УДК535.37:546.682’763

І. В. Березовська[1], О. В. Хоменко[1], С. В. Кулешов[2], О. К. Трунова[2], Н. П. Єфрюшина[1], В. П. Доценко[1]

[1] Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна; e-mail: ssclab@ukr.net

[2] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, пр. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142, Україна

СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ ІОНАМИ Cr(III) МІКРО- ТА НАНОРОЗМІРНИХ ОРТОБОРАТІВ ІНДІЮ

Леговані іонами Cr^{3+} мікро- та нанорозмірні ортоборати індію отримано методом твердофазних реакцій та термолізом аморфного прекурсору, відповідно. Спектри люмінесценції іонів Cr^{3+} у мікро- та нанорозмірних зразках $InBO_3$ складаються з широкої смуги в інфрачервоній (ІЧ) області спектру, яка зумовлена дозволеним за спином переходом $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Показано, що, на відміну від інтенсивності емісії, спектральне положення максимумів смуг люмінесценції іонів Cr^{3+} ($\lambda_{мах}$ = ~810 нм) та її збудження у отриманих матеріалах практично не залежить від розміру кристалітів. Встановлено, що при 293 К квантова ефективність люмінесценції мікророзмірних зразків $InBO_3:Cr^{3+}$ досить висока й сягає η = 0,70, тоді як для нанорозмірних зразків $InBO_3:Cr^{3+}$ η становить лише 0,26–0,30. Цей ефект приписується гасінню люмінесценції Cr^{3+} внаслідок взаємодії з недосконалостями кристалічної ґратки, включаючи поверхневі дефекти, роль яких зростає при зменшенні розмірів частинок. Зроблено висновок, що за умови оптимізації процедури синтезу та підвищення квантової ефективності люмінесценції нанорозмірний $InBO_3:Cr^{3+}$ може бути використаний для розробки ІЧ світлодіодів різного призначення.

Ключові слова: ортоборати індію, Cr(III), люмінесцентні властивості, ІЧ діапазон, наноструктуровані матеріали.

Останнім часом все більший інтерес викликають неорганічні люмінесцентні матеріали інфрачервоного (ІЧ) діапазону спектру, що зумовлено перспективами їх використання у таких сферах як оптична комунікація, біомедицина, охоронне спостереження, біометричні технології ідентифікації особистості [1-3]. Нещодавно було виявлено, що легований іонами Cr^{3+} $ScBO_3$ при збудженні випромінюванням світлодіодів на основі напівпровідникових структур (In,Ga)N демонструє ефективну люмінесценцію в області 700-1000 нм з максимумом при ~805 нм [4,5]. Встановлено, що квантовий вихід люмінесценції $ScBO_3:Cr^{3+}$ сягає η= 0,73, що створює передумови для практичного використання оптимізованого матеріалу як люмінофора ІЧ діапазону спектру. Оскільки це випромінювання збуджується фотонами в області 400-500 нм, авторами [4] шляхом комбінації чипів складу (In,Ga) N, випромінюючих близько 450 нм, та люмінофору $ScBO_3:Cr^{3+}$ були вироблені досить ефективні ІЧ світлодіоди з світловиходом 26 мВт та конверсійною ефективністю 7%. В роботі [5] показано можливість використання ІЧ світлодіодів на основі $ScBO_3:Cr^{3+}$ в приладах контроля якості м’ясної сировини. У 2022 р. у роботі [6] було повідомлено про можливість розробки ІЧ світлодіодів на основі синтезованих шляхом кристалізації з сольового розтопу $InBO_3:Cr^{3+}$ або $InBO_3:Cr^{3+}$, La^{3+}. Згідно

DOI: https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322125

© І. В. Березовська, О. В. Хоменко, С. В. Кулешов, О. К. Трунова, Н. П. Єфрюшина, В. П. Доценко, 2024

[6], при збудженні з $\lambda_{зб}$= 450 нм отримані мікророзмірні матеріали $InBO_3:Cr^{3+}$ демонстрували ІЧ люмінесценцію з максимумом при 820 нм, квантовий вихід якої в залежності від концентрації Cr^{3+} знаходився в діапазоні від 0,62 до 0,75. Відомо, що з точки зору практичного використання у оптоелектроніці, біомедицині, нанорозмірні матеріали мають деякі переваги порівняно з їх мікророзмірними аналогами [7,8]. Наприклад, використання нанорозмірних люмінесцентних матеріалів дозволяє підвищити конверсійну ефективність світлодіодів різного призначення за рахунок зменшення пов'язаних з світлорозсіюванням втрат, та знизити їхню собівартість завдяки зменшенню вмісту люмінофору у оптичному покритті чипів (In,Ga)N.

