

ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ“

ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА ХИМИЧНА ТЕХНОЛОГИЯ

Катя Петрова Христова

**СИНТЕЗ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ИТРИЕВИ, ЛАНТАНОВИ И АЛУМИНИЕВИ
БОРАТИ, ДОТИРАНИ С РЕДКОЗЕМНИ СЪЕДИНЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

*на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен
„доктор“, област на висшето образование: 4. Природни науки, математика
и информатика; професионално направление 4.2. Химически науки; докторска
програма: Технология на неорганичните вещества*

Научен ръководител:
Доц. д-р Данчо Тончев

ПЛОВДИВ, 2025

Дисертационният труд е обсъден на разширен катедрен съвет на катедра Химична технология при ПУ „Паисий Хилендарски“ (протокол № 18 от 02.04.2025г.).

Дисертацията е написана на 181 страници и съдържа 150 страници основен текст, 107 фигури, 17 таблици, 5 схеми, 5 снимки и 273 литературни източника.

Научно жури:

Проф. д.х.н. Кирил Блажев Гавазов

Доц. д-р Георги Иванов Патронов

Проф. д.х.н. Георги Пенев Василев

Доц. д-р Димитър Николаев Петров

Доц. д-р Адриана Асенова Георгиева

Заклучителното заседание ще се състои на 30.06.2025 г. от 14:00 часа в „1-ва аудитория“ на Химическия факултет на ПУ „Паисий Хилендарски“. Материалите по защитата са на разположение в Централната библиотека на ПУ „Паисий Хилендарски“.

I. Въведение

През последните десетилетия, се засилва интересът към редкоземните елементи и техните йони, дотирани в различни неорганични матрици, заради инициране на уникални луминесцентни свойства. Причина за този изследователски фокус е нарастващото им търсене във високотехнологични области, свързани с енергийната ефективност, като светодиоди, в електрониката и оптиката – сензори и чипове за различна апаратура и машини, включително и за автомобили, в медицината – нови диагностични апаратури, за защита на идентификационни документи и банкноти, както и в редица други области, които осигуряват бърз технологичен напредък.

Сред най-използваните активиращи редкоземни йони, които излъчват във видимия спектър, са: Eu^{3+} (европий), Tb^{3+} (тербий), Ce^{3+} (церий), Gd^{3+} (гадолиний) и Dy^{3+} (диспрозий). Тези йони намират разнообразно приложение в оптиката, температурните сензори, източниците на комуникационни канали, твърдотелните лазери и други. С ключова роля сред редкоземните елементи е европий (Eu), който притежава атомен номер 63, и в +3 степен на окисление е един от най-приложимите сред лантанидите. Неговите съединения притежават важни свойства, като висока квантова ефективност и стабилност, които ги правят особено подходящи за приложения като луминофори, катализатори и оптични материали. Значително внимание се отделя на луминесценцията на европиевите съединения, поради възможността за използването им при разработването на нови материали с повишена ефективност и дълготрайност.

Йонният характер на връзките лантанид-лиганд води до образуването на големи координационни числа, обусловени от засенчването на 4f орбиталите и относително големите йонни радиуси на елементите. Тези особености обуславят структурното разнообразие и физикохимичните свойства на съединенията с редкоземни йони. За да се постигне подобряване на техните характеристики, първостепенно значение има разработването на ефективни и възпроизводими методи за синтез. Сред тях са твърдофазният метод, зол-гелът и микровълново-подпомогнатият синтез, всеки от които има своите специфични предимства в контекста на различните приложения.

Настоящият труд се фокусира върху синтеза и изследването на борати, дотирани и съдотирани с редкоземни елементи, с акцент върху тяхната луминесценция. Изследването включва анализ на влиянието на метода на синтез върху фазовия състав и микроструктурата на получените материали. Получените резултати имат за цел да допринесат към разработването на ново поколение материали с потенциал за приложение в разнообразни високотехнологични области.

II. Цел и задачи

Интересът към нови функционални луминесцентни материали със сензорни свойства определя значителния брой научни изследвания насочени към химията на твърдото тяло и разработването на ефективни методи за синтез. Въпреки широките проучвания и фундаментални знания в тази област, потенциалът за разгръщане на нови приложения на неорганичните борати, акцентира необходимостта от нови научни разработки за постигане на уникални свойства с оглед на бързо развиващият се технологичен свят. Нуждата от създаване на умни, преносими и компактни устройства в съвременната техника разкрива нарастващата необходимост от материали с подобрени характеристики. Във връзка с това е поставена и целта на настоящия дисертационен труд – **синтез и изследване на борати, дотирани с редкоземни съединения за получаване на материали с луминесцентни и сензорни свойства и установяване на техните потенциални приложения.**

За постигане на основната цел на настоящия дисертационен труд, бяха формулирани следните задачи:

1. Да се създаде процедура за синтез на прахообразни итриеви борати посредством твърдофазен и микровълново-асистиран метод, изследване на структурните и оптичните им свойства, с оглед на потенциални приложения в различни области на практиката.

2. Да се изследва влиянието на метода за синтез върху основните характеристики на материалите.
3. Да се проследи влиянието на борна киселина, добавена в излишък, върху структурата и свойствата на итриеви борати.
4. Да се синтезират лантанови и алуминиеви борати, дотирани и съдотирани с редкоземни елементи, да се проучи тяхната структура и да се установят оптичните и химичните им свойства.
5. Да се направи сравнителна характеристика на синтезираните материали по отношение на луминесцентните им свойства.
6. Да се изследват на възможностите на получените луминесцентни проби като смартфон-четими материали.

III. Резултати и дискусия

III.1 Твърдофазен синтез на $\text{YBO}_3:\text{Eu}$

Синтезът и изследването на тези материали имат за цел да се определи оптималния излишък от борна киселина, необходим за подобряване на флуоресцентните свойства на дотираните итриеви борати. Поради ограничена информация в научната литература е проведено целенасочено изследване на структурните промени в тези материали при постепенно повишаване на количеството борна киселина в реакционната смес (таблица 1).

Таблица 1. Състав на материали $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ с вариращ излишък на борна киселина

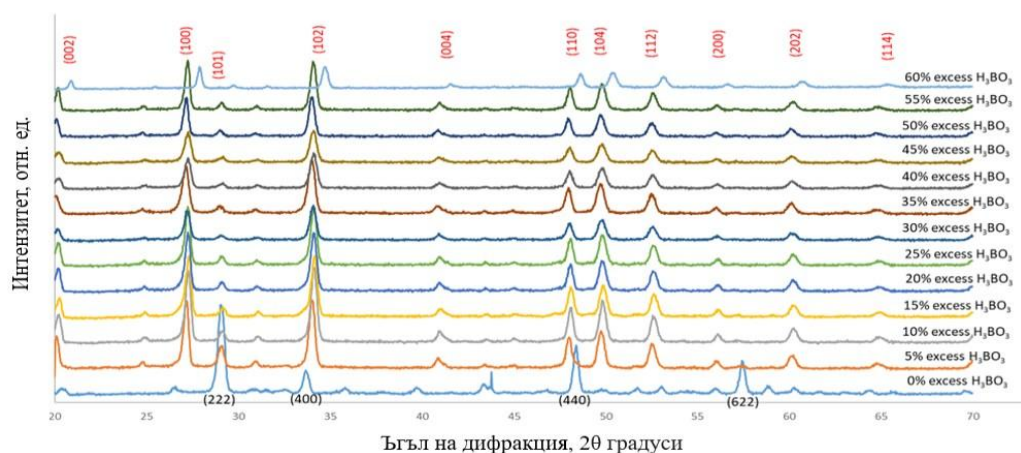
Синтезирани материали	Y_2O_3 (g)	H_3BO_3 (g) (излишък, %)	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (2 mol%) (g)
S10	0,6446	0,3537 (0)	0,1472
S11	0,6446	0,3714 (5)	0,1472
S12	0,6446	0,3890 (10)	0,1472
S13	0,6446	0,4047 (15)	0,1472
S14	0,6446	0,4217 (20)	0,1472
S15	0,6446	0,4387 (25)	0,1472
S16	0,6446	0,4557 (30)	0,1472
S17	0,6446	0,4727 (35)	0,1472
S18	0,6446	0,4897 (40)	0,1472
S19	0,6446	0,5067 (45)	0,1472
S110	0,6446	0,5237 (50)	0,1472
S111	0,6446	0,5407 (55)	0,1472
S112	0,6446	0,5577 (60)	0,1472

Материалите са синтезирани чрез твърдофазен метод при температура 900 °C. Борната киселина е добавена в излишък, вариращ от 5 до 60 %, като е синтезирана и референтна (нулева) проба, приготвена стехиометрично (без излишък на киселина).

Синтезът е извършен в муфелна пещ MLW LM 212.11 с температурен диапазон 0 – 1200 °C със скорост на загряване 22,28 °C/ min.

III.1.2. Рентгеноструктурен анализ

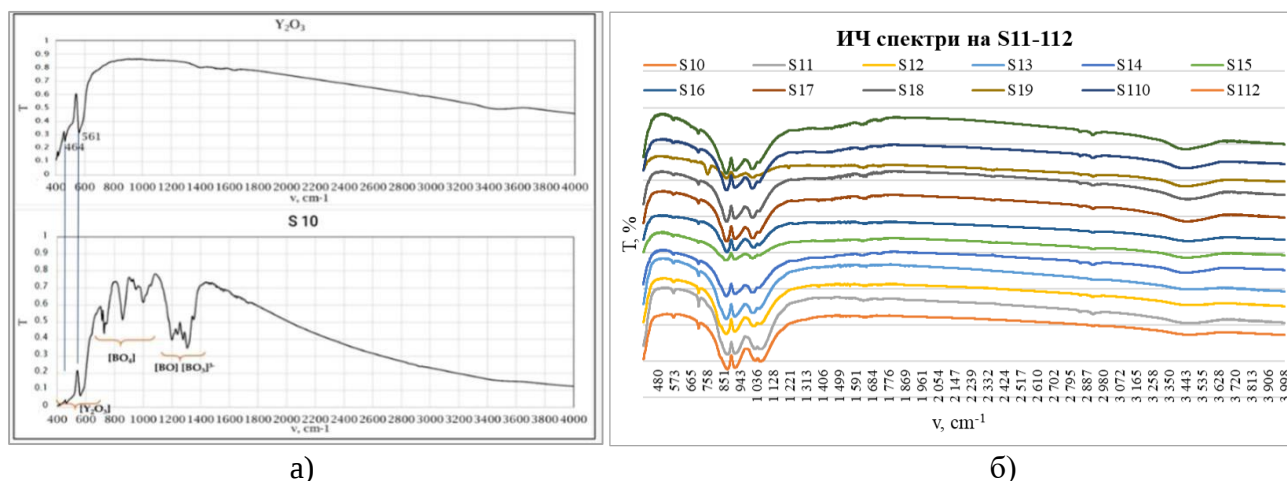
Данните от рентгеновата дифракция (фигура 1) показват, че тези с 5 до 55 % излишък на борна киселина имат структура от тип ватерит с хексагонална единична решетка и пространствена група $P6_3/m$ (JCPDF 16-0277). Изключение прави стехиометричната проба, чиито рентгенови данни добре описват структурата на итриевия оксид. Най-интензивните пикове от рентгеновите дифракционни модели могат да бъдат описани чрез техните 2θ позиции и съответните hkl отражения: 20.1508 (002), 27.2483 (100), 29.1052 (101), 34.1245 (102), 40.9610 (004), 48.1569 (110), 49.8952 (104), 52.7078 (112), 60.3361 (202) и 65.0236 (114).



Фигура 1. Резултати от рентгеноструктурен анализ на проби $\text{YBO}_3:\text{Eu}$

III.1.3. Инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване (ИЧ)

Спектрите показват структурни промени с увеличаване на излишъка от борна киселина. От ИЧ спектрите на пробите S11–S112 (фигура 2 б)) се наблюдават припокриващи ивици без сигнали при 1300 cm^{-1} , което сочи, че фазата на YBO_3 съдържа само кондензирани боратни групи във формата на бороксолов пръстен $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$.



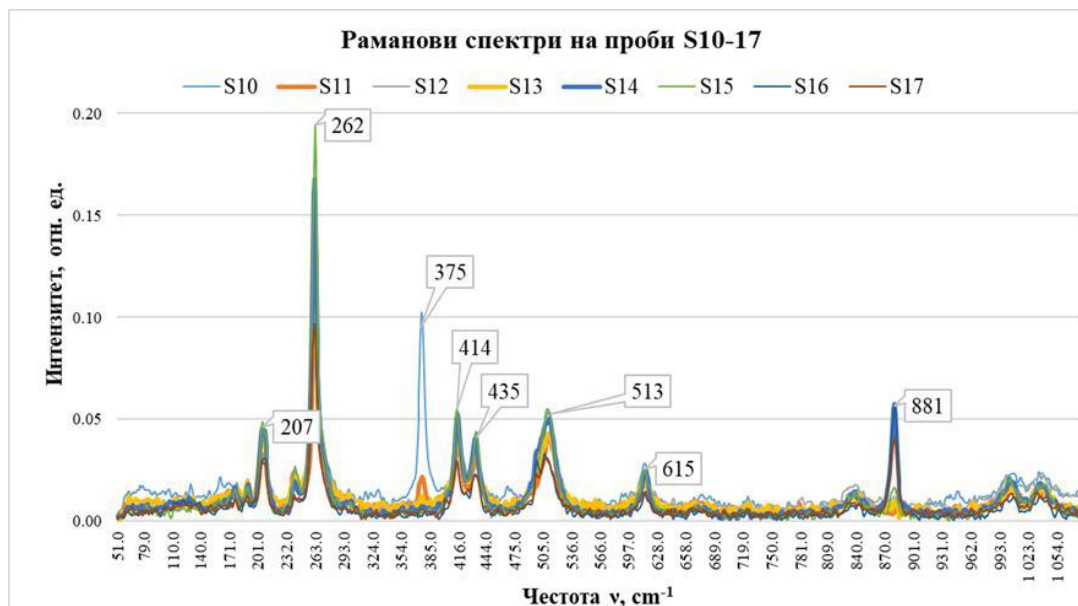
Фигура 2. а) ИЧ спектри на итриев оксид и стехиометрична проба, синтезирана посредством твърдофазен синтез б) ИЧ спектри на проби S11 – S112

Фазовият преход от нискотемпературна (НТ) към високотемпературна (ВТ) фаза е свързан с разкъсване на бороксоловия пръстен и формиране на изолирани $[\text{BO}_3]$ и $[\text{B}-\text{O}]$ групи. Обратният процес (ВТ–НТ) води до кондензация на изолираните $[\text{BO}_3]$ групи в $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$. Увеличаването на борната киселина води до структурно уплътняване и образуване на НТ фаза с четири-координиран бор. В стехиометричната проба S10 (фигура 2 а)) се наблюдават ивици при 1307 cm^{-1} и 1200 cm^{-1} , характерни за изолирани $[\text{BO}_3]^{3-}$ и BO групи, индикиращи високотемпературна YBO_3 фаза. Допълнително, нискочестотните пикове при 561 cm^{-1} и 464 cm^{-1} , свързани с итриев оксид, присъстват в проба S10, но отсъстват в пробите S11–S112.

