерес к дальнейшему изучению фосфатов обусловлен их уникальными свойствами и широким спектром применения.

Наиболее используемыми методами синтеза метафосфатов РЗЭ являются твердофазный метод [12–16], метод осаждения из растворов [7, 17–19] и золь-гель метод [16, 20].

Традиционный высокотемпературный твердофазный синтез применяется наиболее часто [12–16]. При использовании этого метода оксиды РЗЭ тщательно измельчаются, смешиваются с фосфорсодержащим реагентом и несколько раз обжигаются при различной температуре, конечная температура обжига достигает 800–1200°C, каждая стадия процесса осуществляется от нескольких часов до суток. В качестве источников фосфат-ионов используют оксид фосфора(V), дигидрофосфаты или гидрофосфаты аммония или ионов щелочных металлов. В зависимости от температуры реакции фосфорсодержащие реагенты иногда следует брать в избытке, чтобы компенсировать потери, вызванные сублимацией. Твердофазный метод имеет ряд недостатков: многостадийность, длительность и высокая температура синтеза.

Получение фосфатов РЗЭ, в том числе допированных, очень часто осуществляют из водных растворов, содержащих фосфаты аммония или фосфорную кислоту, при этом в зависимости от температуры и условий реакции могут быть синтезированы фосфаты различного состава [17]. В работах [7, 18, 19] метафосфаты РЗЭ были успешно получены осаждением из растворов. При этом обезвоживание полученных прекур-

соров проводили при температуре 100–110°C в течение 10–12 ч, а для получения конечного метафосфата потребовался обжиг при температуре 900–1000°C.

При использовании золь-гель метода для синтеза метафосфатов РЗЭ [16, 20] образующийся при низкой температуре прозрачный золь нагревали при более высокой температуре, превращая его в вязкий гель, из которого при оптимальной температуре образуется конечный продукт.

Однако по сравнению с осаждением и твердофазными реакциями этот метод применяется реже, что связано с длительностью и сложностью процесса. Например, в работе [16] метафосфат иттрия получали из безводного оксида фосфора  $P_2O_5$  в смеси с хлоридами иттрия и европия в изопропанол. На первом этапе синтезировали алкоксиды иттрия и европия, после чего к ним при интенсивном перемешивании в течение 6 ч добавляли порошок безводного оксида фосфора  $P_2O_5$  для получения прозрачного раствора гетерометаллических алкоксидов. После этого золь гидролизировали добавлением избытка воды, в результате происходило образование прозрачного геля, который высушивали при 80°C для получения белого ксерогеля. Последний отжигали при температурах от 80 до 1200°C в течение 5 ч. Поскольку синтезированные алкоксиды иттрия и европия активно реагируют с парами воды, содержащимися в воздухе, все эксперименты проводили в атмосфере сухого аргона на всех стадиях процесса.

Поскольку именно способ получения определяет морфологию, размер частиц, состав и люминесцентные свойства материалов, поиск новых методов синтеза фосфатных люминофоров остается актуальной темой научных исследований [20, 21].

В настоящей работе представлены результаты исследования условий синтеза и люминесцентных свойств допированных тербием метафосфатов лантана не использованным для этого ранее экстракционно-пиролитическим методом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза метафосфатов лантана  $LaP_3O_9$ : Tb использовали насыщенные экстракты лантана и тербия. Для получения экстрактов в качестве водной фазы брали нитратные растворы, содержащие 0.012 моль/л лантана и  $6.6 \times 10^{-3}$  моль/л тербия; значение pH водной фазы 7.0–7.5 создавали добавлением водного раствора аммиака. Величину pH водной фазы контролиро-

вали при помощи pH-метра/милливольтметра Марк-901. Экстракцию РЗЭ проводили смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1,10-фенантролина в бензоле. Органическую и водную фазы в соотношении 1 : 1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Корея). Состав водных фаз РЗЭ контролировали до и после экстракции на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA 7000. Концентрацию La и Tb в органических экстрактах определяли по L-линиям характеристического спектра методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-800HS. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка с Rh-анодом, время измерения составляло 100 с. Расчет концентрации элементов проводили по градуировочному графику с использованием программного обеспечения прибора. Для синтеза  $LaP_3O_9$ : Tb к насыщенным экстрактам добавляли трибутилфосфат в мольном соотношении Ln : P = 1 : 4, тербий вводили в экстракт лантана в различных соотношениях. Гомогенные насыщенные экстракты упаривали при 60–80°C до образования паст и подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 1–2 ч.