Слід зазначити, що інформація про люмінесцентні властивості іонів Cr^{3+} у деяких ортоборатах MBO_3 (M= Ga, In) обмежена або відсутня зовсім, вплив умов синтезу, морфології та розміру частинок на люмінесцентні властивості Cr^{3+} в цих сполуках практично не досліджено, тому результати подібного дослідження $MBO_3:Cr^{3+}$ можуть бути важливими для розробки методології поліпшення світлотехнічних характеристик цієї групи функціональних матеріалів.

Мета цієї роботи полягала в аналізі перспектив отримання ефективних люмінесцентних матеріалів ІЧ діапазону на основі мікро- та нанорозмірного $InBO_3:Cr^{3+}$.

Ортоборати складу MBO_3 (M= Sc, In) ізоструктурні мінералу кальциту ($CaCO_3$) та кристалізуються в ромбоедричній просторовій групі R3c. Основу структури MBO_3 складають октаедри металу (N_M= 6) з шістьма еквівалентними атомами кисню, тоді як атоми бору знаходяться в ізольованих трикутниках BO_3^{3-} [9].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Ортоборати загальної формули $M_{1-x}Cr_xBO_3$ (M= Sc, In; x= 0,001 та 0,005) були синтезовані двома методами: а) – методом твердофазних реакцій; б) – шляхом термолізу аморфного прекурсору. Відмітимо, що у цій роботі зразки складу $Sc_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,001 та 0,005) були використані для контроля процедури синтезу та як "стандарт" при вимірах квантової ефективності люмінесценції іонів Cr^{3+} у мікро- та нанорозмірних ортоборатах індію.

У якості вихідних речовин для синтезу зразків методом твердофазних реакцій використовували M_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,99%), H_3BO_3 (99,95%) та $Cr(NO_3)_3$ (99,95%). Розраховані кількості компонентів ретельно перемішували у шаровому млині протягом 30 хв. Для компенсації втрат бору під час високотемпературного випалу використовували надлишок H_3BO_3 (15% від розрахованого). Подрібнені суміші поміщали в тиглі з оксиду алюмінію та випалювали в муфельній печі 1,5 год при 700°C та при 1200°C протягом 4 год. Після охолодження до кімнатної температури зразки були промиті деіонізованою водою та подрібнені до тонкого порошку.

Нанорозмірні матеріали складу $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,001 та 0,005) було синтезовано методом термолізу аморфних прекурсорів. Як вихідні речовини застосовано $InCl_3 \cdot 4H_2O$ (Sigma-Aldrich, 97%), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (95%) та H_3BO_3 (99,95%). Розраховані кількості водного розчину $InCl_3 \cdot nH_2O$ (з концентрацією 1 моль/л) змішували з певною кількістю розчину $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ і піддавали інтенсивному перемішуванню упродовж 15 хв, після чого додавали розраховану кількість борної кислоти. Потім поступово по краплям додавали розчин гідроксиду амонію (1 моль/л) (NH_4OH, хч).

Після витримки протягом 24 год при кімнатній температурі отриманий білий осад промивали деіонізованою водою для видалення непрореагувавших реагентів та сушили при температурі ~100°C протягом 12 год. Сухий осад випалювали на повітрі упродовж 3 год при 800°C. Слід зазначити, що подібна процедура була використана раніше для отримання на основі нелегованого $InBO_3$ фотокаталізаторів для розкладання токсичних речовин [10].

Фазову чистоту синтезованих матеріалів перевіряли методом рентгенівської дифракції (РФА) з використанням Cu Kα випромінювання (λ = 1,5418 Å) на автоматизованих дифрактометрах ДРОН 3 та Rigaku Ultima IV. Морфологію зразків аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі TESCAN VEGA 3. Спектри люмінесценції та її збудження реєстрували при кімнатній температурі та 80 К на спектрофлуориметрі Fluorolog FL-3-22 (Horiba Jobin Yvon) з ксеноновою лампою в якості джерела збудження. Спектри збудження люмінесценції були скориговані з урахуванням спектрального розподілу енергії випромінювання лампи. Спектри люмінесценції зразків були скориговані з урахуванням пропускання монохроматора та відгуку детектора (фотопомножувач Hamamatsu R928P) за допомогою розроблених виробником типових процедур корекції. Вимірювання часу загасання люмінесценції проводили на фосфориметрі FL-1040 (Horiba Jobin Yvon). У цих експериментах використовували ксенонову імпульсну лампу з тривалістю імпульсу випромінювання ~3 мкс.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зіставлення рентгенівських дифрактограм одержаних зразків $InBO_3:Cr^{3+}$ та штрих рентгенограми номінально чистого $InBO_3$ за даними JCPDS (файл № 17-0933) наведено на рис. 1. За результатами РФА можна зробити висновок, що з точністю до чутливості методу синтезовані зразки не містять домішкових фаз. Крім того, можна бачити, що рентгенівські рефлекси в області 2Θ = 63-68º зразка, отриманого шляхом термолізу аморфного прекурсору (рис. 1 (б)), мають вочевидь меншу інтенсивність та демонструють розширення порівняно з рефлексами на дифрактограмі зразка, синтезованого методом твердофазних реакцій (рис. 1 (а)).