III. 1.4. Раманов анализ

С цел детайлно охарактеризиране на структурните вариации в синтезираните проби, които не могат да бъдат напълно установени чрез ИЧ, е проведен вибрационен раманов спектроскопски анализ. Вибрационните пикове в диапазона $250 - 1150\text{ cm}^{-1}$ са свързани със свързани с различни вибрационни режими на структурата на $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ пръстен в YBO_3 кристала. Най-интензивният пик при 262 cm^{-1} отразява взаимодействията между Y^{3+} и кислорода, а ивиците при 375 cm^{-1} и 414

cm^{-1} са характерни за кубичната структура на Y_2O_3 и симетричните трептения на Y^{3+} . Вибрациите на тетраедричните $[\text{VO}_4]^{3-}$ единици показват сигнал при 513 cm^{-1} , а тези на тригоналните ортоборати – при 615 cm^{-1} . Ивицата при 881 cm^{-1} е свързана с асиметричните разтегателни режими на бор-кислородните тетраедри. Спектрална активност над 1200 cm^{-1} не е регистрирана, което сочи липсата на асиметрично разтягане на структурните единици (фигура 3).

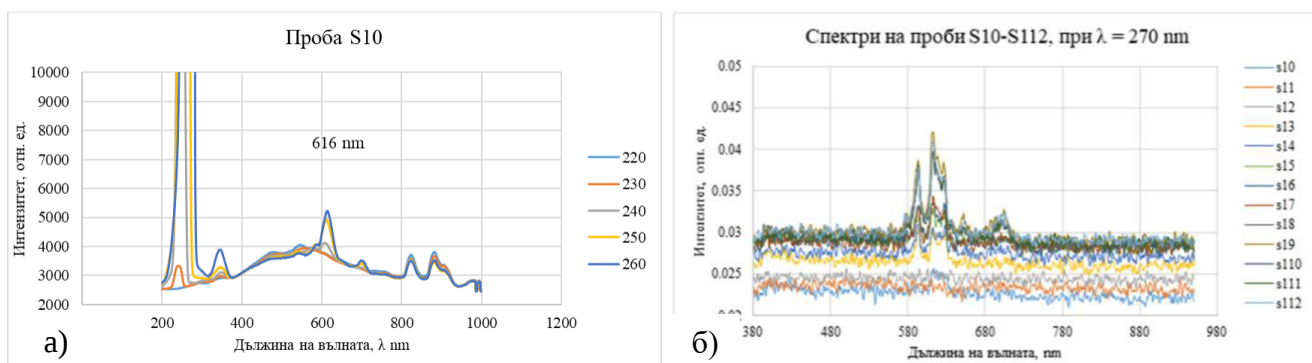


Фигура 3. Раманови спектри на $\text{YVO}_3:\text{Eu}$, с идентификация на пиковите позиции

III.1.5. Фотолуминесцентен анализ

Активирането на Eu^{3+} в итриеви борати е изследвано чрез възбуждане с източници в близката ултравиолетова област. При стехиометричната проба S10, възбуждане с 260 nm води до най-силен емисионен пик при $\sim 616 \text{ nm}$, съответстващ на прехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ на европиевите йони (фигура 4 а)). При възбуждане с 220 nm се наблюдават най-интензивни емисионни пикове в инфрачервената област (823 nm и 881 nm). За всички проби максимален квантов добив е регистриран при 220 nm , което съответства на по-висока енергия на възбуждане. Спектралният анализ показва, че с увеличаване на дължината на вълната на възбуждащото лъчение, емисионните ивици се отместват към по-дълги дължини. Най-интензивната емисия е регистрирана при 270 nm (фигура 4 б)), в диапазона $570 - 680 \text{ nm}$, като основният пик около 612 nm , характерен за ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ прехода, потвърждава ефективния трансфер на енергия от Y^{3+} към Eu^{3+} .

С увеличаване на излишъка на борна киселина се наблюдава леко повишаване на интензитета, вероятно поради подобрение на кристалната структура или оптимални условия за активиране на европия. Тази корелация е илюстрирана на фигура 5, където интензитетът е изобразен по ордината, а процентният излишък на борна киселина – по абсцисата.



Фигура 4. а) Флуоресцентни спектри на проба S10 с максимален интензитет на излъчване при 616 nm с различни източници на възбуждане б) Флуоресцентни спектри на проби S10-S112

От графиката на фигура 5 се наблюдава максимум при около 45 % излишък. След този праг, интензитетът остава висок, но показва тенденция към стабилизиране или леко понижение. На база получените данни, се установи, че оптималният излишък на борна киселина за синтез на проби с максимален интензитет на луминесценция при дължина на вълната ~ 612 nm, е 45%.



Фигура 5. Процентен излишък на борна киселина при интензитет 612 nm

III.1.6. Определяне на химическа устойчивост

Химическата устойчивост на материалите играе съществена роля при тяхното приложение в оптоелектронни устройства като светодиоди (LED), дисплеи, защитни системи против фалшификация и луминесцентни маркировки. В тези приложения материалите са изложени на различни среди, включително окислителни агенти, влага и температурни промени, които могат да повлияят на техните структурни и оптични свойства. Поради тази причина е необходимо да се изследва устойчивостта на материалите в различни агресивни среди.

Настоящото изследване оценява химическата устойчивост на $\text{YBO}_3\text{:Eu}$ в три среди с различно pH – кисела (pH = 1,80), неутрална (pH = 7) и алкална (pH = 10,85). За анализ на резултатите са използвани два основни показателя – процентна загуба на маса (M%) и скорост на загуба на маса (V). Тези показатели са изчислени въз основа на данните от таблица 2.

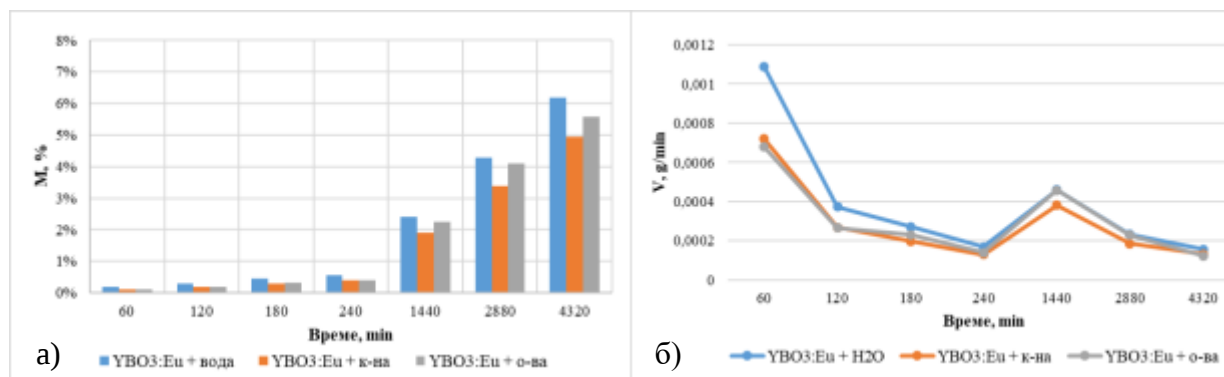
Таблица 2. Изменение на масата на пробите в различни среди

Проба $\text{YBO}_3\text{:Eu}$ ТвС	Време, (часове/min)						
	1/60	2/120	3/180	4/240	24/1440	48/2880	72/4320
$\text{YBO}_3\text{:Eu}$ + H_2O (g)	0,0653	0,0448	0,0489	0,0408	0,6625	0,6701	0,6778
$\text{YBO}_3\text{:Eu}$ + к-на (g)	0,0432	0,0321	0,0358	0,0312	0,5485	0,5362	0,5683
$\text{YBO}_3\text{:Eu}$ + о-ва (g)	0,0407	0,032	0,0415	0,0337	0,6598	0,6625	0,5315

Резултатите показват, че в първите 60 min загубата на маса е под 1% за всички проби, като най-голяма загуба се наблюдава в неутралната среда. След 1440 min (24 часа) загубата на маса достига около 2%, като пробата в неутрална среда губи малко повече в сравнение с тези в кисела и алкална среда. В края на изследването – 4320 min (72 часа), пробата във вода губи около 6% от масата си, докато в алкална и кисела среда загубата е съответно 5,5% и 5%, което показва най-добра устойчивост в киселата среда (фигура 6 а)).

Скоростта на загуба на маса е най-висока в първите 60 min, като пробата в неутрална среда достига приблизително 0,001 g/min, докато в кисела и алкална среда стойностите са около 0,0007 g/min. След този период скоростта намалява и след 2880 min (48 часа) се стабилизира, което предполага формиране на стабилна повърхностна структура или изчерпване на лесно разтворимите компоненти. В края на изследването скоростите на загуба в различните среди се доближават, което показва забавяне на процеса (фигура 6 б)).

Резултатите демонстрират, че $\text{YVO}_3:\text{Eu}$ притежава висока химическа устойчивост, особено в кисела среда, което е от значение при избора на условия за приложение на този материал в оптоелектронни устройства.



Фигура 6. а) Процентна загуба на маса на итриев борат, синтезиран чрез ТвС
б) Скорост на загуба на маса

III.2. Синтез на $\text{YVO}_3:\text{Eu}$ посредством микровълново-подпомогнат метод (МВПМ)

Синтезът на проби $\text{YVO}_3:\text{Eu}$ е извършен в микровълнова система за разлагане, като целта е получаване на фази със стабилна структура и максимален интензитет на луминесценция. Пробата S20 MW (таблица 3) е приготвена чрез смесване на стехиометрични количества Y_2O_3 и H_3BO_3 с 2 mol % $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ като допинг агент, съгласно уравнение (1):

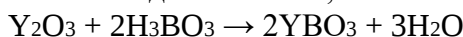


Таблица 3. Състав на проби, синтезирани чрез МВПМ, с вариращ излишък на H_3BO_3

Проба	Y_2O_3 (g)	H_3BO_3 (g) (излишък, %)	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2 mol % (g)	Дест. H_2O (ml)
S20 MW	0,6446	0,3537 (0)	0,1472	5
S21 MW	0,6446	0,3714 (5)	0,1472	5
S22 MW	0,6446	0,3890 (10)	0,1472	5
S23 MW	0,6446	0,4047 (15)	0,1472	5
S24 MW	0,6446	0,4217 (20)	0,1472	5
S25 MW	0,6446	0,4387 (25)	0,1472	5
S26 MW	0,6446	0,4557 (30)	0,1472	5
S27 MW	0,6446	0,4727 (35)	0,1472	5
S28 MW	0,6446	0,4897 (40)	0,1472	5
S29 MW	0,6446	0,5067 (45)	0,1472	5
S210 MW	0,6446	0,5237 (50)	0,1472	5
S211 MW	0,6446	0,5407 (55)	0,1472	5
S212 MW	0,6446	0,5577 (60)	0,1472	5

Избраното съдържание на европий (2 mol %) осигурява ефективен баланс между интензивност на луминесценцията и минимизиране на структурните дефекти. Това позволява равномерно разпределение на допинг агента в матрицата и предотвратява самозагасване на луминесценцията при по-високи концентрации.

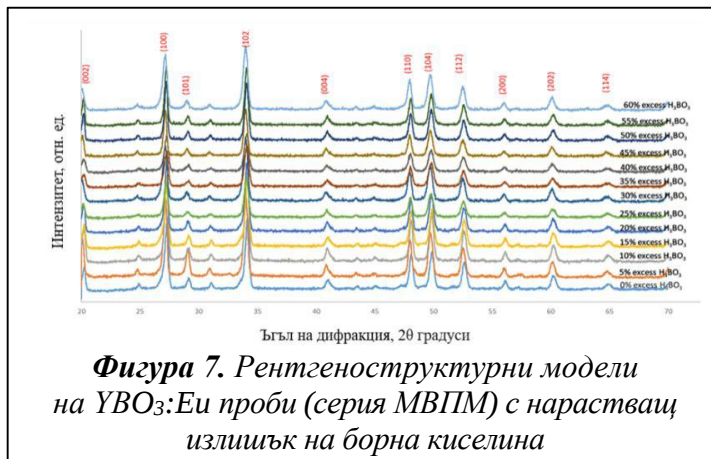
Пробите от серия S20–S212 MW са синтезирани по микровълнов метод, използвайки същите стехиометрични количества на изходните вещества като при твърдофазния синтез, но с добавяне на 5 ml дестилирана вода. Процесът протича при температура 260°C , като времето за достигане на тази температура е 15 min, времето за задържане – 10 min, а охлаждането – 20

min. Мощността на микровълновата система е 1500 W. След охлаждане пробите се отстраняват сухи, готови за последващи анализи.

III.2.1. Рентгеноструктурен анализ

Високият интензитет на пиковите свидетелства за добра кристална структура, постигната чрез равномерно нагряване и бързо достигане на необходимата температура, осигурени от микровълновия синтез (фигура 7).

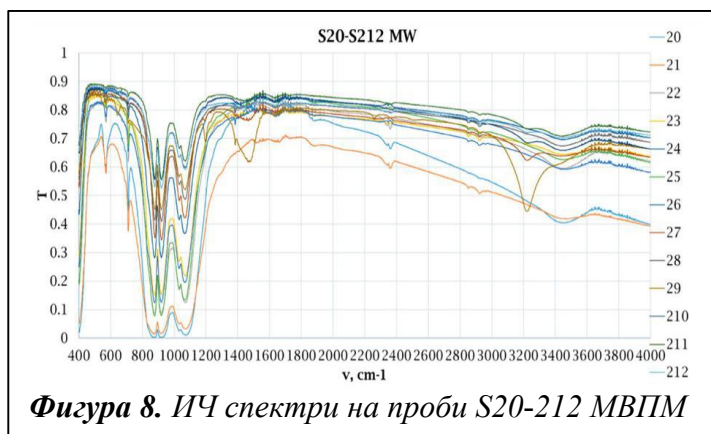
С увеличаване на излишъка на борна киселина се наблюдава нарастване на интензитета на пиковите, което индикира стабилизиране на структурата. При съдържание над 45 – 50% интензитетът се стабилизира, което предполага достигане на оптимални условия за кристализация. Тези резултати потвърждават ефективността на микровълновия синтез за получаване на качествени кристални структури при различни концентрации на борна киселина.



Фигура 7. Рентгеноструктурни модели на YBO₃:Eu проби (серия МВІМ) с нарастващ излишък на борна киселина

III.2.2. Инфракчервена спектроскопия с Фурие преобразуване (ИЧ)

За пробите, синтезирани чрез микровълновия метод, ИЧ спектърът на YBO₃:Eu³⁺ има две добре дефинирани групи с дублетен характер (фигура 8), първата група е с пикове при 874 cm⁻¹ и 920 cm⁻¹, а втората група при 1032 cm⁻¹ и 1075 cm⁻¹, аналогични на наблюдаваните при твърдофазния синтез. Спектърът потвърждава наличието на [VзО₉]⁹⁻ пръстен в структурата на YBO₃. Пиковите при 873 и 920 cm⁻¹ се свързват с разтягащи вибрации на борксоловите пръстени, а този при 1078 cm⁻¹ – с крайно разтягане на ВО. Вибрациите на мостовите В–О–В връзки се регистрират около 710 cm⁻¹, докато пикът при 570 cm⁻¹ се дължи на YO в Y₂O₃. Широка ивица при 3217 cm⁻¹ е свързана с О–Н разтягане на хидроксилни групи.