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракционно-пиролитическим методом ранее успешно синтезированы различные люминофоры на основе орто- и метаборатов, оксисульфидов, полифосфатов, полиниобатов и политанталатов РЗЭ [21–23].

Метафосфаты РЗЭ кристаллизуются в двух структурных типах. Для элементов ряда La–Eu характерна ромбическая сингония, а для лантаноидов с малым ионным радиусом (Ln = Gd–Lu, Y) – моноклинная [11, 12]. Первые рефлексы, соответствующие ромбической фазе метафосфата лантана, появляются уже при температуре пиролиза 400°C (рис. 1, кривая 1). При температуре

500°C формируется фаза кристаллического метафосфата лантана  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  ромбической модификации (пр. гр.  $C222_1$  (20),  $a = 11.303$ ,  $b = 8.648$ ,  $c = 7.397$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V_{\text{эл. яч}} = 723.044$  Å<sup>3</sup>) [6, 24] (рис. 1, кривая 2). В интервале температур 500–900°C увеличивается кристалличность образцов при неизменном составе. С увеличением температуры до 1000°C и

выше начинается разложение метафосфата и появляется добавочная фаза ортофосфата лантана  $\text{LaPO}_4$  моноклинной модификации.

Согласно [1], все атомы кислорода в матрице  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  связаны тетраэдрически с атомами фосфора. Ионы фосфора занимают две разные кристаллографические позиции и образуют два типа тетраэдров  $\text{PO}_4$ . Один тетраэдр обладает хорошей симметрией, а другой – асимметричен. Тетраэдры  $\text{PO}_4$  имеют общие углы, образуя одномерные спиральные цепи вдоль оси  $c$ , соединенные друг с другом связями  $\text{Ln}-\text{O}$ . Атом  $\text{La}$  координируется восемью атомами кислорода, образуя слегка искаженный додекаэдр [17, 19], вследствие чего длина связи  $\text{La}-\text{O}$  находится в диапазоне от 2.415 до 2.749 Å, а ближайшее расстояние  $\text{La}-\text{La}$  составляет 4.315 Å, расстояние между цепями составляет 7 Å [24].

Дифрактограммы допированных тербием метафосфатов  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.20; 0.30; 0.40$ ) представлены на рис. 2. При добавлении тербия в количестве до 20 мол. % на дифрактограмме ромбической модификации  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  никакие примесные пики не появляются (рис. 2, кривые 1, 2). Как видно из табл. 1, где представлены параметры элементарной ячейки для  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ , с увеличением концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  до 20 мол. % все параметры элементарной ячейки имеют тенденцию к линейному уменьшению с увеличением концентрации допанта.

Как было отмечено ранее, ионы  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  занимают только одну кристаллографическую позицию с образованием додекаэдров  $\text{LaO}_8$ , а поскольку ионный радиус  $\text{Tb}^{3+}$  меньше, чем  $\text{La}^{3+}$  [12, 25], параметры элементарной ячейки будут уменьшаться, что указывает на замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Tb}^{3+}$ .

В соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  ( $x = 0.30, 0.40$ ) появляется вторая фаза метафосфата тербия  $\text{TbP}_3\text{O}_9$  моноклинной модификации (пр. гр.  $P2_1/c$  (14),  $a = 11.258$ ,  $b = 20.220$ ,  $c = 10.138$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 97.150^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 12$ ,  $V_{\text{эл. яч}} = 2289.835$  Å<sup>3</sup>) (рис. 2, кривые 3, 4). В структуре  $\text{TbP}_3\text{O}_9$  редкоземельные ионы расположены внутри слегка искаженных октаэдров  $\text{TbO}_6$ , изолированных друг от друга тетраэдрами  $\text{PO}_4$  [11, 16].

В табл. 2 представлены данные ИК-спектров метафосфатов лантана. При допировании  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  ионами  $\text{Tb}^{3+}$  изменений в ИК-спектрах соединений не наблюдается.