Морфологія частинок деяких з отриманих матеріалів була досліджена методом скануючої електронної мікроскопії. На рис. 2 наведено СЕМ зображення зразків $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,005), синтезованих обома методами. Як можна бачити, зразок $InBO_3:Cr^{3+}$, отриманий методом твердофазних реакцій, містить частинки нерегулярної форми з розміром 1-3 мкм, і виразних проявів коалесценції частинок та формування агломератів не спостерігається. З рис. 2 (б) видно, що зразок, отриманий з аморфного прекурсору, містить субмікронні агрегати (300-900 нм), які мають різну форму та складаються з нанорозмірних кристалітів.

На рис. 3 зіставлені спектри люмінесценції Cr^{3+} та її збудження у мікророзмірних зразках MBO_3 (M= Sc, In) при 293 К. Можна бачити, що спектри люмінесценції складаються з широкої смуги в області 700-1050 нм, вочевидь пов'язаної з дозволеним за спином переходом $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Максимум смуги ($\lambda_{max}$) знаходиться при 805 нм і ~810 нм для $ScBO_3$ та $InBO_3$, відповідно.

У спектрах збудження люмінесценції з рівня $^4T_2$ спостерігаються три відносно широкі смуги з максимумами при 301, 463 та 642 нм ($ScBO_3$) та при 307, 474 та 652

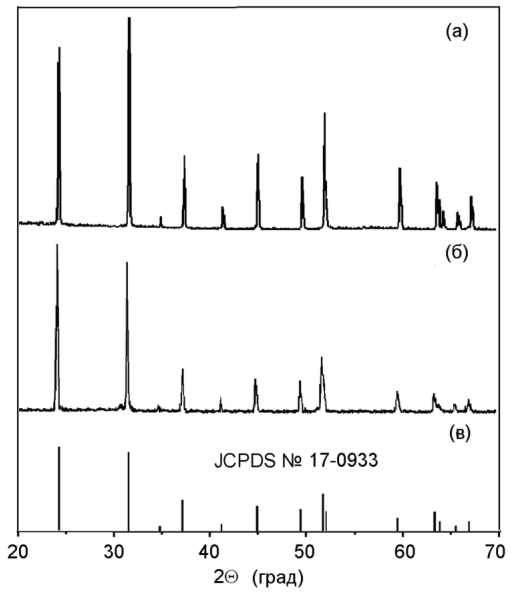

Рис. 1. Зіставлення рентгенограм зразків складу $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,005), отриманих методом твердофазних реакцій (а) та шляхом термолізу аморфного прекурсору (б), із даними JCPDS (№ 17-0933) для $InBO_3$

Fig. 1. Comparison of X-ray patterns of the samples $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0.005) prepared by solid state reaction method (a) and by thermolysis of the amorphous precursor (b) with JCPDS data (No. 17-0933) for $InBO_3$

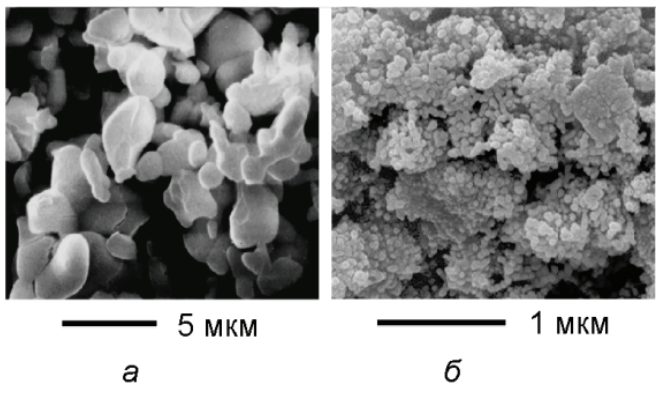

Рис. 2. СЕМ зображення зразків $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,005), отриманих методом твердофазних реакцій (а) та шляхом термолізу аморфного прекурсору (б).

Fig. 2. SEM images of the $In_{1-x}Cr_xBO_3$ samples (x= 0.005) prepared by solid-state reaction method (a); and by thermolysis of the amorphous precursor (b).

нм у випадку $InBO_3:Cr^{3+}$. Відомо, що ці смуги зумовлені відповідно переходами з основного (незбудженого) рівня $^4A_2$ на $^4T_1$ (P), $^4T_1$ (F) та $^4T_2$ рівні іонів Cr^{3+} [4,11]. В області 665-670 нм у спектрах спостерігається провал, який зумовлений антирезонансом Фано, тобто результатом взаємодії електронних переходів іонів Cr^{3+} різної природи: $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ та $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$.