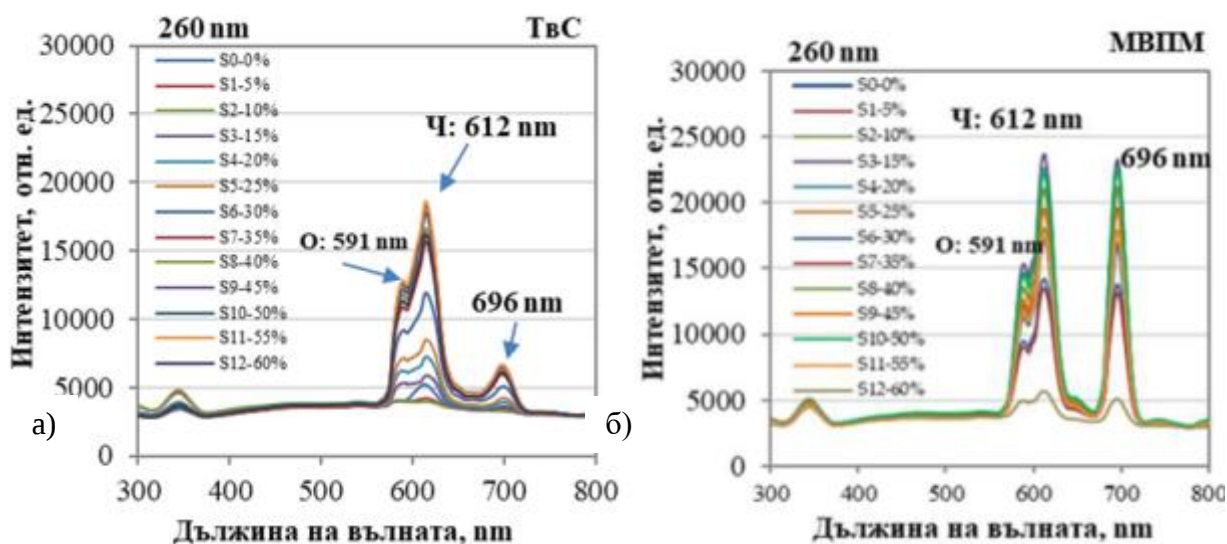


Фигура 8. ИЧ спектри на проби S20-212 МВІМ

III.2.3. Флуоресцентен анализ

Флуоресцентните спектри на пробите, синтезирани чрез микровълново-подпомогнатия метод, показват интензивни пикове при възбуждане с източник с дължина на вълната 260 nm и 396 nm, като последната е най-ефективна. Емисионните спектри показват пикове в диапазона от 590 nm до 700 nm, приписвани на преходите на европиеви йони от състояние ⁵D₀ към различни ⁷F_J нива.

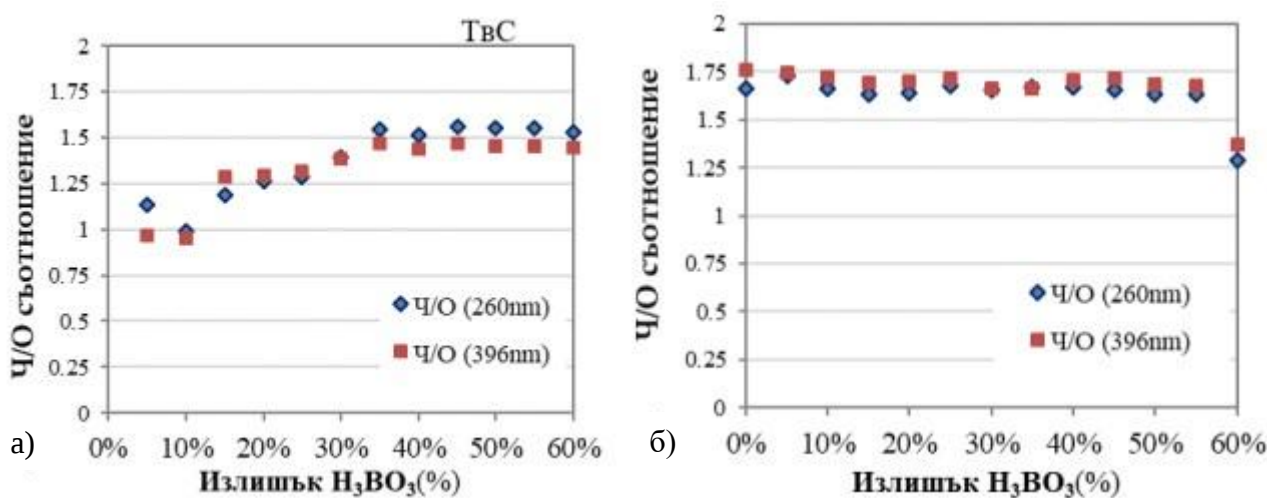
Идентифицираните пикове при 591 nm и 612 nm съответстват на преходите ⁵D₀→⁷F₁ и ⁵D₀→⁷F₂, които водят до оранжева и червена емисия, съответно. Интензивността на прехода ⁵D₀→⁷F₂ е сравнително висок при възбуждане с източник при 396 nm и значително по-нисък при 260 nm. Основната разлика между пробите синтезирани чрез твърдофазен синтез и микровълново-подпомогнатия метод е в по-високия интензитет на флуоресценцията в полза на пробите от серията МВІМ, което вероятно се дължи на по-добрата кристална структура и по-доброто активиране на европиевите йони (фигура 9 а) и б)).



Фигура 9. Флуоресцентен спектър на проби, възбудени при дължина на вълната 260 nm
 а) Твърдофазен синтез б) Микровълново-подпомогнат метод

- ✓ Когато Eu^{3+} йони заемат центрове на инверсия, преходите ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ се очаква да бъдат относително силни, докато преходите ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ да са относително слаби.
- ✓ Преходът ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, дължащ се на магнитния дипол, е независим от матрицата на материала-гостоприемник, докато преходът ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, разрешен от електрическия дипол е силно повлиян от локалната симетрия.
- ✓ Излъчването при 696 nm съответства на електричния диполен преход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, който е по-нисък при 260 nm възбуждане.
- ✓ Основната разлика при двете серии синтезирани проби е в интензитета на емисия при 696 nm, – при ТвС интензитетът е нисък, докато при МВПМ се наблюдава висока луминесценция.

Съотношението на интензитета между червената и оранжевата емисия (Ч/О) показва, че за пробите синтезирани чрез ТвС, Ч/О съотношение нараства с увеличаването на излишъка на борна киселина, като достига насищане при 45%. За пробите синтезирани чрез МВПМ, Ч/О остава стабилно около 1.75, като нараства при възбуждане с 396 nm. За всички проби флуоресценцията силно намалява над 60% излишък на борна киселина (фигура 10 а) и б)).



Фигура 10. Сравнение между ТвС и МВПМ проби: (а, б) зависимости на съотношенията Ч/О от процента на излишната борна киселина за 260 и 396 nm възбуждания

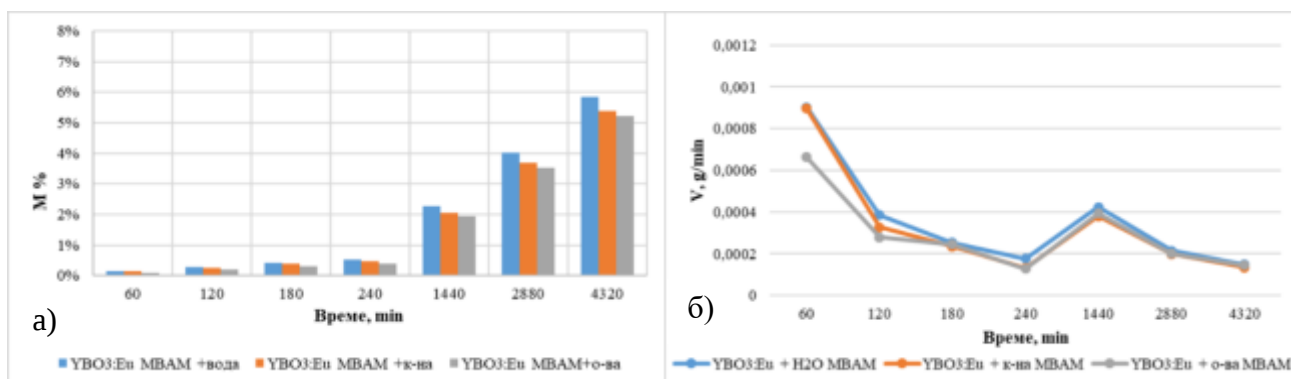
III.2.4. Определяне на химическа устойчивост

МВПМ осигурява равномерно нагряване и по-добра кристална структура в сравнение с твърдофазния метод, което може да доведе до по-добра стабилност на материалите. Химическата устойчивост на пробите, синтезирани чрез този метод е оценена в три различни среди: неутрална, кисела и алкално-буферна. Данните показват, че в началото на експеримента загубата на маса е минимална във всички среди, като до 240 минути не се наблюдават значителни промени, което показва висока химическа устойчивост.

През следващите 24 часа, загубата на маса започва да се увеличава, като във водната среда се установява най-голяма загуба (2,26%), докато в киселата и алкално-буферната среди увеличението е по-малко. След 2880 и 4320 min (48 и 72 часа, съответно), пробите показват значителна загуба на маса, като най-високата стойност е отчетена във водната среда (4,02% за 2880 min (48 часа) и 5,83% за 4320 min (72 часа). Най-стабилни в химическо отношение са пробите в алкално-буферната среда, последвани от киселата среда (фигура 11 а)).

Скоростта на загуба на маса през първите часове е най-висока, но значително намалява до 120 минути (2 час) и след това се стабилизира. Пробите в алкално-буферната среда показват по-ниска начална скорост на загуба на маса в сравнение с тези в киселата и неутралната. Въпреки подобренията флуоресценция и чистота на цвета на пробите, синтезирани чрез микровълново-подпомогнатия метод, ниската химическа устойчивост ограничава техните приложения (фигура 11 б)).

По тази причина, е необходимо да се търсят други подходи за подобряване на чистотата на цвета. Един от тях е добавянето на съдотиращ агент с установени бустерни свойства към основния компонент, инициращ флуоресценция в итриевия борат. Като такъв агент може да се използва церия, под формата на различни съединения.



Фигура 11 а) Процентна загуба на маса на итриев борат, синтезиран чрез МВПМ
б) Скорост на загуба на маса

III.3. Твърдофазен синтез на YBO₃:Eu:Ce

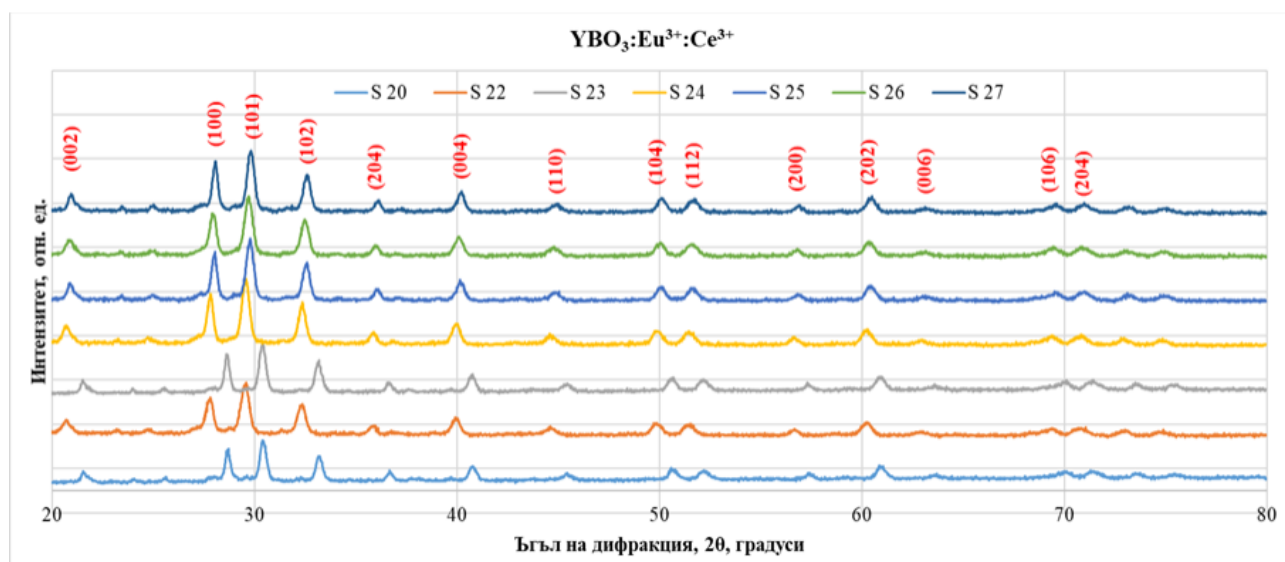
Пробите от серията YBO₃:Eu:Ce са синтезирани чрез твърдофазен метод при същите условия като тези, дотирани с европиеви йони, използвайки изходни суровини Y₂O₃, H₃BO₃, Eu₂O₃ и Ce(SO₄)₃·4H₂O. Излишъкът на борна киселина варира от 5 до 60% с интервал от 5%, като е включена и референтна проба. След хомогенизиране на изходните материали, те са калцинирани при 920 °C за 4 часа и бавно охладени в пещта за 16 часа. Получените проби са бели прахообразни материали, а съставът им е посочен в таблица 4.

Таблица 4. Състав на проби $\text{YBO}_3\text{:Eu:Ce}$ с вариращ излишък на борна киселина

Проба	Y_2O_3 (g)	H_3BO_3 (излишък, %) (g)	Eu_2O_3 (2 mol%) (g)	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mol%) (g)
S20	0,6446	0,3537 (0)	0,070704	0,0404
S21	0,6446	0,3714 (5)	0,070704	0,0404
S22	0,6446	0,3890 (10)	0,070704	0,0404
S23	0,6446	0,4047 (15)	0,070704	0,0404
S24	0,6446	0,4217 (20)	0,070704	0,0404
S25	0,6446	0,4387 (25)	0,070704	0,0404
S26	0,6446	0,4557 (30)	0,070704	0,0404
S27	0,6446	0,4727 (35)	0,070704	0,0404
S28	0,6446	0,4897 (40)	0,070704	0,0404
S29	0,6446	0,5067 (45)	0,070704	0,0404
S210	0,6446	0,5237 (50)	0,070704	0,0404
S211	0,6446	0,5407 (55)	0,070704	0,0404
S212	0,6446	0,5577 (60)	0,070704	0,0404

III.3.1. Рентгеноструктурен анализ

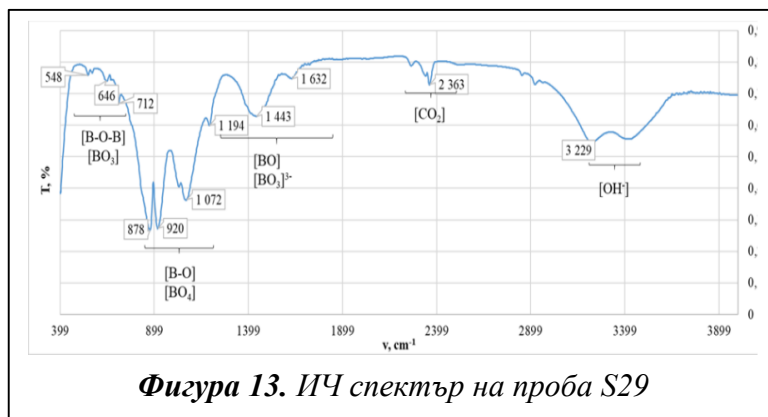
На фигура 12 е показан рентгеновият дифракционен анализ на проби $\text{YBO}_3\text{:Eu:Ce}$, сравнен с референтни данни от JCPDS (01-074-1929 и 00-034-0291). Пиковите на дифракция съвпадат с тези на хексагоналната YBO_3 структура с параметри на решетката $a = 3,778 \text{ \AA}$ (0,3778 nm) и $c = 8,814 \text{ \AA}$ (0,8814 nm). Всички пикове са приписани на хексагонална структура с пространствена група $R\bar{6}_3/mmc$. Най-интензивните пикове са в диапазона 2θ от 10° до 35° , като са идентифицирани следните кристалографски плоскости: (002), (100), (101), (102), (004), (110), (104), (112), (200), (202), (006), (106), (204). Кристалографската плоскост при 36.5257° (204) е потвърдена от референтните данни на JCPDS (00-034-0291). В диапазона над $2\theta = 35^\circ$ се наблюдават по-слаби рефлексии, които могат да бъдат свързани с остатъчна аморфна фаза или слабо кристализирани структури. Тези отчетливи пикове сочат към кристална структура, вероятно съответстваща на фази на итриев борат.