В ИК-спектрах полосы поглощения при 1271 и 1153 см<sup>-1</sup> относятся к валентным симметричным колебаниям  $\nu_s(\text{O}-\text{P}-\text{O})$  и асимметричным колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$  соответственно. Поло-

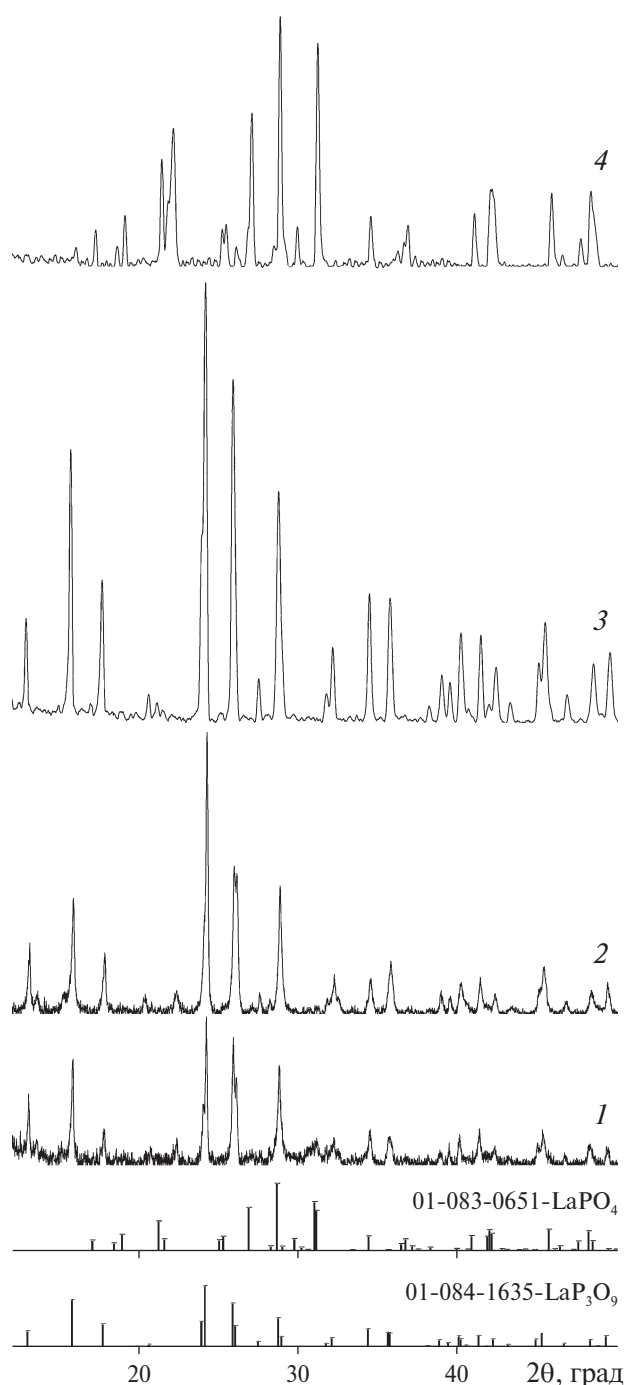
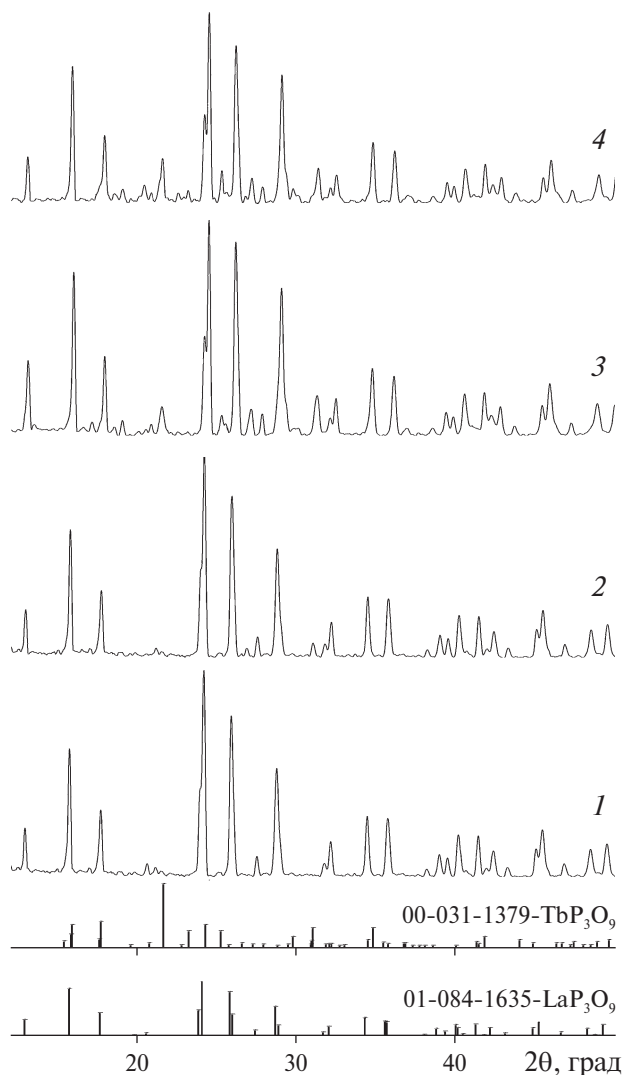