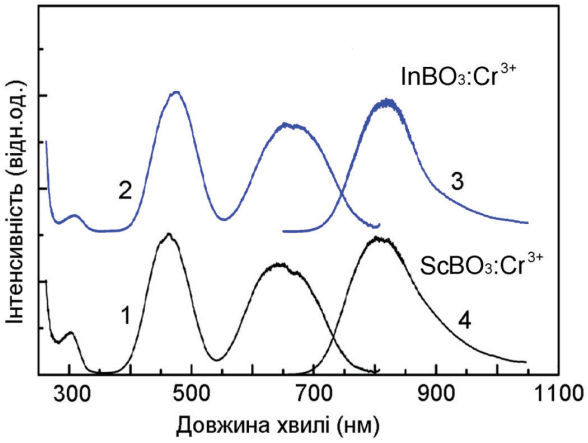

Рис. 3. Спектри збудження (1,2) та люмінесценції (3,4) іонів Cr^{3+} у мікророзмірних $MBO_3:Cr^{3+}$ (M= Sc, In) при 293 К. Спектри люмінесценції зареєстровано при $\lambda_{зб}$= 475 нм, спектри збудження отримано для $\lambda_{люм}$= 810 нм.

Fig. 3. Excitation (1,2) and luminescence (3,4) spectra of Cr^{3+} ions in the microsized $MBO_3:Cr^{3+}$ (M= Sc, In) at 293 K. The luminescence spectra were recorded upon excitation with λ_{exc}= 475 nm, the excitation spectra were obtained for λ_{lum}= 810 nm.

Спектри люмінесценції іонів Cr^{3+} в області 700-850 нм у мікророзмірних MBO_3 (M= Sc, In) при 80 К наведено на рис. 4. Можна бачити, що зменшення температури до 80 К призводить до зменшення ширини полос люмінесценції та появи в спектрах тонкої структури. Відзначимо, що отриманий нами спектр люмінесценції іонів Cr^{3+} у $ScBO_3$ схожий до спектру, зареєстрованого при 4,2 К авторами роботи [11] та інтерпретованого як результат взаємодії чисто електронного переходу $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ з коливаннями матриці та поліедру CrO_6. Згідно [5,11], відносно вузька смуга при 726 нм в спектрі $ScBO_3:Cr^{3+}$ є безфононною лінією переходу $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Вочевидь, що особливість при 738 нм в спектрі $InBO_3:Cr^{3+}$ (крива 2) має аналогічну природу, але її відносна інтенсивність є меншою ніж у випадку $ScBO_3:Cr^{3+}$, що свідчить про посилення електрон-коливальної взаємодії у $InBO_3$.

Спектри люмінесценції Cr^{3+} та її збудження у нанорозмірному $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,005) при 293 К (рис. 5) майже не відрізняються від спектрів мікророзмірних зразків, але можна звернути увагу на деяке розширення смуг у спектрах наноструктурованих зразків. Зокрема, якщо максимум смуги люмінесценції іонів Cr^{3+} у мікророзмірному $InBO_3$ знаходиться при 810±2 нм, то у разі нанорозмірного зразка точне

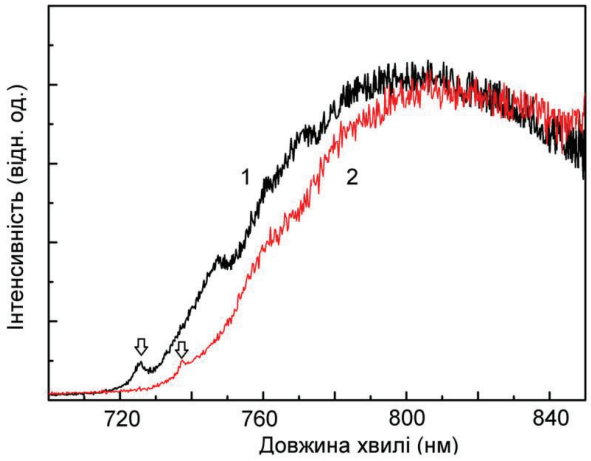

Рис. 4. Спектри люмінесценції іонів Cr^{3+} у мікророзмірних $M_{1-x}Cr_xBO_3$ (1 - M= Sc; 2 - M= In; x= 0,005) при 80 К. Спектри зареєстровано при $\lambda_{зб}$= 475 нм. Положення безфононних ліній переходу $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ зазначено стрілками.

Fig. 4. Luminescence spectra of Cr^{3+} ions in the microsized $M_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0.005): 1 - M= Sc; 2 - M = In; (λ_{exc} = 475 nm; T = 80 K). Arrows indicate the positions of zero-phonon lines of the $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transitions.