Фигура 12. Рентгеноструктурен анализ на проби $\text{YBO}_3\text{:Eu:Ce}$

III.3.2. Инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване (ИЧ)

Инфрачервените спектри на пробите от серията YBO₃:Eu:Ce показват сходства с тези на пробите, синтезирани чрез твърдофазния метод на итриев борат с европиеви йони и вариращ излишък на борна киселина. Основните различия включват допълнителни групи, които принадлежат на примеси като хигроскопично свързана вода (~ 3300 cm⁻¹) и CO₂ (~ 2300 cm⁻¹) (фигура 13).



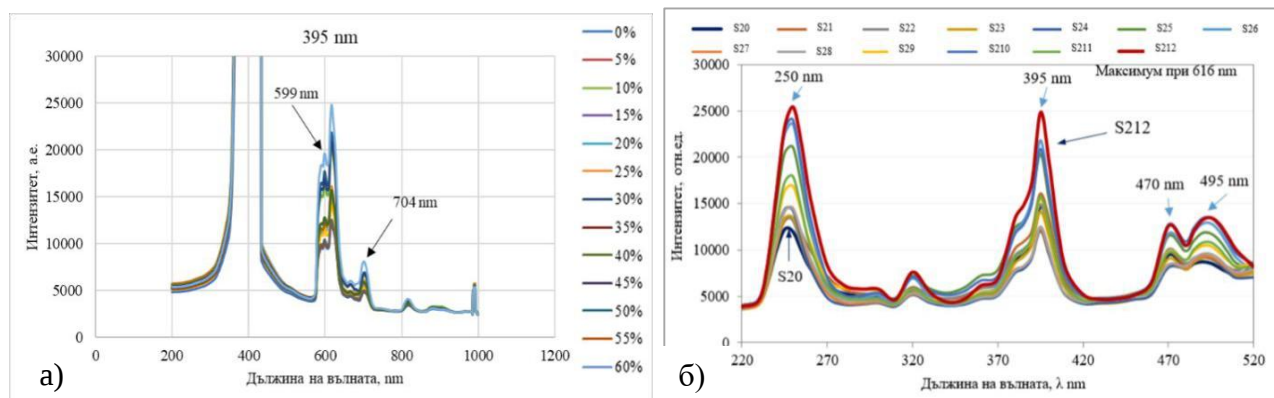
Фигура 13. ИЧ спектър на проба S29

В областта 646 – 712 cm⁻¹ са наблюдавани пикове, свързани с огъващи вибрации на мостовата връзка B–O–B, които са слабо изразени при пробите само с европиеви йони. При пиковете, свързани с разтягане на B–O в BO₄ единици (878 – 920 cm⁻¹), се наблюдава по-висока амплитуда, което може да се дължи на добавянето на цериеви йони. По-широките пикове в тази серия показват по-сложна структура, породена от съдържащите агенти. Припокриването на структурните характеристики на двете серии проби показва възпроизводимост на синтезната процедура.

III.3.3. Фотолуминесцентен анализ

Извършено е пълно сканиране на емисионния спектър в диапазона от 220 до 550 nm, като са идентифицирани ефективни възбуждащи дължини на вълната при 245, 320, 395 и 470 nm. Особено внимание е отделено на възбуждането при 395 nm (фигура 14 а)), при което се наблюдават характерни преходи на европиевите йони, но с по-ниска интензивност в сравнение с пробите, синтезирани чрез твърдофазен метод. Наблюдава се незначително изместване на основните пикове в оранжевата и червената област (599 и 616 nm), както и промяна в структурата на тези пикове. Прави впечатление и различието във формата на основните пикове в оранжевата (590 nm) и червената (620 nm) област: докато за серия 1 първият пик е единичен, а вторият разцепен, при тази серия се наблюдава обратна структура на тези пикове.

За оценка на ефективността на възбуждането е представена флуоресценцията при λ = 616 nm, като най-добрата ефективност на възбуждане се наблюдава при 250 и 395 nm, с почти еднаква ефективност за тези две дължини на вълната. Пробите с повече от 15% борна киселина показват най-добра ефективност при 250 nm, последвана от 395 nm (фигура 14 б)). Ефективността на възбуждането не нараства монотонно с увеличаването на процента на излишък на борна киселина, като пикове на ефективност се наблюдават при 30%, 50% и 60% излишък на борна киселина. Възбуждането при 495 nm е с твърде ниска ефективност, за да има практически значение.



Фигура 14. а) Емисионни спектри при дължина на вълната 395 nm б) Зависимост от дължината на вълната на възбуждане на максималния интензитет на флуоресценция при 616 nm

След изчисляване на съотношението на червено/оранжевата емисия (таблица 5) се установи значително по-високи стойности в полза на червения цвят за пробите, съдотирани с Eu^{3+} и Ce^{3+} йони, в сравнение с пробите, дотирани само с европий. Това се случва въпреки по-ниския общ флуоресцентен интензитет на тези проби. Възможно е Ce^{3+} йони да въздействат благоприятно за изчистване на цвета, вероятно чрез пренос на енергия между двата йона ($\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$). Когато се сравнят данните при близки дължини на вълната на възбуждане – 395 и 396 nm, за пробите, дотирани само с европий и тези съдотирани с церий, се установи нарастване на стойностите средно с 96,57%. Средната стойност на съотношението за итриевите борати, дотирани с европиеви йони, е 1.517, а за пробите, съдотирани с европиеви и цериеви йони, е 2.982 при $\lambda_{\text{възб.}} = 395 \text{ nm}$. В литературните източници се откриват стойности на чистота на цвета средно около 2.

Таблица 5. Съотношение Ч/О при $\lambda_{\text{възб.}} = 245 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{възб.}} = 395 \text{ nm}$

	Дължина на вълната	
	245 nm	395 nm
Проби	Съотношение Ч/О	
S20	2,035	3,412
S21	2,184	3,782
S22	1,920	2,994
S23	2,045	2,976
S24	1,752	2,657
S25	1,855	2,856
S26	1,758	2,508
S27	1,834	2,818
S28	1,858	2,767
S29	1,901	3,732
S210	1,816	2,660
S211	1,836	2,817
S212	1,858	2,790

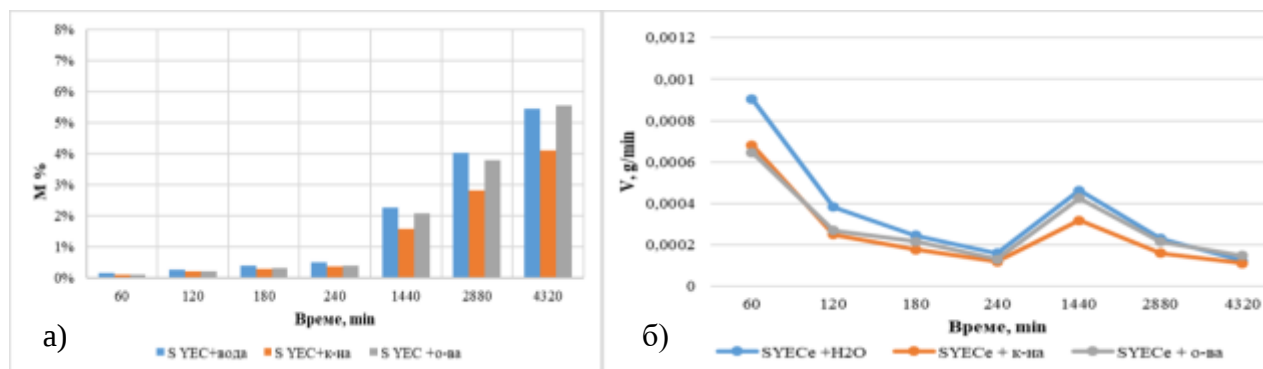
III.3.4. Определяне на химическа устойчивост

В изследването са анализирани итриеви борати, съдотирани с европиеви (Eu^{3+}) и цериеви (Ce^{3+}) йони, с оглед на химическата им устойчивост в различни среди и флуоресцентни характеристики. Процесът на загуба на маса е проследен в три среди: водна, кисела и алкално-буферна, в интервала от 60 до 4320 min (1 до 72 часа). Въз основа на данните от таблица 6 са получени резултатите, които показват значително нарастване на загубата на маса с времето на експозиция, като най-висока загуба се наблюдава в алкално-буферната среда (~ 5,5%). Пробите показват добра начална устойчивост, но с времето химическата стабилност намалява, като най-ниска загуба на маса е регистрирана в кисела среда (~ 4%) (фигура 15 а)).

Анализът на скоростта на загуба на маса (фигура 15 б)) показва най-висока стойност в началния етап на експозицията, особено във водна среда. След началния спад, скоростта на загуба намалява и се стабилизира след 1440 минути (24 час), като динамиката на разтваряне зависи от химичния състав на средата. Резултатите подчертават влиянието на химическата среда върху разтварянето на боратите.

Таблица 6. Промяна на масата в различни среди

Проба $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}\text{Ce}^{3+}$	Време (часове/min)						
	1/60	2/120	3/180	4/240	24/1440	48/2880	72/4320
SYECe + H_2O (g)	0,0543	0,0459	0,0444	0,0386	0,6658	0,6641	0,5331
SYECe + к-на (g)	0,0409	0,0300	0,0319	0,0284	0,4585	0,4601	0,4770
SYECe + о-ва (g)	0,0388	0,0324	0,0390	0,0314	0,6145	0,6213	0,6407



Фигура 15. а) Процентна загуба на маса на $\text{YBO}_3\text{:Eu:Ce}$, получен чрез ТвС
б) Скорост на загуба на маса

Флуоресцентният анализ показва значителни различия в оптичните свойства на пробите в зависимост от допантите и метода на синтез. Пробите, съдотирани с европиеви и цериеви йони, демонстрират подобрена чистота на цвета благодарение на енергийния пренос между йоните. Демонстрират най-висока химическа устойчивост в кисела среда, докато пробите, синтезирани чрез микровълново-подпомогнатия метод – най-ниска, следвани от итриевите борати дотирани с европиеви йони, получени чрез ТвС. Тези резултати подчертават комплексния баланс между оптични свойства и химическа стабилност, като открояват влиянието на синтезните условия и избора на допанти върху крайните характеристики на материалите.

III.4. Твърдофазен синтез на лантанови борати, дотирани и съдотирани с редкоземни съединения

Лантановите борати ($\text{LaBO}_3\text{:PE} = \text{Eu, Tb, Dy, Gd, Ce}$) са синтезирани чрез твърдофазен метод. Използваните изходни суровини, използвани за получаването им са: La_2O_3 и излишък от H_3BO_3 – 45%, избран съгласно оптимизираните условия за синтез на итриеви борати и базиран на стехиометричната формула (2):



Пробите от тази серия са дотирани и съдотирани с редкоземни съединения в концентрации, вариращи от 1 до 3 mol %, както е показано в таблица 7.

Таблица 7. Състав на лантанови борати дотирани и съдотирани с редкоземни съединения, синтезирани чрез ТвС

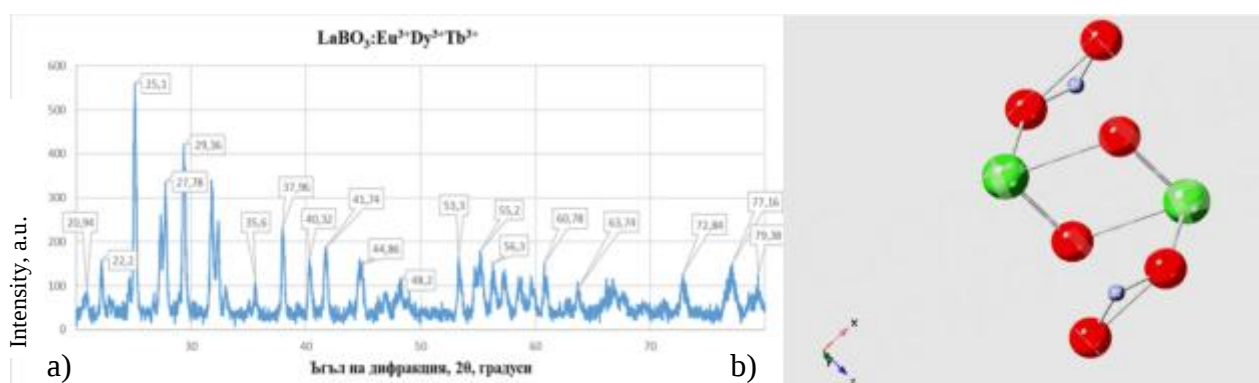
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	Редкоземни съединения (PC)	Дотиране с (PC), mol %
A1	Eu_2O_3	2
A2	Dy_2O_3	2
A3	TbF_3	2
A4	Gd_2O_3	2
A5	$\text{CeSO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	2
A6	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{TbF}_3$	2 / 1
A7	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{CeSO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	2 / 1
A8	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3$	2 / 1
A9	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$	2 / 1
A10	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{TbF}_3$	3 / 2 / 1
A11	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{TbF}_3$	3 / 2 / 1

Синтезът е осъществен при температура от 1050°C , поддържана за 6 часа, след което пробите са охладени бавно в пещта за период от 16 часа, за да се осигури хомогенна кристална структура. Използването на по-висока температура в сравнение със синтеза на итриеви борати (900°C) се обуславя от разликата в йонните радиуси на лантана ($1.16 \text{ \AA}$) и итрия ($1.02 \text{ \AA}$). По-

големият йонен радиус на лантана изисква по-висока температура, за да се гарантира пълно протичане на реакцията и образуване на стабилна кристална структура. При по-ниска температура на синтез се образува смес от различни фази на лантанови борати.

III.4.1. Рентгеноструктурен анализ

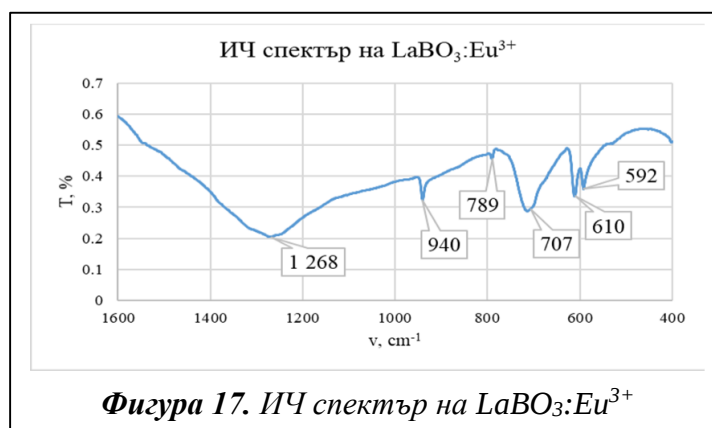
Според резултатите, позициите на някои дифракционни пикове са в съответствие със стандартните XRD модели на LaBO_3 (JCPDS 12-0762). Позициите на основните дифракционни пикове са съответно $20,4^\circ$, $25,5^\circ$, $26,3^\circ$, $30,4^\circ$, $32,3^\circ$, $35,1^\circ$, $44,4^\circ$, $48,6^\circ$ и $51,1^\circ$, което съответства на (0 0 1), (1 1 1), (1 2 0), (2 0 0), (2 1 0), (0 0 2), (1 2 2), (2 3 1) и (3 1 1) равнини на LaBO_3 (фигура 16 а)). Ивиците, които се откриват преди 20° съответстват на нереагирала борна киселина. Дифракционните пикове са интензивни и остри, което показва, че прахът LaBO_3 има добра кристалност. Пространствената група е Pnam (62), а кристалната фаза е орторомбична, от тип арагонит с параметри на решетката $a = 0,587 \text{ nm}$, $b = 0,825 \text{ nm}$ и $c = 0,510 \text{ nm}$. Структурата е представена на фигура 16 б).