Рис. 1. Дифрактограммы соединения  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ , полученного при 400 (1), 500 (2), 900 (3) и 1100°C (4).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки допированных метафосфатов лантана

Образец	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$wRp, \%$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{P}_3\text{O}_9$	11.286(2)	8.632(2)	7.377(1)	4.12	714.776
$\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{P}_3\text{O}_9$	11.247(2)	8.600(2)	7.347(1)	5.71	710.633
$\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$	11.206(3)	8.574(2)	7.313(3)	6.84	702.635

Рис. 2. Дифрактограммы образцов состава  $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{P}_3\text{O}_9$  (1),  $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$  (2),  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{P}_3\text{O}_9$  (3),  $\text{La}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_9$  (4).

са поглощения при  $1120 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным асимметричным колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{O}—\text{P}—\text{O})$ . Кроме того, в спектре присутствуют полосы поглощения при  $567$  и  $532 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{O}—\text{P}—\text{O})$ . Полосы поглощения при  $499$ ,  $474$  и  $457 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к деформационным колебаниям, характерным для  $(\text{P}—\text{O}—\text{P})$ -групп [20, 26]. Полосы поглощения при  $682$  и  $771 \text{ см}^{-1}$  относятся

Таблица 2. Отнесение полос в ИК-спектрах допированных метафосфатов лантана

$\text{LaP}_3\text{O}_9$ $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$	Отнесение
457	$\delta(\text{POP})$
474	
499	
532	
567	$\delta(\text{OPO})$
682	
771	$\nu_s(\text{POP})$
950	
1006	$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$
1053	
1271	$\nu_s(\text{OPO})$
1153	
1120	

к валентным симметричным, а полосы при  $950$ ,  $1006$  и  $1053 \text{ см}^{-1}$  — к асимметричным колебаниям  $(\text{P}—\text{O}—\text{P})$ -групп. Наблюдаемые полосы согласуются со структурой, состоящей из бесконечной цепи тетраэдрических связей  $\text{P}—\text{O}$ .

Люминесцентные характеристики полученных образцов метафосфатов  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при  $300 \text{ К}$ , которые регистрировали в идентичных условиях.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения люминесценции метафосфатов  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  с различным содержанием  $\text{Tb}^{3+}$ , в том числе полученных при разной температуре. Как видно из рис. 3, положение полос в спектрах возбуждения люминесценции, регистрируемых при длине волны максимума люминесценции иона  $\text{Tb}^{3+}$   $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ нм}$ , для метафосфатов  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  не меняется.

В области длин волн  $220$ – $270 \text{ нм}$  регистрируется широкая интенсивная полоса с максимумом при  $\sim 241 \text{ нм}$ , которая может быть отнесена к переходу  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  в ионе  $\text{Tb}^{3+}$  [7, 12, 21, 27]. С повышением концентрации ионов тербия до  $20 \text{ мол. \%}$  интенсивность данной полосы увеличивается (рис. 3а, кривые 1, 2). При дальнейшем увеличении концентрации ионов тербия интенсивность полосы перехода  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  снижается (рис. 3а, кривые 3, 4).