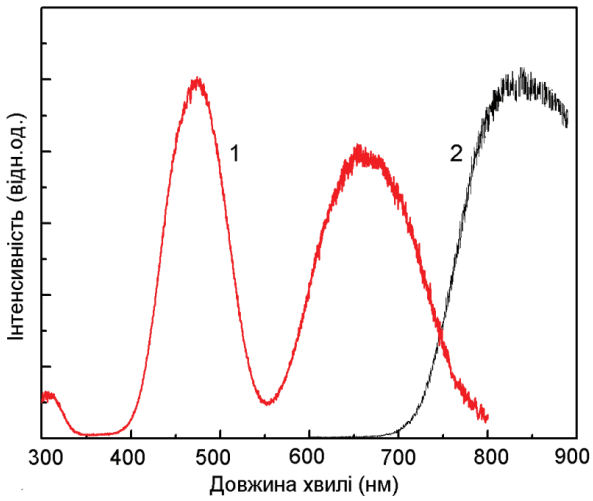

Рис. 5. Спектри люмінесценції Cr^{3+} та її збудження нанорозмірного зразка $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,005) при 293 К. Спектр люмінесценції (2) зареєстровано при $\lambda_{зб}$ = 475 нм, спектр збудження люмінесценції (1) отримано для $\lambda_{люм}$ = 810 нм.

Fig. 5. Luminescence and excitation spectra of Cr^{3+} in the nanosized $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0.005) at 293 K. The luminescence spectrum (2) was recorded upon excitation with λ_{exc} = 475 nm, the excitation spectrum (1) was obtained for λ_{lum} = 810 nm.

визначення положення максимуму ускладнене внаслідок надзвичайно дифузного характеру смуги люмінесценції в області 800-840 нм, а обумовлений антирезонансом Фано провал у спектрі збудження люмінесценції при 665-670 нм виявляється менш вираженим. Крім того, зареєстрований при 80 К спектр люмінесценції іонів Cr^{3+} у нанорозмірному $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,005) не містить елементів тонкої структури, зокрема відсутня безфононна лінія переходу $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Квантова ефективність люмінесценції (QE) зразків була визначена, як описано в роботі [12], із використанням в якості стандарту мікророзмірного $Sc_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,005), QE якого була прийнята рівною 0,70 у відповідності з даними [4,5]. Це припущення ґрунтується на подібності умов синтезу, а також ідентичності спектрів люмінесценції та її збудження мікророзмірних зразків $Sc_{1-x}Cr_xBO_3$ (x=0,005), отриманих у цій роботі та описаних у [4,5]. Крім того, час життя люмінесценції іонів Cr^{3+} у мікророзмірному $ScBO_3:Cr^{3+}$ (τ= 119 мкс при 293 К) є досить близьким до наведених у роботах [4,5] значень τ.

Для $\lambda_{зб}$ = 470 нм, значення QE мікророзмірного зразка $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x=0,005) знайдено рівним QE= 0,70±0,03, тоді як для нанорозміних зразків $In_{1-x}Cr_xBO_3$ (x= 0,001, 0,005) залежно від концентрації домішки знайдені значення QE варіювали від 0,26 до 0,30. Відносно невеликі значення QE для нанорозмірних матеріалів можна пояснити зростанням у наночастинках ймовірності безвипромінювальної релаксації збуджених центрів люмінесценції Cr^{3+} за рахунок взаємодії з дефектами, перш за все – поверхневими [7,13], роль яких зростає при зменшенні розмірів частинок. Відомо, що разупорядкованість ґратки викликає флуктуації кристалічного поля та призводить до значного неоднорідного розширення смуг люмінесценції Cr^{3+} у нанорозмірних матеріалах [14]. Можна очікувати, що неоднорідне розширення смуги люмінесценції іонів Cr^{3+} у нанорозмірному $InBO_3$ при 293 К та відсутність тонкої структури у спектрах його люмінесценції при 80 К також зумовлені впливом поверхневих та об'ємних дефектів. Нещодавно, авторами [15] в межах теорії функціонала густини (DFT) проведено розрахунки енергій утворення власних дефектів кристалічної ґратки $InBO_3$. Показано, що переважаючими дефектами є нейтральні або двозарядні вакансії кисню, концентрація яких спадає із збільшенням парціального тиску O_2 в реакційній зоні. В залежності від умов синтезу вакансії індію (V_{In}) чи міжвузлові атоми кисню (O_i) також присутні у відносно у високих концентраціях. Експериментальні дані відносно природи точкових дефектів у $InBO_3$ майже відсутні. Лише наявність вакансій кисню у поверхневому шарі нанорозмірного (~50 нм) $InBO_3$, синтезованого солвотермічним методом, була нещодавно підтверджена даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [16]. Можна вважати, що встановлення шляхів управління концентрацією домінуючих дефектів є найважливішим резервом поліпшення світлотехнічних характеристик нанорозмірного $InBO_3:Cr^{3+}$.