Фигура 16. а) Рентгеноструктурен анализ на проба A12 б) Структура на лантанов борат, (Структурата е визуализирана с помощта на софтуер: Crystalmaker 10.6 (CrystalMaker Software Ltd., Оксфорд, Обединеното кралство; <http://www.crystallmaker.com>)

III.4.2. Инфракчервена спектроскопия с Фурие преобразуване (ИЧ)

Вибрационните спектри на синтезираните лантанови борати, дотирани с редкоземни съединения, показват характерните режими на вибрация на BO_3 и BO_4 структурни единици. Планарните тригонални BO_3 групи се идентифицират с четири основни вибрационни режима: симетрично разтягане (ν_1) при $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$, извънпланарно огъване (ν_2) при $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$, асиметрично разтягане (ν_3) при $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ и равнинно огъване (ν_4) при $\sim 592 \text{ cm}^{-1}$. Тетраедричните BO_4 групи се характеризират със симетрично разтягане (ν_1) около 1000 cm^{-1} , изродено огъване (ν_2) под 950 cm^{-1} , тройно изродено разтягане (ν_3) при $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ и огъване (ν_4) под 600 cm^{-1} (фигура 17).



Фигура 17. ИЧ спектър на $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

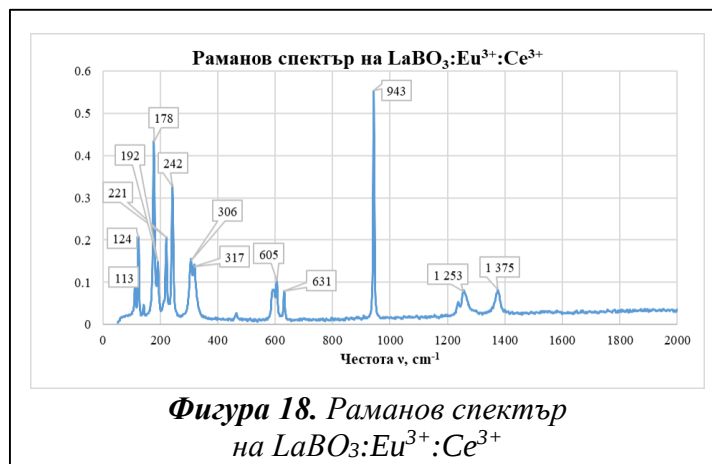
Анализът показва, че ортоборатите с арагонитна структура съдържат предимно BO_3 групи, докато тези с ватеритна структура включват BO_4 тетраедри. При арагонитния тип лантанови борати спектралните характеристики включват абсорбционни ивици при 592 и 610 cm^{-1} (ν_4) и 707 cm^{-1} (ν_2), които се свързват със съответните огъвания на $[\text{BO}_3]^{3-}$ групите. Симетричното

разтягане (ν_1) при 940 cm^{-1} и най-интензивният пик при 1268 cm^{-1} , отнасящ се до асиметричното разтягане (ν_3), потвърждават наличието на тригонални VO_3 единици.

Получените резултати допринасят за разбирането на структурните особености и спектралните свойства на редкоземно-дотирани лантанови борати.

III.4.3. Раманов спектрален анализ

В настоящото изследване са анализирани рамановите спектри на лантанови борати, синтезирани по твърдофазен метод и дотирани и съдотирани с редкоземни съединения. В представения спектър пикът при 1375 cm^{-1} се свързва с асиметрично разтягане на B(3)-O , докато огъването $\delta(\text{B-O-H})$ се наблюдава при 1253 cm^{-1} . Най-интензивният пик при 943 cm^{-1} съответства на симетричното разтягане $\nu_s(\text{B(3)-O})$. Метаборатните групи, характерни за пръстенни структури, се идентифицират чрез пика при 631 cm^{-1} , а ивицата при 605 cm^{-1} се асоциира с вибрации на мостовите връзки в VO_3 групите. Разтягането на La-O връзката се проявява чрез дублетни пикове с нисък интензитет при 306 и 317 cm^{-1} , докато в диапазона $113 - 300\text{ cm}^{-1}$ се откриват вибрационни режими, свързани с La(RE)-O взаимодействия (фигура 18).

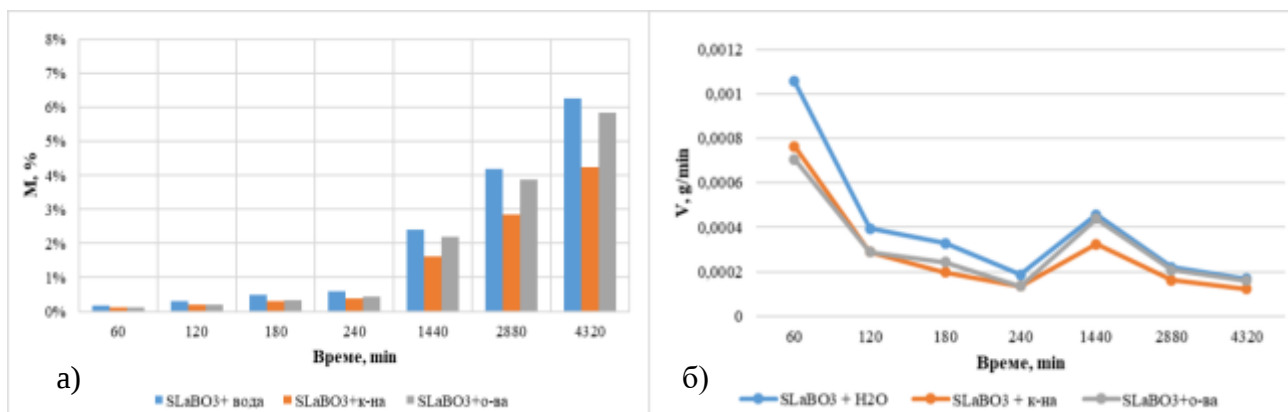


Фигура 18. Раманов спектър на $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Ce}^{3+}$

III.4.4. Определяне на химическа устойчивост

В настоящото изследване е оценена химическата устойчивост на лантанов борат (LaBO_3) в различни среди чрез измерване на процентната загуба на маса и скоростта на разтваряне. Изследваните проби са поставени в неутрална, кисела и алкално-буферна среда, като загубата на маса е проследена в интервала до 4320 min (72 часа) (фигура 19 а)).

Резултатите показват, че в неутрална среда материалът има най-ниска химическа устойчивост, като загубата на маса надхвърля 6% в края на експеримента, а скоростта на разтваряне достига до $\approx 0,001\text{ g/min}$. В кисела среда загубата на маса е най-ниска (под 4%), а скоростта на разтваряне е $\approx 0,0008\text{ g/min}$, което предполага по-слабо взаимодействие с разтвора. В алкално-буферна среда загубата на маса и скоростта на разтваряне ($\approx 0,0007\text{ g/min}$) са междинни спрямо останалите среди, което индикира умерена устойчивост (фигура 19 б)).



Фигура 19. а) Процентна загуба на маса на лантанов борат б) Скорост на загуба на маса

Наблюдаваното намаляване на скоростта на разтваряне след 240 min се свързва с формиране на пасивиращ слой, вероятно съдържащ трудноразтворими боратни или хидроксилни комплекси. Получените резултати потвърждават, че химическата устойчивост на LaBO_3 зависи от средата, като тези данни могат да се използват за определяне на потенциалните му приложения в специфични химични условия.

III.5. Твърдофазен синтез на алуминиеви борати, дотирани и съдотирани с редкоземни съединения

Синтезът на алуминиеви борати (AlBO_3 :PE = Eu, Tb, Dy, Gd, Ce) е извършен чрез твърдофазен метод. За синтеза са използвани Al_2O_3 и излишък от H_3BO_3 (45%), като съотношението между реагентите е съобразено със стехиометричната формула (3):



Суровините са добре хомогенизирани, а пробите дотирани и съдотирани с редкоземни съединения (PC) в концентрации от 1 до 3 mol %, както е посочено в таблица 8.

Таблица 8. Състав на проби, синтезирани чрез ТвС, алуминиеви борати дотирани и съдотирани с редкоземни съединения

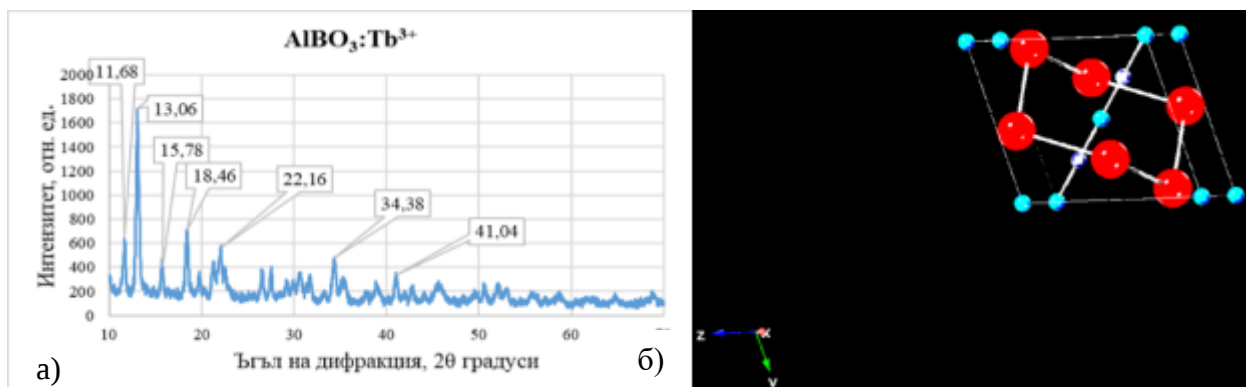
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	Редкоземни съединения (PC)	Дотиране с (PC), mol %
B1	Eu_2O_3	2
B2	Dy_2O_3	2
B3	TbF_3	2
B4	Gd_2O_3	2
B5	$\text{CeSO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	2
B6	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{TbF}_3$	2 / 1
B7	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{CeSO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	2 / 1
B8	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3$	2 / 1
B9	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$	2 / 1
B10	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{TbF}_3$	3 / 2 / 1
B11	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{TbF}_3$	3 / 2 / 1

За получаването на луминесцентни материали, суровините са нагreti при 1000°C за 6 часа, след което пробите са оставени в пещта за бавно охлаждане в продължение на 16 часа. Повисоката температура на синтез при алуминиевите борати, в сравнение с итриевите борати, се дължи на особеностите на структурата на алуминиевия оксид. Алуминиевият йон (Al^{3+}) има малък йонен радиус ($0.53 \text{ \AA}$) и висока електронна плътност, което стабилизира връзките в оксида. Това изисква допълнителна енергия, за да се разруши кристалната структура на Al_2O_3 и да се улесни взаимодействието му с борната киселина. В резултат на това е необходима повисока температура, за да се осигури пълно протичане на реакцията и образуването на кристален продукт.

III.5.1. Рентгеноструктурен анализ

Резултатите от рентгеноструктурния анализ, показват, че липсата на аморфно хало потвърждава добрата кристалност и взаимодействие на борния оксид в материала. При рентгенограмата на алуминиев борат не се откриват пикове, характерни за борната киселина (14.9° и 28.15°), което съответства на JCPDS-30-0199.

Рентгенограмата на проба B3 ($\text{AlBO}_3:\text{Tb}^{3+}$) показва отчетливи дифракционни пикове в диапазона 2θ от 10° до 50° , като основните максимуми са регистрирани при 11.68° , 13.06° , 15.78° , 18.46° , 22.16° , 34.38° и 41.04° . Визуализираният кристален модел разкрива, че алуминиевият борат кристализира в ромбоедрична структура (пространствена група R-3c, №167), тип калцит фигура 20 а) и б).



Фигура 20. а) Рентгеноструктурен анализ на проба В3 б) Структура на $AlBO_3$ (Структурата е визуализирана с помощта на софтуер: Crystalmaker 10.6 (CrystalMaker Software Ltd., Оксфорд, Обединеното кралство; <http://www.crystallmaker.com>))

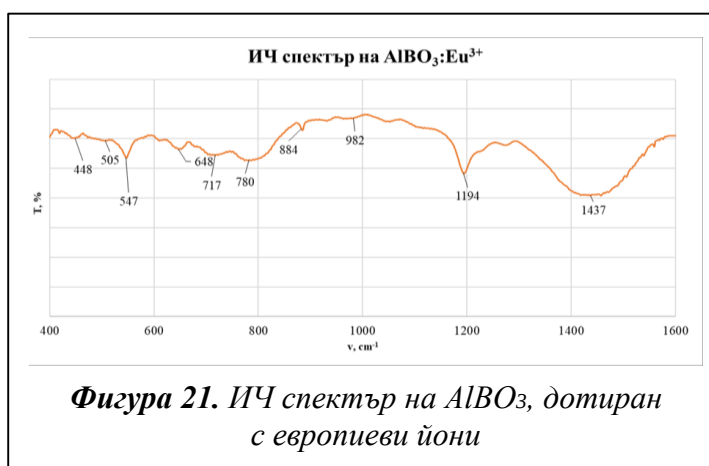
Структурата се състои от деформирани AlO_6 октаедри, свързани с BO_3 групи, които са организирани в слоеве с противоположна ориентация. Октаедрите споделят върхове със съседни слоеве, формирайки триизмерна мрежа. Параметрите на елементарната клетка ($a = 5.334 \text{ \AA}$, $b = 5.134 \text{ \AA}$, $c = 6.511 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.181^\circ$, $\beta = 90.541^\circ$, $\gamma = 106.101^\circ$) потвърждават леко изкривена триклинна структура.

Интензивният пик при 13.06° индикира висока степен на кристалност, а изместването на някои пикове предполага влияние на редкоземните съединения върху структурата. Подобни измествания са наблюдавани и при рентгенограмите на лантановите борати, което предполага аналогични структурни ефекти.

III.5.2. Инфрочервена спектроскопия с Фурие преобразуване

Инфрочервените (ИЧ) спектри на редкоземните алуминиеви борати разкриват характерни пикове в средната инфрочервена област, свързани с вибрациите на бор-кислородните (BO) групи. В диапазона $1400 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ се наблюдават ивици, дължащи се на асиметричните разтягащи вибрации (ν_3) на триъгълните BO_3 групи, разположени в две независими структурни позиции. Слабите ивици в областта $1060 - 800 \text{ cm}^{-1}$ се приписват на симетричните разтягащи вибрации (ν_1), докато тези при $820 - 450 \text{ cm}^{-1}$ са свързани с деформационните вибрации (ν_2 и ν_4) (фигура 21).