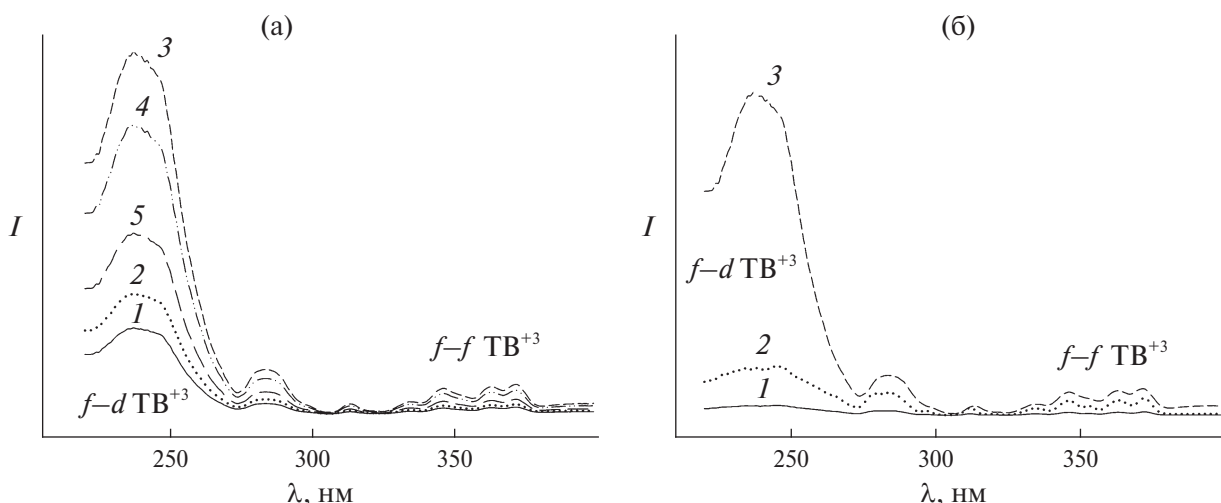


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  при  $x = 0.05$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), полученных при 900°C (а), и образца  $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$ , полученного при 700 (1), 800 (2) и 900°C (3);  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм, 300 К (б).

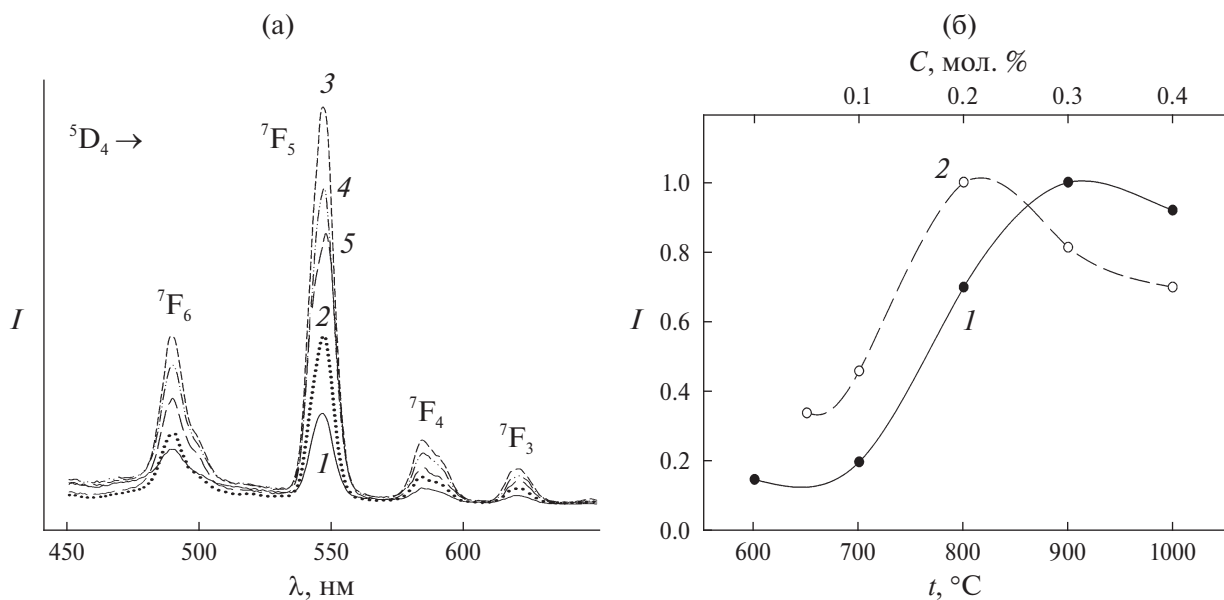


Рис. 4. Спектры люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  при  $x = 0.05$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), полученных при 900°C (а); зависимость интенсивности люминесценции соединений от температуры отжига прекурсоров (1) и концентрации иона  $\text{Tb}^{3+}$  (2);  $\lambda_{\text{ex}} = 241$  нм, 300 К (б).