ВИСНОВКИ

Леговані іонами Cr^{3+} мікро- та нанорозмірні ортоборати індію отримано методом твердофазних реакцій та термолізом аморфного прекурсору, відповідно. Спектри люмінесценції іонів Cr^{3+} у мікро- та нанорозмірних зразках $InBO_3$ зумовлені дозволеним за спином переходом $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ та складаються з широкої смуги в

ІЧ області спектру з максимумом при ~810 нм. Показано, що, на відміну від інтенсивності емісії, спектральне положення максимумів смуг люмінесценції іонів Cr^{3+} та її збудження у отриманих матеріалах практично не залежить від розміру кристалітів. Встановлено, що при 293 К квантова ефективність люмінесценції мікророзмірних зразків $InBO_3:Cr^{3+}$ досить висока й сягає η= 0,70, тоді як для нанорозмірних зразків $InBO_3:Cr^{3+}$ η становить лише 0,26-0,30. Цей ефект приписується гасінню люмінесценції Cr^{3+} внаслідок взаємодії з недосконалостями кристалічної ґратки, включаючи поверхневі дефекти, роль яких зростає при зменшенні розмірів частинок. Вплив поверхневих та об'ємних дефектів також призводить до неоднорідного розширення смуги люмінесценції іонів Cr^{3+} у нанорозмірному $InBO_3$.

Беручи до уваги сприятливий спектральний склад випромінювання, високу хімічну стійкість $InBO_3$ зроблено висновок, що за умови оптимізації процедури синтезу та підвищення квантової ефективності люмінесценції нанорозмірний $InBO_3:Cr^{3+}$ може бути використаний для розробки ІЧ світлодіодів різного призначення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Rajendran V., Chang H., Liu R.-S.* Recent progress on broadband near-infrared phosphors converted light emitting diodes for future miniature spectrometers // Opt. Mater.: X. – 2019. – Vol. 1. – P. 100011/1-11. https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.10001
2. *De Guzman G.N.A., Fang M.-H., Liang C.-H., Bao Z., Hu S.-F., Liu R.-S.* Near-infrared phosphors and their full potential: A review on practical applications and future perspectives // J. Lumin. – 2020. – Vol. 219. – An 116944. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116944
3. *Poelman D., Van der Heggen D., Du J., Cosaert E., Smet P.F.* Persistent phosphors for the future: Fit for the right application // J. Appl. Phys. – 2020. – Vol. 128. – P. 240903/1-13. https://doi.org/10.1063/5.0032972
4. *Shao Q., Ding H., Yao L., Xu J., Liang C., Jian J.* Photoluminescence properties of a $ScBO_3:Cr^{3+}$ phosphor and its applications for broadband near infrared LEDs // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – P. 12035-12042. https://doi.org/10.1039/c8ra01084f
5. *Fang M.-H., Huang P.-Y., Bao Z., Majewska N., Leśniewski T., Mahlik S., Grinberg M., Leniec G., Kaczmarek S.M., Yang C.-W., Lu K.-M., Sheu H.-S., Liu R.-S.* Penetration in biological tissue using light-emitting diodes with highly efficient near-infrared $ScBO_3:Cr^{3+}$ phosphor // Chem. Mater. – 2020. – Vol. 32. – P. 2166-2171. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00101
6. *Shi M., Shao Q., Yao L., Yu S., Dong Y., Jiang J.* Molten salt synthesis of broad-band near-infrared $InBO_3:Cr^{3+}$ submicron phosphor and its luminescent enhancement by lanthanide ion codoping // Inorg. Chem. – 2022. – Vol. 61, N 31. – P. 12275–12283. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01477
7. *Cesaria M., Di Bartolo B.* Nanophosphors-Based White Light Sources. // Nanomater. – 2019. – Vol. 9, N 7. – An. 1048. https://doi.org/10.3390/nano9071048
8. *Huang P., Zheng W., Gong Z., You W., Wei J., Chen* X. Rare earth ion- and transition metal ion-doped inorganic luminescent nanocrystals: from fundamentals to biodetection // Mater. Today Nano. – 2019. – Vol. 5. – An 100031. https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100031
9. *Santamaría-Pérez D., Gomis O., Sans J.A., Ortiz H.M., Vegas Á., Errandonea D., Ruiz-Fuertes J., Martinez-Garcia D., Garcia-Domene B., Pereira A.L.J., Manjón F.J., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., Piccinelli F., Bettinelli M., Popescu C.* Compressibility systematics of calcite-type borates: an experimental and theoretical structural study on ABO_3 (A = Al, Sc, Fe, and In) // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – P. 4354-4361. https://doi.org/10.1021/jp4124259
10. *Yuan J., Wu Q., Zhang P., Yao J., He T., Cao Y.* Synthesis of indium borate and its application in photodegradation of 4-chlorophenol // Environ. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 46. – P. 2330-2336. https://doi.org/10.1021/es203333k
11. *Blasse G., Dirksen G.J.* Scandium borate ($ScBO_3$) as a host lattice for luminescent lanthanide and transition metal ions // Inorg. Chim. Acta. – 1988. – Vol. 145. – P. 303-308. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83974-2
12. *Katelnikovas A., Bettentrup H., Uhlich D., Sakirzanovas S., Justel T., Kareiva A.* Synthesis and optical properties of Ce^{3+}-doped $Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}$ // J. Lumin. – 2009. – Vol. 129. – P. 1356-1361. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.006