При алуминиевите борати, дотирани и съдотирани с редкоземни йони, са идентифицирани допълнителни пикове, съответстващи на BO_3 и BO_4 единиците. Пик в диапазона $448 - 505 \text{ cm}^{-1}$ се свързва с огъващите вибрации на BO_4 групите, а ивицата при 547 cm^{-1} е приписана на формирането на боратни връзки. Пиковите при 648 cm^{-1} и 717 cm^{-1} са характерни за $B-O-B$ огъващи вибрации в BO_3 мрежата и стъкловидното B_2O_3 тяло. Разтягащите вибрации на $Al-O$ връзките в AlO_4 се проявяват при 780 cm^{-1} , докато пиковите в диапазона $884 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ са свързани с разтягащите вибрации на $B-O$ връзките в BO_4 групи. Високочестотната ивица при 1437 cm^{-1} съответства на асиметричните разтягащи вибрации на $B-O$ връзките в BO_3 единици.

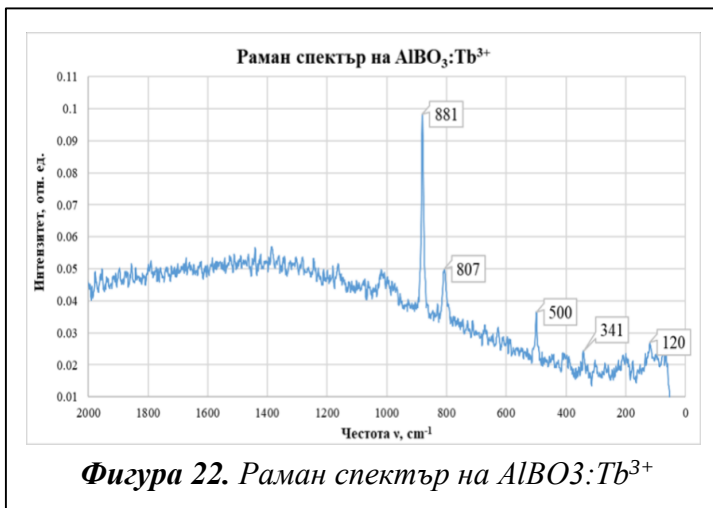


Фигура 21. ИЧ спектър на $AlBO_3$, дотиран с европиеви йони

III.5.3. Раманов спектрален анализ

Рамановият анализ на синтезираните алуминиеви борати разкрива характерни пикове, свързани както с диалуминиевия триоксид, така и с борната киселина. Спектралните данни могат да се разделят на три основни честотни области:

- ✓ **Бозонна област ($20 - 200 \text{ cm}^{-1}$):** В тази област се наблюдава пик при 120 cm^{-1} , който е свързан с излишната вибрационна плътност на състояния при ниски честоти, известен като бозонен пик. Този пик се приписва на ротационните движения на тетраедрите.
- ✓ **Област $200 - 800 \text{ cm}^{-1}$:** Характеризира се с вибрационни трептения, свързани с диалуминиевия триоксид. Пикът при 500 cm^{-1} се свързва със симетрично движение около свързващите кислородни атоми в Al–O–Al връзките, докато ивицата с нисък интензитет при 340 cm^{-1} се приписва на O–Al–O деформационни режими.
- ✓ **Област $800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$:** Тази област съдържа вибрационни режими на бор-съдържащи групи. Най-интензивният пик при 881 cm^{-1} се свързва със заместването на Al и B и е характерен за ортоборатните триъгълни единици BO_3 . По-слабо интензивният пик при 807 cm^{-1} е индикатор за образуването на бороксолови пръстени. Наличието на Al_2O_3 като AlO_4^{5-} единици изисква компенсиране на отрицателния заряд от наличните RE^{3+} катиони, което влияе върху изобилието на VO_4 единици.



Фигура 22. Раман спектър на $\text{AlBO}_3:\text{Tb}^{3+}$

Във всички синтезирани проби се наблюдават бороксолови пръстени при 807 cm^{-1} , което потвърждава специфичната структура на алуминиевите борати (фигура 22).

III.5.4. Определяне на химическа устойчивост

Проучена е химическата устойчивост на алуминиев борат (AlBO_3), дотиран и съдотиран с редкоземни съединения, в три различни среди – алкално-буферна, неутрална и кисела. На база на данните от таблица 8 са изчислени процентна загуба на маса и скорост на загуба. От фигура 23 а) се наблюдава, че през първите 240 min (4 часа) загубата на маса остава под 1%, като в неутрална среда е най-голяма. След 1440 min (24 часа) пробите, поставени във водна среда, регистрират загуба над 2%, а на 4320 min (72 час) най-голямата загуба (близо 8%) се наблюдава в киселата среда, което предполага значително разтваряне на борните компоненти.

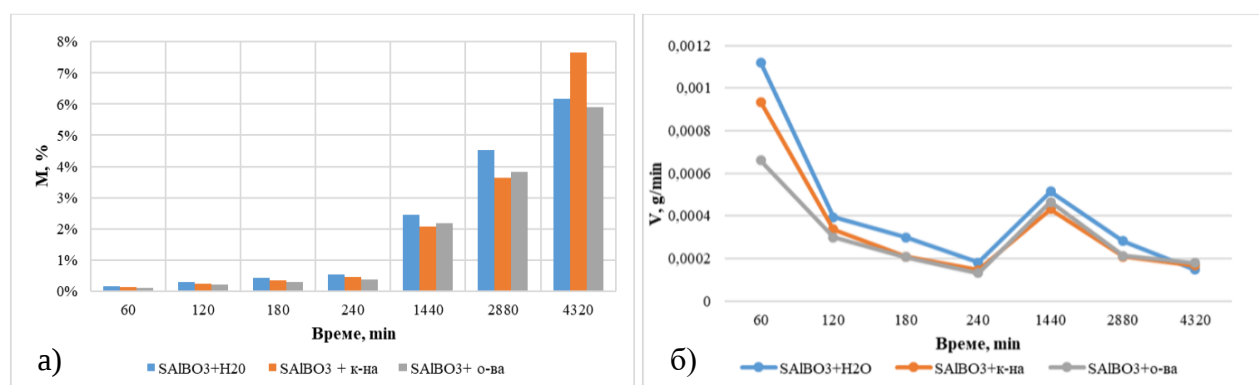
Алкално-буферната среда показва междинно въздействие, като в края на експеримента загубата на маса надвишава 7%. Във всички среди скоростта на загуба на маса намалява с времето, което съответства на кинетично контролиран процес, вероятно ограничен от наличието на реактивен материал или формирането на защитен слой.

Анализът на скоростта на загуба на маса (фигура 23 б)) показва, че в началните етапи първите 120 min (2 часа), скоростта във водна среда е най-висока ($\approx 0,0012 \text{ g/min}$), вероятно поради разтварянето на повърхностния слой и наличието на лесно разтворими фази. След 120 min намалява значително и остава стабилна, което може да се свърже с образуването на защитен слой от неразтворими оксиди или боратни комплекси.

Таблица 8. Промяна на масата в различни среди

Проба $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}$	Време (часове/min)						
	1/60	2/120	3/180	4/240	24/1440	48/2880	72/4320
$\text{SAIBO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (g)	0,0673	0,0474	0,0539	0,0436	0,7409	0,8133	0,6382
$\text{SAIBO}_3 + \text{к-на}$ (g)	0,0561	0,0403	0,0376	0,0350	0,6215	0,5986	0,7222
$\text{SAIBO}_3 + \text{о-ва}$ (g)	0,0396	0,0360	0,0371	0,0313	0,6689	0,6121	0,7704

В киселата среда първоначалната скорост на загуба на маса е малко по-ниска ($\approx 0,001 \text{ g/min}$), което може да се дължи на стабилността на алуминиевите оксиди и борати при ниско рН. В алкално-буферната среда началната скорост е $\approx 0,0008 \text{ g/min}$, вероятно поради стабилността на боратните фази и образуването на трудноразтворими алкални боратни съединения. Във всички среди пик на скоростта на разтваряне се наблюдава при 1440 min (24 часа), след което стойностите намаляват и се стабилизират.



Фигура 23. а) Процентна загуба на маса на алуминиев борат б) Скорост на загуба на маса

III.6. Флуоресцентен анализ на лантанови и алуминиеви борати

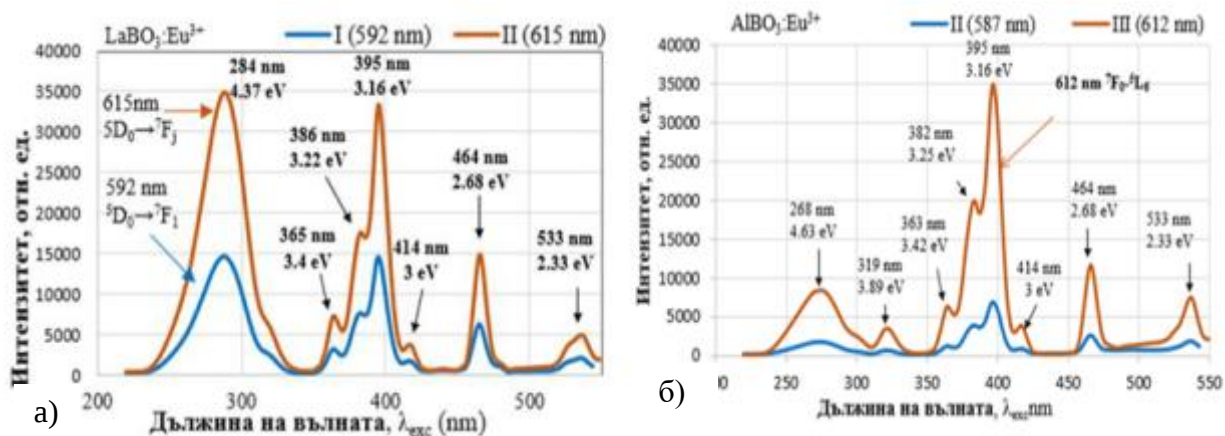
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ & $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

Изследването е фокусирано върху спектралните характеристики на лантанов и алуминиев борат, дотирани с европиеви йони (Eu^{3+}), с цел изясняване на връзката между кристалната структура и луминесцентните свойства на тези материали. Чрез възбуждащо-емисионни спектрални измервания са идентифицирани характерните f-f преходи на Eu^{3+} , като най-интензивните емисионни пикове са наблюдавани при 592 nm (оранжева област) и 615 nm (червена област) при възбуждане с източници с дължини на вълната при 284 и 395 nm.

В $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (фигура 24 а)) емисионният пик при 615 nm е свързан с прехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, който е силно зависим от симетрията на локалната координационна среда на Eu^{3+} . Наблюдаван е енергиен трансфер при възбуждане с около 290 nm, при който се регистрира взаимодействие между 2p орбиталите на O^{2-} и 4f орбиталите на Eu^{3+} , като енергията на този пренос зависи от локалната електростатична стабилност на Eu^{3+} в решетката.

При $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (фигура 24 б)) е характерно силно луминесцентно излъчване в червената област, като най-интензивният пик при 612 nm съответства на прехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Това предполага, че Eu^{3+} йони в AlBO_3 заемат позиции без център на инверсия, което е потвърдено и от наблюдаваното разширяване на емисионните ивици. Разширяването може да се свърже с наличието на различни микросреди около Eu^{3+} в кристалната структура, което води до нехомогенно разпределение на енергийните нива.

Допълнителен интерес представлява наблюдаваният преход от възбудено състояние $^5\text{H}_3$ на Eu^{3+} при 319 nm в $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Този преход обикновено е характерен за флуоридни матрици или среди с високоенергийни ивици за пренос на заряд. Наличието му в алуминиевия борат предполага, че октаедричната координация на Eu^{3+} в тази матрица създава условия, аналогични на тези във флуоридните материали, като ограничава нерадиационната релаксация.



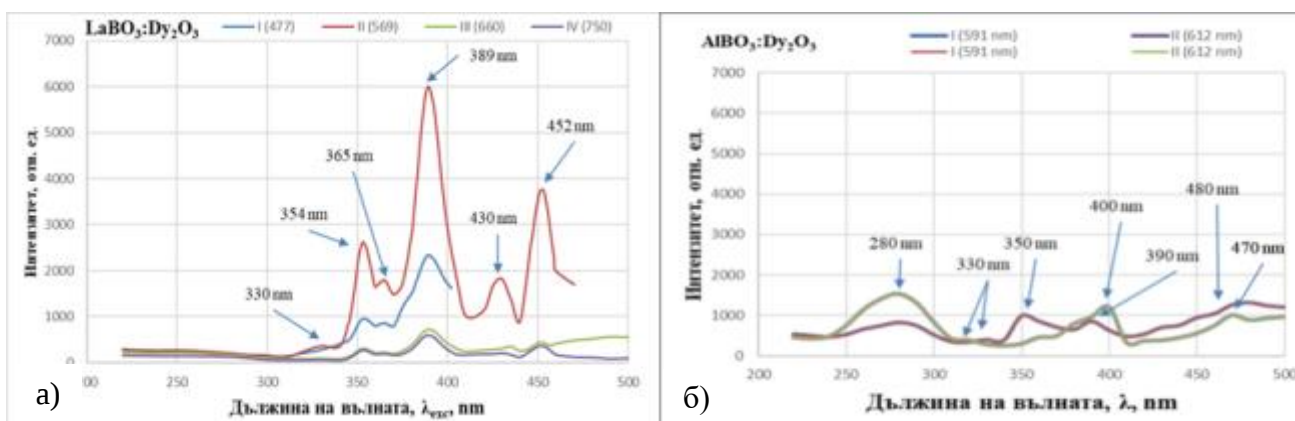
Фигура 24. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ и б) $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

$\text{LaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ & $\text{AlBO}_3:\text{Dy}^{3+}$

Емисионно-излъчвателния спектър на LaBO_3 дотиран с Dy^{3+} йони е показан на фигура 25 а). Спектралните измервания разкриват характерни пикове на възбуждане и емисия, свързани с вътрешноконфигурационни f-f преходи на Dy^{3+} йони. Наблюдаваните емисионни пикове при 477 nm и 569 nm, които доминират в спектрите, съответстват на магнитно-диполния и електрично-диполния преход, съответно.

Интензитетите на тези преходи предоставят информация за симетрията на локалната среда на Dy^{3+} йони в синтезираните проби. Спектралният анализ показва, че преходът $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, проявяващ се при 477 nm е по-изразен в среди с висока симетрия, докато преходът $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ при 569 nm има по-голяма интензивност в среди с по-ниска симетрия. В синтезираните материали по-изразен е преходът при 569 nm, което означава, че в матрицата на лантановия борат е установена по-ниска симетрия.

Допълнително, в спектрите на алуминиевия борат, дотиран с Dy^{3+} , (фигура 25 б)) се наблюдават емисионни пикове при 591 nm и 612 nm, които, въпреки че са свързани с европиевите йони, се обясняват с различни електронни преходи в контекста на Dy^{3+} . Разликите в спектралните характеристики между лантановия и алуминиевия борат са резултат от различия в кристалната структура и локализацията на Dy^{3+} йоните в тези матрици.