В области 300–390 нм при  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм наблюдаются малоинтенсивные полосы, относящиеся к переходам с основного уровня иона  $\text{Tb}^{3+}$   $^7\text{F}_6$  на возбужденные уровни  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_7$ ,  $^5\text{L}_9$ ,  $^5\text{G}_5$ ,  $^5\text{G}_6$  [7, 15, 25].

На рис. 3б представлен спектр возбуждения люминесценции соединения  $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$ , синтезированного при разной температуре пиролиза. С увеличением температуры пиролиза органических прекурсоров (рис. 3б) интенсивность полосы  $f-d$ -перехода иона  $\text{Tb}^{3+}$  увеличивается, достигая максимума при температуре отжига

900°C, что можно объяснить ростом кристалличности образцов.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции синтезированных метафосфатов лантана. Регистрируемые при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 241$  нм спектры люминесценции  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  состоят из серии полос в области 450–650 нм, соответствующих переходам между мультиплетами  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$ , характерных для иона  $\text{Tb}^{3+}$  [7, 12, 21, 27]. При  $\lambda_{\text{ex}} = 241$  положение полос переходов  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$ , а также распределение интенсивностей по полосам в допированных метафосфатах лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  остаются неизменными

при изменении концентрации допирующих ионов  $Tb^{3+}$ . Как показано на рис. 4а, полоса при  $\sim 547$  нм, соответствующая характерному для иона  $Tb^{3+}$  переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , имеет максимальную интенсивность.

Наибольшую интенсивность люминесценции, определенную путем интегрирования площади под полосами переходов  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$  в спектрах образцов  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$ , показывают метафосфаты лантана, содержащие 20 мол. %  $Tb^{3+}$  (рис. 4б, кривая 1). Повышение концентрации иона  $Tb^{3+}$  до 30–40 мол. % приводит к снижению интенсивности люминесценции, что можно объяснить концентрационным тушением [7, 20, 27]. Кроме того, как было показано ранее (рис. 1), в соединениях  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$  ( $x = 0.30, 0.40$ ) помимо фазы  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$  появляется фаза метафосфата тербия  $TbP_3O_9$  моноклинной модификации. С учетом того, что интенсивность люминесценции  $TbP_3O_9$  существенно ниже, чем допированного тербием метафосфата лантана [12, 21], появление в составе соединения дополнительной фазы  $TbP_3O_9$  приводит к падению интенсивности люминесценции  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$  при концентрации допанта  $\geq 30$  мол. %.

Повышение температуры синтеза метафосфатов  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$  до  $900^\circ C$  приводит к последовательному росту интегральной интенсивности люминесценции (рис. 4б, кривая 1), что может быть связано с увеличением кристалличности соединений [20, 21]. Как было показано выше, при температуре  $> 1000^\circ C$  метафосфат лантана начинает частично разлагаться, в составе образца появляется фаза ортофосфата лантана (рис. 1, кривая 4). По-видимому, уменьшение интенсивности люминесценции при дальнейшем повышении температуры можно объяснить наличием в составе дополнительной фазы ортофосфата лантана, имеющего меньшую интенсивность люминесценции [20, 21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракционно-пиролитическим и низкотемпературными методами исследованы условия получения метафосфатов лантана ромбической сингонии (пр. гр.  $C22_2$ ). Изучено влияние температуры пироллиза на состав полученных метафосфатов. Показано, что образование метафосфатов начинается уже при  $400^\circ C$ , в интервале  $500\text{--}900^\circ C$  идет увеличение кристалличности образцов, а с дальнейшим увеличением температуры метафосфаты частично разлагаются с образованием ортофосфата  $LaPO_4$ . Синте-

зированы допированные тербием соединения  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.20; 0.30; 0.40$ ).

В ИК-спектрах соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных ( $457, 474, 499\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $682$  и  $771\text{ см}^{-1}$ ) колебаний связи  $P\text{--}O\text{--}P$ .

Метафосфаты  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$  обладают люминесценцией в области  $450\text{--}50$  нм, максимум излучения приходится на  $\sim 545$  нм и связан с  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -переходом в ионе  $Tb^{3+}$ . Характер спектров с изменением концентрации тербия не меняется. В синтезированном полифосфате  $La_{1-x}Tb_xP_3O_9$  максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при концентрации тербия 20 мол. %.