13. *Wiatrowska A., Keur W., Ronda C.* Single and multicomponent garnets nanoparticles – synthesis and luminescence // J. Lumin. – 2017. – Vol. 189. – P. 9-18. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.001
14. *Dotsenko V., Berezovskaya I., Poletaev N., Khlebnikova M., Zatovsky I., Bychkov K., Khomenko O., Efryushina N.* Combustion synthesis and nontrivial luminescence properties of nanosized δ*-Al_2O_3 doped with Cr^{3+} ion // Solid State Sci. – 2021. – Vol. 119. – P. 106704/1-8. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106704
15. *Garrity E.M., Egbo K., Lee C., Zakutayev A., Stevanović V.* Defect chemistry and doping of ultrawide band gap (III)BO_3 compounds // Chem. Mater. – 2023. – Vol. 35. – P. 9952-9962. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01754
16. *Sun Y., Gao W., Yang T.* A Lewis acid-base paired $InBO_3$ catalyst: synthesis and high selectivity for isopropanol dehydrogenation // Dalton Trans. – 2023. – Vol. 52. – P. 7538-7543. https://doi.org/10.1039/D3DT00941F

Стаття надійшла до редакції 18.09.2024

I. V. Berezovska[1], O. V. Khomenko[1], S. V. Kuleshov[2], O. K. Trunova[2], N. P. Efryushina[1], V. P. Dotsenko[1]
[1]A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Liustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine; e-mail: ssclab@ukr.net
[2] V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Akademika Palladina Av, Kyiv, 03142, Ukraine

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF MICRO- AND NANOSIZED INDIUM ORTHOBORATES DOPED WITH Cr(III) IONS

Micro- and nanosized samples of indium orthoborate doped with Cr^{3+} ions were obtained by solid-state reaction method and by thermolysis of an amorphous precursor, respectively. The samples were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and luminescent spectroscopy. The XRD results indicated that the final products were formed in homogenous form and their XRD patterns were well matched with data from JCPDS database for $InBO_3$. According to the obtained SEM images, the microsized samples were composed of irregular shape crystallites with a relatively low degree of agglomeration. The crystallite sizes range from 1 to 3 μm. The samples prepared by thermolysis of an amorphous precursor were found to consist of submicron aggregates (300–900 nm) of nanosized crystallites. The emission spectra of Cr^{3+} ions in the micro- and nanosized $InBO_3$ samples are shown to consist of a broad band in the infrared (IR) region with a maximum at about 810 nm, which is due to the spin-allowed 4T2→4A2 transition. In contrast to the Cr^{3+} emission intensity, the spectral positions of the maxima of the Cr^{3+} emission band and corresponding excitation bands were found to be practically independent on the particle size. At 293 K, the luminescence quantum efficiency (η) of the microsized $InBO_3$:Cr^{3+} samples is high as 0.70, whereas η is only 0.26–0.30 for the nanosized samples. This effect is attributed to the quenching of Cr^{3+} luminescence due to interaction with imperfections of the crystal lattice, including surface defects, the role of which increases with a decrease in the particle size. Also, the bulk and surface disorder of the nanosized samples induces local crystal-field fluctuations and is expected to result in an inhomogeneous broadening of the emission and excitation spectra of Cr^{3+} ions, and the absence of fine structure in the emission spectra at low temperatures. It is concluded that under the condition of optimization of the synthesis procedure and an increase in the luminescence quantum efficiency, nanosized $InBO_3$:Cr^{3+} can be of interest for the development of IR LEDs for various purposes.

Keywords: Indium orthoborates, Cr(III), luminescent properties, Infrared emission, nanostructured materials.