Фигура 25. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) $\text{LaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ и б) $\text{AlBO}_3:\text{Dy}^{3+}$

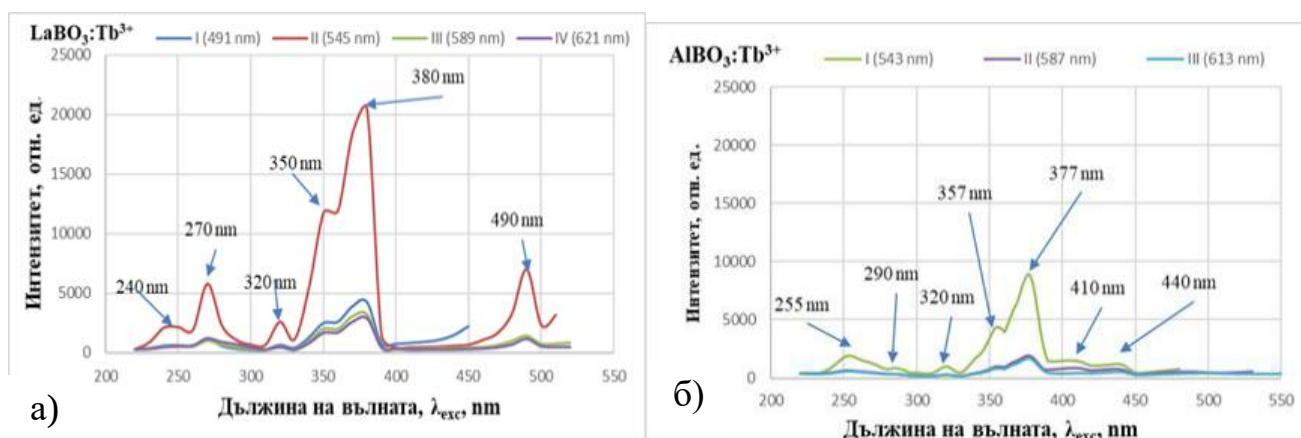
$\text{LaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ & $\text{AlBO}_3:\text{Tb}^{3+}$

Спектрите на луминесценция на алуминиеви и лантанови боратни матрици, дотирани с тербиеви йони (Tb^{3+}) са показани на фигура 26 а) и б). Емисионните спектри на Tb^{3+} йони се дължат на вътрешноконфигурационни 4f преходи, чиято интензивност и позиция са силно повлияни от кристалната среда на гостоприемника.

Пикът при 270 nm се приписва на разрешения спин $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ преход на Tb^{3+} , докато останалите преходи в диапазона 270 – 380 nm кореспондират с преходите от основното състояние 7F_6 към по-високи енергийни нива като 5H_7 (320 nm), 5L_9 (350/357 nm) и 5G_6 (380/377 nm).

Емисионният спектър на Tb^{3+} в лантановата матрица включва четири основни прехода: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (491 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (589 nm) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (621 nm), като преходът при 545 nm доминира, индикирайки зелена емисия при възбуждане с 380 nm. В алуминиево-боратната матрица са идентифицирани три емисионни прехода – $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (587 nm) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (613 nm), като последният е леко изместен към по-къси дължини на вълната.

Интензитетът на луминесценцията е значително по-висок в $LaBO_3:Tb^{3+}$ (приблизително 20 000 отн. ед.) в сравнение с $AlBO_3:Tb^{3+}$ (около 9000 отн. ед.). Тези резултати показват, че лантановият борат осигурява по-оптимална кристална среда за ефективно излъчване, като намалява загубите на енергия и подобрява квантовия добив на луминесценцията спрямо алуминиевия борат.

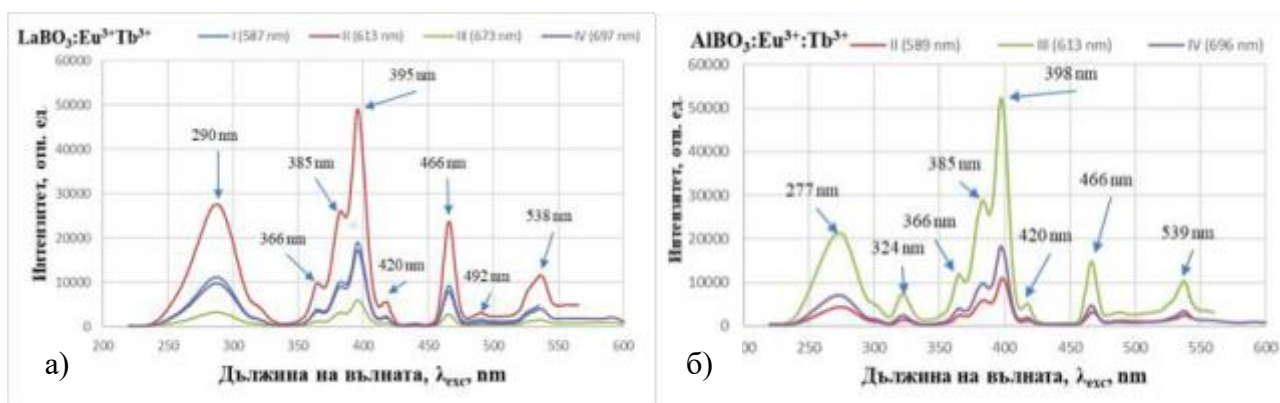


Фигура 26. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) $LaBO_3:Tb^{3+}$ и б) $AlBO_3:Tb^{3+}$

$LaBO_3:Eu^{3+}:Tb^{3+}$ & $AlBO_3:Eu^{3+}:Tb^{3+}$

Спектрите на лантанов и алуминиев борат, синтезирани отделно с европиеви (Eu^{3+}) и с тербиеви (Tb^{3+}) йони, показват характерни спектрални ивици за всеки от тях (фигура 27 а) и б)). Спектралният анализ разкрива, че пробите, съдотирани с Eu^{3+} и Tb^{3+} , показват характерни луминесцентни ивици и взаимодействия между двата типа йони, което оказва значително влияние върху спектралните характеристики на материалите.

При съотношение $Eu^{3+}:Tb^{3+} = 1:2$ се наблюдават преходите $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1 \div 4$) на Eu^{3+} , както и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ на Tb^{3+} . Луминесцентните ивици в диапазона 587 – 673 nm потвърждават процес на енергетичен пренос $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, като не се установява обратният процес ($Eu^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$). Това води до доминираща емисия в червената област (613 nm) при възбуждане с 395 nm.

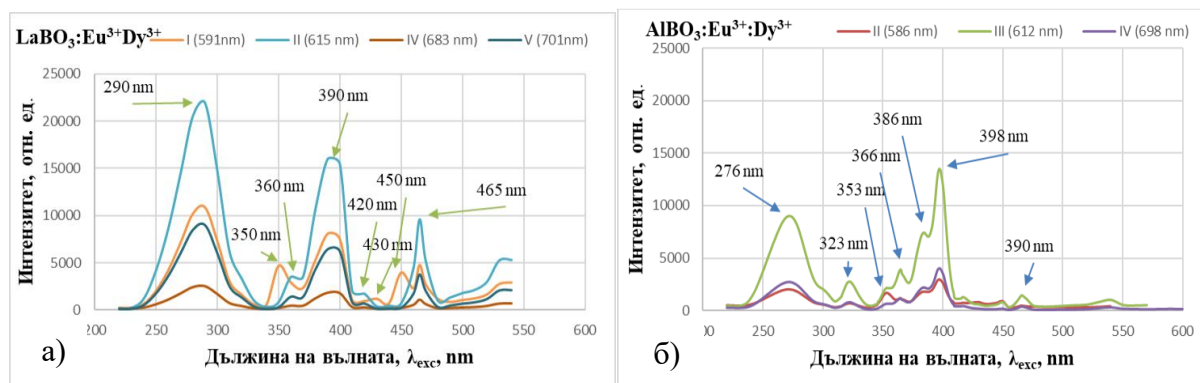


Фигура 27. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) $LaBO_3:Eu^{3+}:Tb^{3+}$ и б) $AlBO_3:Eu^{3+}:Tb^{3+}$

Графичното представяне на спектрите показва, че тербиевите йони допринасят за засилване на червената емисия на европиевите йони чрез пренос на енергия. Този механизъм увеличава интензивността на червената светлина (613 nm) за сметка на зелената, което прави тези материали подходящи за приложения, изискващи прецизен контрол върху цвета на излъчване.

LaBO₃:Eu³⁺:Dy³⁺ & AlBO₃:Eu³⁺:Dy³⁺

Спектрите на луминесценция на пробите, съдотирани с Eu³⁺/Dy³⁺ в молно отношение 2:1, показват четири емисионни ивици при 591, 615, 683 и 701 nm, за матрицата на лантановия борат, (фигура 28 а)) и три ивици при 586, 612 и 698 nm за матрицата на алуминиевия борат – (фигура 28 б)).



Фигура 28. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) LaBO₃:Eu³⁺:Dy³⁺ и б) AlBO₃:Eu³⁺:Dy³⁺

Най-интензивният луминесцентен пик при лантановия борат се наблюдава при възбуждане с източник с дължина на вълната при 290 nm. Пробите, съдържащи само Dy³⁺, показват недостатъчна интензивност в червената спектрална област. Затова Eu³⁺ йони, които имат силна червена емисия, са добавени с Dy³⁺, за да се постигне високоефективна луминесценция.

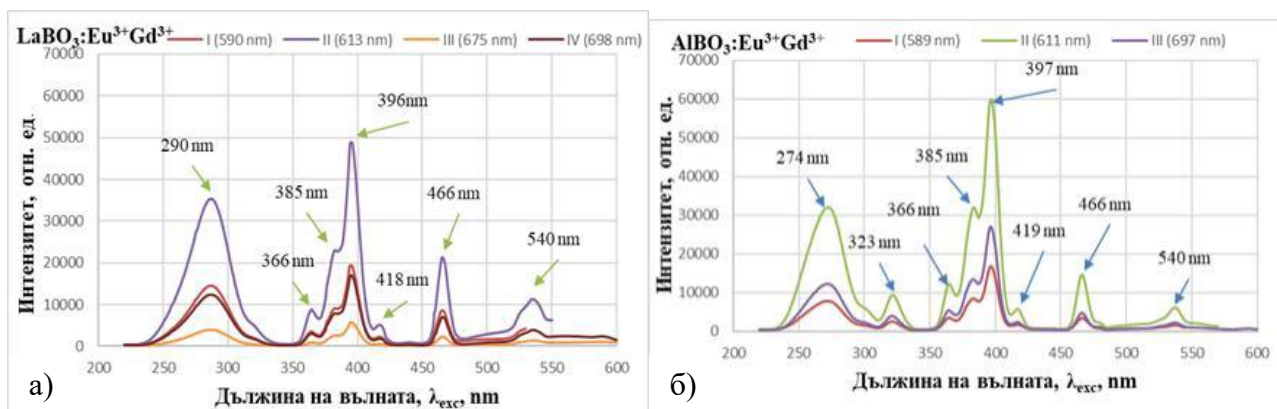
Във видимия спектър, йоните на Dy³⁺ продуцират сини и жълти емисии, дължащи се на преходи ⁴F_{9/2} към ⁶H_{15/2}, ⁶H_{13/2} и ⁶H_{11/2}. Жълтата емисия се наблюдава, когато диспросиевите йони заемат нецентросиметрични места в решетката на кристала. За йоните на Eu³⁺ червеното излъчване, произхождащо от прехода ⁵D₀ към ⁷F₂, се дължи на електрически диполен преход. Най-висок интензитет се наблюдава, когато европиевите йони заемат нецентросиметрични места.

LaBO₃:Eu³⁺:Gd³⁺ & AlBO₃:Eu³⁺:Gd³⁺

След директно възбуждане на Eu³⁺ с източник при 396 nm, нерадиационната релаксация довежда Eu³⁺ до нивото на луминесценция ⁵D₀. Спектралният анализ разкрива ефективен енергиен пренос от Gd³⁺ към Eu³⁺, който значително повишава интензивността на луминесценцията.

При директно възбуждане на Eu³⁺ с 396 nm, нерадиационната релаксация довежда до нивото ⁵D₀, откъдето се осъществява характерната луминесцентна емисия (фигура 29 а)). Възбуждането на Gd³⁺ при 290 nm води до енергиен трансфер ⁸S_{7/2} → ⁶I_{7/2}, като част от йоните излъчват фотони, докато останалите предават енергия на Eu³⁺. При възбуждане с 270 nm се активират както Eu³⁺, така и Gd³⁺, което допълнително усилва емисията чрез комбиниран механизъм на пренос на заряд и енергия.

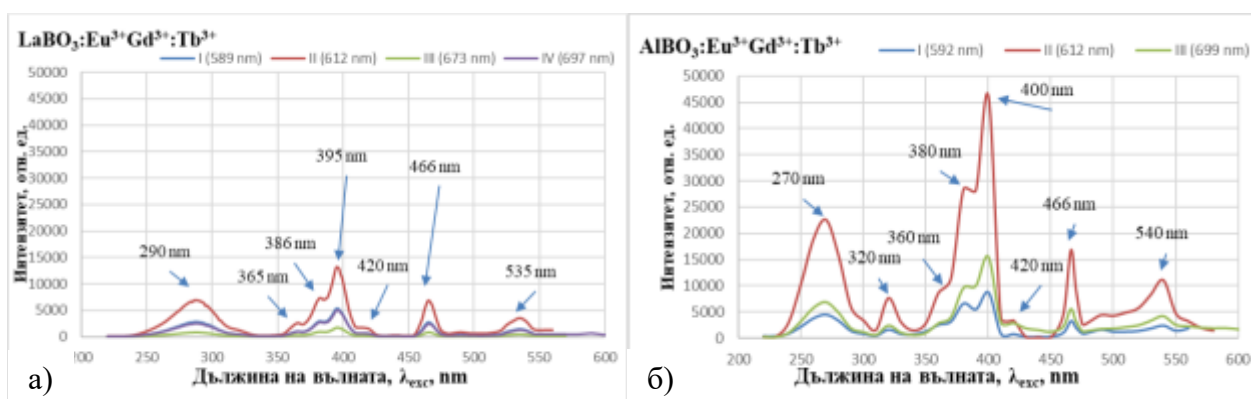
Най-интензивният емисионен пик е при 613 nm и се дължи на прехода ⁵D₀ → ⁷F₂ на Eu³⁺. Сравнението на интензитета показва, че комбинацията Gd³⁺/Eu³⁺ води до по-силна луминесценция в матрицата на алуминиевия борат спрямо лантановия борат (фигура 29 б)). Това предполага, че AlBO₃ осигурява по-благоприятна среда за ефикасен енергиен трансфер и повишена интензивност на излъчването, което е от значение за приложения, изискващи ярка червена луминесценция.



Фигура 29. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$ и б) $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}$

$\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ & $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

На фигура 30 а) и б) са представени графиките на възбуждане-емисия за проби съдотирани с Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} йони (молно съотношение 3:2:1), в матрици на LaBO_3 и AlBO_3 .