Таким образом, экстракционно-пиролитический метод является перспективным для получения допированных РЗЭ метафосфатов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии ДВО РАН (проект № FWFN (0205)-2022-0001).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou C., Dong P., Ga P. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2024. V. 313. P. 124102. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124102>
2. Patel L., Mehta M., Sharma R. // IJCRT. 2023. V. 11. № 2. P. 444.
3. Возняк-Левушкина В.С., Арапова А.А., Снацкий Д.А. и др. // ФТТ. 2022. Т. 64. № 12. С. 1925. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.12.53644.449>
4. Dongyan Y., Xingya W., Gongqin Y. et al. // Mater. Rev. 2020. V. 34. P. 41.
5. Барановская В.Б., Карнов Ю.А., Петрова К.В. и др. // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 2020. № 6. С. 4. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23>
6. Седов В.А., Гляделова Я.Б., Асабина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 291. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601602>
7. Singh V., Ravita Kaur S. et al. // Optik. 2021. V. 244. P. 167323. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167323>
8. Fang M.-H., Bao Z., Huang W.-T. et al. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 13. P. 11474. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00952>
9. Farooq M., Rafiq H., Shah A.I. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2023. V. 12. № 12. P. 126002. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad1062>
10. Krutyak N., Spassky D., Deyneko D.V. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 11840.

11. Zhang X., Chen P., Wang Z. *et al.* // Solid State Sci. 2016. V. 58. P. 80.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.06.002>
12. Wang Y., Wang D. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 12. P. 3450.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.008>
13. Kononets N.V., Seminko V.V., Maksimchuk P.O. *et al.* // Low Temp. Phys. 2017. V. 43. № 8. P. 1009.  
<https://doi.org/10.1063/1.5001311>
14. Yuan J.-L., Zhang H., Zhao J.-T. *et al.* // Opt. Mater. 2008. V. 30. № 9. P. 1369.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.07.004>
15. Wu C., Wang Y., Wang D. // Electrochem. Solid-State Lett. 2008. V. 11. № 2. P. J9.  
<https://doi.org/10.1149/1.2809168>
16. Briche S., Zambon D., Chadeyron G. *et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 55. P. 41.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2211-z>
17. Onishi T., Hatada N., Kuramitsu A. *et al.* // J. Cryst. Growth. 2013. V. 380. № 1. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.06.001>
18. Singh V., Yadav A., Rao A.S. *et al.* // Optik. 2020. V. 206. P. 164239.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164239>
19. Hachani S., Moine B., El-akrmi A. *et al.* // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 1774.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.009>
20. Yang J., Jia X., Zeng X. *et al.* // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 4405.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-8996-y>
21. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Люминофоры на основе оксидов редких и редкоземельных металлов: экстракционно-пиролизический синтез и свойства. Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение. Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. 240 с.  
<https://doi.org/10.12466/0677-0-2022>
22. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В. // Хим. технология. 2023. Т. 24. № 1. С. 15.
23. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В. // Журн. неорганич. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 913.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602280>
24. Matuszewski J., Kropiwnicka J., Znamierowska T. // J. Solid State Chem. 1988. V. 75. P. 285.
25. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 363.
26. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A – Theory and Applications in Inorganic Chemistry. N.-Y.: John Wiley and Sons, 2009.
27. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent materials. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 233 p.

## LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF LANTHANUM METAPHOSPHATE $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}$

M. V. Belobeletskaya<sup>a, \*</sup>, N. I. Steblevskaya<sup>a</sup>, M. A. Medkov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

\*e-mail: rita@ich.dvo.ru

Promising for inorganic luminophores, terbium-doped lanthanum metaphosphates  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) were synthesised by extraction-pyrolytic method at low temperature in comparison with known methods. The crystal structure and optical properties of the obtained samples were characterised by X-ray phase analysis, IR and luminescence spectroscopy, and the unit cell parameters were calculated. Compounds having rhombic structure, pr. gr.  $C 222_1$ , were obtained in the temperature range of 500–900°C. All parameters of the unit cell decrease linearly with the introduction of terbium into lanthanum metaphosphate.  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$  compounds show intense luminescence in the region of 450–650 nm. The  $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$  sample obtained in one hour annealing at pyrolysis temperature of 900°C shows maximum luminescence intensity.

**Keywords:** lanthanum metaphosphates, terbium, doping, luminescence