REFERENCES

1. Rajendran V., Chang H., Liu R.-S. *Recent progress on broadband near-infrared phosphors converted light emitting diodes for future miniature spectrometers.* Opt. Mater: X., 2019, vol. 1, pp. 100011/1-11. https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.10001
2. De Guzman G.N.A., Fang M.-H., Liang C.-H., Bao Z., Hu S.-F., Liu R.-S. *Near-infrared phosphors and their full potential: A review on practical applications and future perspectives*. J. Lumin., 2020, vol. 219, an 116944. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116944
3. Poelman D., Van der Heggen D., Du J., Cosaert E., Smet P.F. Persistent phosphors for the future: Fit for the right application. J. Appl. Phys., 2020, vol. 128, pp. 240903/1-13. https://doi.org/10.1063/5.0032972
4. Shao Q., Ding H., Yao L., Xu J., Liang C., Jian J. *Photoluminescence properties of a $ScBO_3$:Cr^{3+} phosphor and its applications for broadband near infrared LEDs*. RSC Adv., 2018, vol. 8, pp. 12035-12042. https://doi.org/10.1039/c8ra01084f
5. Fang M.-H., Huang P.-Y., Bao Z., Majewska N., Leśniewski T., Mahlik S., Grinberg M., Leniec G., Kaczmarek S.M., Yang C.-W., Lu K.-M., Sheu H.-S., Liu R.-S. *Penetration in biological tissue using light-emitting diodes with highly efficient near-infrared $ScBO_3$:Cr^{3+} phosphor*. Chem. Mater., 2020, vol. 32, pp. 2166-2171. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00101
6. Shi M., Shao Q., Yao L., Yu S., Dong Y., Jiang J. *Molten salt synthesis of broad-band near-infrared $InBO_3$:Cr^{3+} submicron phosphor and its luminescent enhancement by lanthanide ion codoping*. Inorg. Chem., 2022, vol. 61, no 31, pp. 12275–12283. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01477
7. Cesaria M., Di Bartolo B. *Nanophosphors-Based White Light Sources*. Nanomater., 2019, vol. 9, no 7, an 1048. https://doi.org/10.3390/nano9071048
8. Huang P., Zheng W., Gong Z., You W., Wei J., Chen X. *Rare earth ion – and transition metal ion- doped inorganic luminescent nanocrystals: from fundamentals to biodetection*. Mater. Today Nano., 2019, vol. 5, an 100031. https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100031
9. Santamaría-Pérez D., Gomis O., Sans J.A., Ortiz H.M., Vegas Á., Errandonea D., Ruiz-Fuertes J., Martinez-Garcia D., Garcia-Domene B., Pereira A.L.J., Manjón F.J., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., Piccinelli F., Bettinelli M., Popescu C. *Compressibility systematics of calcite-type borates: an experimental and theoretical structural study on ABO_3 (A = Al, Sc, Fe, and In).* J. Phys. Chem. C., 2014, vol. 118, pp. 4354-4361. https://doi.org/10.1021/jp4124259
10. Yuan J., Wu Q., Zhang P., Yao J., He T., Cao Y. *Synthesis of indium borate and its application in photodegradation of 4-chlorophenol*. Environ. Sci. Technol., 2012, vol. 46, pp. 2330-2336. https://doi.org/10.1021/es203333k
11. Blasse G., Dirksen G.J. *Scandium borate ($ScBO_3$) as a host lattice for luminescent lanthanide and transition metal ions*. Inorg. Chim. Acta, 1988, vol. 145, pp. 303-308. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83974-2
12. Katelnikovas A., Bettentrup H., Uhlich D., Sakirzanovas S., Justel T., Kareiva A. *Synthesis and optical properties of Ce^{3+}-doped $Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}$*. J. Lumin., 2009, Vol. 129, pp. 1356-1361. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.006
13. Wiatrowska A., Keur W., Ronda C. *Single and multicomponent garnets nanoparticles – synthesis and luminescence*. J. Lumin., 2017, vol. 189, pp. 9-18. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.001
14. Dotsenko V., Berezovskaya I., Poletaev N., Khlebnikova M., Zatovsky I., Bychkov K., Khomenko O., Efryushina N. *Combustion synthesis and nontrivial luminescence properties of nanosized δ*-Al_2O_3 doped with Cr^{3+} ion.*/ Solid State Sci., 2021, vol. 119, pp. 106704/1-8. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106704
15. Garrity E.M., Egbo K., Lee C., Zakutayev A., Stevanović V. *Defect chemistry and doping of ultrawide band gap (III)BO_3 compounds.* Chem. Mater., 2023, vol. 35, pp. 9952-9962. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01754
16. Sun Y., Gao W., Yang T. *A Lewis acid-base paired $InBO_3$ catalyst: synthesis and high selectivity for isopropanol dehydrogenation.* Dalton Trans., 2023, vol. 52, pp. 7538-7543. https://doi.org/10.1039/D3DT00941F