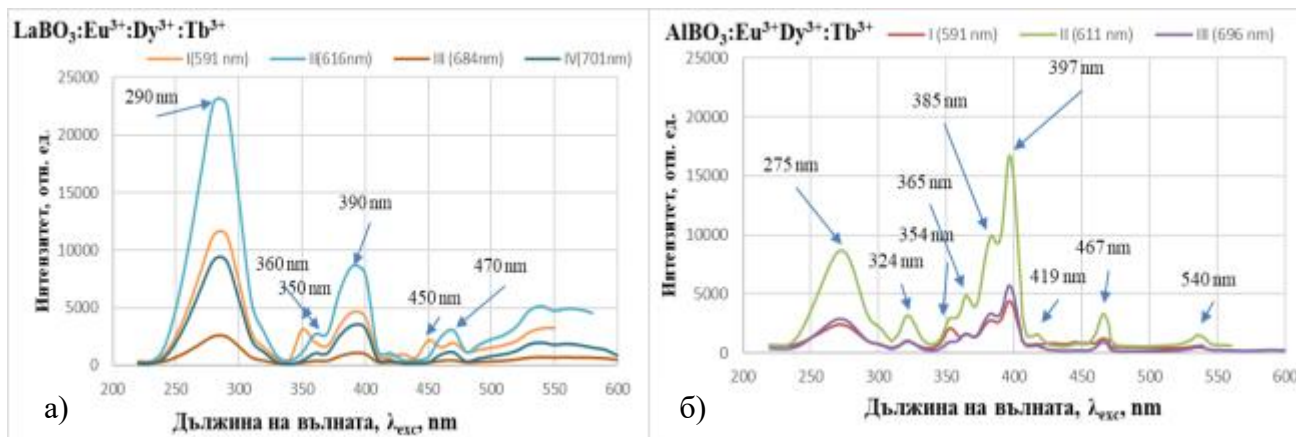
Фигура 30. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ и б) $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

Пробите са възбудени с източник с дължина на вълната в диапазона от 200 до 600 nm, като е изследвана зависимостта на интензитета на емисионните пикове от дължината на вълната на възбуждане. Флуоресцентният анализ показва, че и за двете проби най-интензивният емисионен пик е при 612 nm (червена област), дължащ се на електронни преходи на европиевия йон. Емисиите, наблюдавани при 589 nm за LaBO_3 и 592 nm за AlBO_3 , са свързани с преходи на Tb^{3+} йони, но с много ниска интензивност. Към емисионните спектри на Gd^{3+} се приписват три основни пика при около 303 nm, 321 nm и 398 nm, дължащи се на съответните преходи $6P_{7/2} \rightarrow 8S_{7/2}$, $6P_{5/2} \rightarrow 8S_{7/2}$ и $6P_{3/2} \rightarrow 8S_{7/2}$, но в синтезираните проби такива пикове не се наблюдават, заради високата енергийна разлика. Гадолиниевите йони в този случай действат като сенсibiliзатори, подпомагащи луминесценцията на европиевите йони. Идентифицирани са и допълни пикове при дължини на вълните 290/270 nm, 320 nm, 365/360 nm, 386/380 nm, 420 nm, 466 nm и 535/540 nm, но техният интензитет е значително по-нисък в сравнение с основния пик при 612 nm. Наблюдава се също, че интензитетът на възбуждащия пик при 395/400 nm е значително по-висок в сравнение с този при 290/270 nm за двете проби, което показва по-ефективен енергиен трансфер при възбуждане с по-дълги дължини на вълната. Европиевите йони в AlBO_3 са по-добре интегрирани в кристалната решетка в сравнение с тези в LaBO_3 , което обяснява разликите в наблюдаваните луминесцентни характеристики.

$\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ & $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

Максималният интензитет на съдотирани LaBO_3 с йони на европий, диспрозий и тербий, е значително по-висок ($\sim 25\,000$ отн. ед.) в сравнение с AlBO_3 ($\sim 18\,000$ отн. ед.), което предполага, че матрицата на LaBO_3 е по-ефективна в усилването на луминесцентните сигнали, (фигура 31 а) и б)).

Емисионните спектри демонстрират интензивни пикове в червената област (616/611 nm), като при LaBO_3 се наблюдава постепенно намаляване на интензитета с увеличаване на дължината на вълната, докато в AlBO_3 е отчетен обратен ефект – повишаване на интензитета при по-дълги вълни. Допълнителни емисионни ивици, регистрирани при 591, 684 и 696/701 nm, са свързани с преходи на Eu^{3+} , Dy^{3+} и Tb^{3+} , като тяхната активност допринася за разширяване на спектралния обхват на материалите.



Фигура 31. Графично представяне на интензитета на излъчване, спрямо дължината на вълната на възбуждане при а) $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ и б) $\text{AlBO}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

По-големите йонни пространства в LaBO_3 позволяват по-лесно включване и по-оптимално позициониране на редкоземните йони, което води до повишена емисионна ефективност, докато по-тесните координационни пространства в AlBO_3 генерират силни локални електростатични полета, отразени в изместването на основния пик към по-къси вълни. Допълнителното легиране с Dy^{3+} и Tb^{3+} допринася за специфични емисионни характеристики, като в LaBO_3 преходите на Tb^{3+} показват по-висок интензитет в сравнение с тези в AlBO_3 , което подсказва по-ефективна интеграция на Tb^{3+} в структурата на LaBO_3 и по-ефикасен енергиен трансфер към Eu^{3+} .

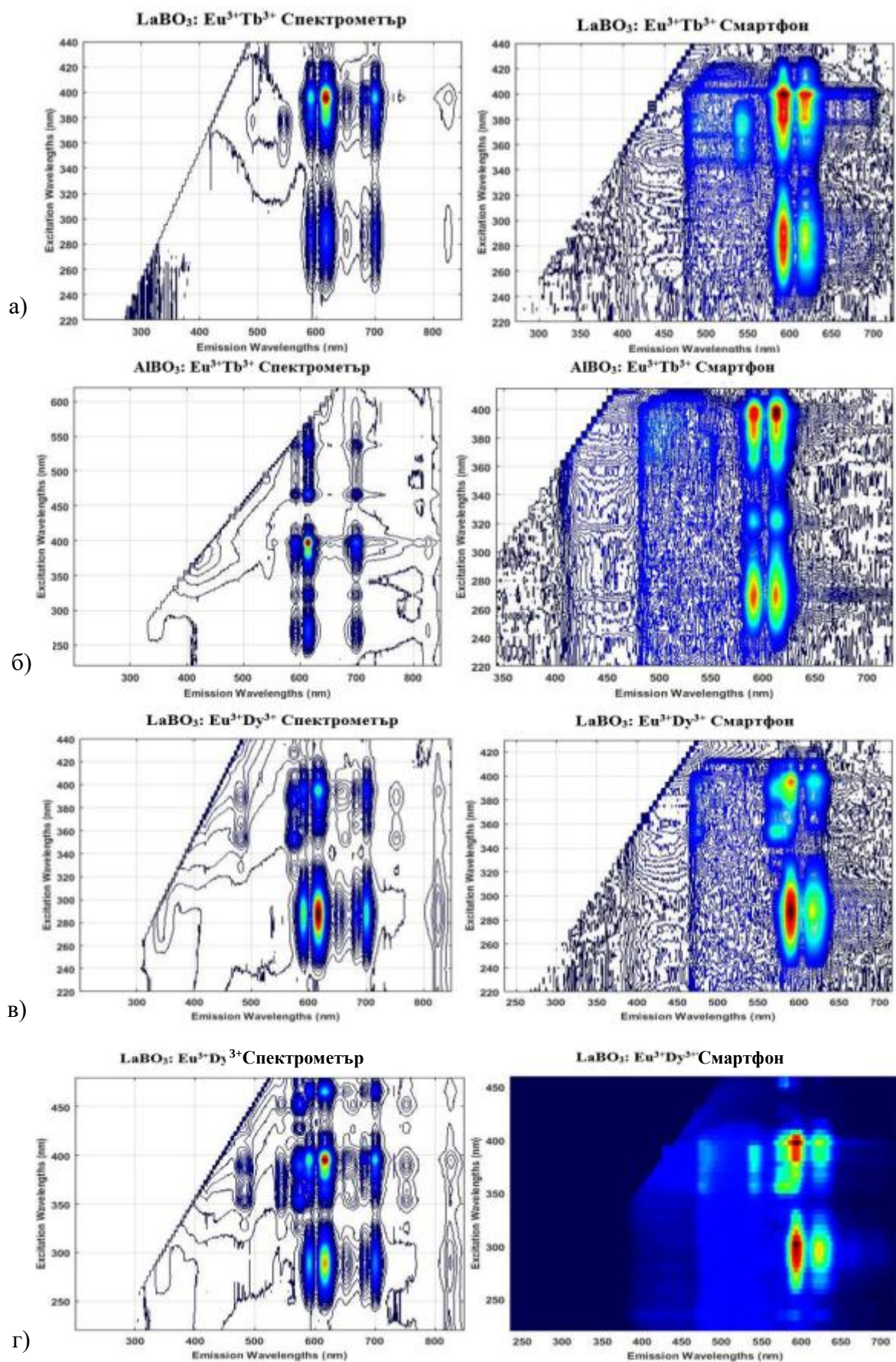
III.7. Измерване на луминесценцията на материалите с помощта на смартфон

Спектрални характеристики на смартфон

Настоящото изследване анализира спектралните характеристики на мобилен телефон (Samsung A51) в сравнение със спектрометър (Ocean Optics), като се оценява точността и линейността на измерванията. Спектралната реакция на смартфона се определя от предавателните спектри на частичната зонална селективност (ЧЗС) на червените, зелените и сините пиксели, което води до специфични изкривявания в регистрираните спектри. Чрез експериментална настройка, включваща дифракционна решетка (1000 l/mm) и бяла светлина, излъчвана през монохроматор, е определено спектралното съотношение $r(\lambda)$ между сигнала от смартфона и този от спектрометъра.

Резултатите показват неравномерно разпределение на $r(\lambda)$, включително минимума в спектралните диапазони, съответстващи на пресечните точки на предавателните спектри на ЧЗС филтрите. Линейността на отговора на смартфона е допълнително оценена чрез замяна на постоянния лазерен източник с бял светодиода с изменяема мощност. Наблюдавано е, че интензитетът, измерен от смартфона, има тенденция към насищане при увеличаване на оптичната мощност, като този ефект е най-изразен в синята част на спектъра и най-слаб в червената.

Сравнението на спектрите, регистрирани от двата уреда, показва, че изкривяванията в измерванията на смартфона се дължат на спектралната ефективност на ЧЗС филтрите, което налага необходимост от калибриране. Получените резултати подчертават ограниченията на мобилните телефони като спектрални сензори и очертават възможностите за тяхното усъвършенстване чрез подходящи алгоритми за корекция.



Фигура 32. Топографски спектри на а) LaBO₃: Eu³⁺Tb³⁺, б) AlBO₃: Eu³⁺Tb³⁺ в) LaBO₃: Eu³⁺Dy³⁺ г) LaBO₃: Eu³⁺Dy³⁺Tb³⁺, измерени от спектрометъра Ocean Optics (ОО) и от мобилен телефон (МТ)

Фигура 32 представя топографските спектри на а) $\text{LaBO}_3: \text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}$, б) $\text{AlBO}_3: \text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}$ в) $\text{LaBO}_3: \text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}$ г) $\text{LaBO}_3: \text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}\text{Tb}^{3+}$, измерени от спектрометъра Ocean Optics (ОО) и от мобилния телефон (МТ). Сравнението между тези спектри позволява изброяването на следните наблюдения:

- ✓ Смартфонът възпроизвежда точно тясната ивица на възбуждане-емисия в рамките на обхвата на чувствителност на мобилния телефон от 400 nm до 700 nm и позволява идентифицирането на максимумите на емисиите на пробите.
- ✓ Смартфонът прекъсва цялото спектрално съдържание над 700 nm, а над 650 nm слабите максимуми са практически неоткриваеми, което е недостатък. В същото време той ефективно елиминира спектрите на възбуждащата светлина за дължини на вълните ≤ 395 nm и силно ги намалява до 405 nm, което е важно предимство за флуоресцентни измервания.
- ✓ Смартфонът променя пропорциите между съседните пикове, което означава, че за идентифициране на пробата трябва да се знае спектърът, измерен от спектрометър, особено в случай на съотношителни измервания.
- ✓ Смартфон, оборудван с евтина предавателна дифракционна решетка, може ефективно да се използва за безконтактно откриване на синтезираните материали.
- ✓ Смартфонът позволяват визуализация на триизмерни спектри на възбуждане-емисия и точно идентифициране на отделните пикове на конкретни проби. Тъй като спектралната чувствителност на смартфона се определя от спектрите на предаване на неговите ЧЗС филтри и намаляващото съотношение на интензитета на смартфона към спектрометъра относителните интензитети на различните пикове може да се различават от тези, измерени от стандартен спектрометър.
- ✓ За разлика от стандартния спектрометър, смартфонът позволява едновременно откриване на спектри от масиви на изследваните флуоресцентни маркери, чието пространствено разпределение изглежда различно в зависимост от конкретното възбуждане.
- ✓ При измерване на фосфоресцентни материали, смартфонът има между 7 и 15 пъти по-добро бързо действие, в сравнение със стандартния спектрометър.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В настоящата работа итриевите борати (YBO_3) са получени чрез твърдофазен и микровълново-асистиран синтез чрез контролиране и вариране на условията на процеса – температура и време.
2. Установено е оптималното количество на излишък на борна киселина – 45% и условията на синтез – температура 900 °C с продължителност на задръжката – 4 часа и скорост на охлаждане – 0,9375 °C/min.
3. При всички проведени синтезни процедури, материалите са в бяла, прахообразна форма, което е предимство за практически приложения.
4. Съотношението между червената и оранжева емисия е подоброено чрез съдотиране на итриевите борати с европиеви и цериеви йони (Eu_2O_3 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Постигната е максимална чистота на червеното излъчване със средна стойност – 2,98. По този начин е минимизирана „паразитната“ (оранжева) емисия.
5. На база на извършените рентгеноструктурни анализи на получените материали е установено, че за итриевите борати се образува кристална структура тип ватерит с полиморфно превръщане в зависимост от съдържанието на борна киселина.
6. На база на извършеното сравнително изследване на флуоресцентните спектри на итриевите борати, дотирани с европиеви йони синтезирани чрез двата метода, е установено, че получените чрез МВПМ, проявяват по-силна флуоресценция и по-високо съотношение Ч/О. Повишената червена емисия се дължи на по-добро структурно заместване на йони на европий с йони на итрий.

7. Изследванията върху химическата устойчивост на итриевите борати установиха разлика между двата използвани метода. Въпреки че МВПМ демонстрира стабилност, получените чрез него проби показват недостатъчна химическа устойчивост. Този резултат подчертава предимствата на твърдофазния метод, който е избран за синтеза на лантанови и алуминиеви борати, дотирани и съдотирани с редкоземни съединения, с цел осигуряване на по-добри експлоатационни характеристики.
8. Чрез рентгенов анализ е проучена кристалната структура на синтезираните лантанови борати, дотирани и съдотирани с редкоземни елементи. Идентифицираната основна кристална фаза е орторомбична от тип арагонит. Установена е корелационна зависимост между структурните особености на материалите и техните луминесцентни свойства.
9. Лантановият борат (LaBO_3), дотиран и съдотиран с редкоземни йони, демонстрира стабилност и ефективен пренос на заряд, което води до повишен светлинен интензитет в сравнение с останалите синтезирани материали. Това го прави един от най-перспективните материали за приложения в редица области в практиката.
10. Алуминиевият борат (AlBO_3), съдотиран с европий и гадолиний, показва най-висок интензитет на луминесценция, като същевременно демонстрира значителен потенциал за приложения в оптоелектронни технологии благодарение на стабилността и ефективния пренос на заряд.
11. Чрез рентгенов анализ е установена кристалната структура на алуминиевите борати – ромбодрична от тип калцит.
12. Резултатите от химическата устойчивост показват, че най-стабилен във водна среда е итриевият борат съдотиран с европиеви и цериеви йони, докато алуминиевия борат се разтваря в голяма степен. Същата тенденция се наблюдава и в кисела среда. В алкално-буферната среда най-стабилния борат е итриевият, дотиран с европиеви йони, синтезиран посредством МВПМ, а с най-ниска устойчивост е алуминиевият борат.
13. Измерените флуоресцентни спектри на синтезираните материали с камерата на смартфон, демонстрират възможността за използване на достъпни и компактни устройства за флуоресцентен анализ, което разширява потенциала за бърза и удобна спектроскопска характеристика на материалите.
14. Чрез сравнителна оценка на синтезираните материали по отношение на техните луминесцентни свойства са установени значителни разлики в характеристиките в зависимост от метода за синтез и дотираните елементи, което подчертава важноста на избора на подходящи синтезни условия.

Изследването доказва, че дотираните борати, синтезирани при различни условия, предлагат широки възможности за приложение в области като оптоелектроника, фотоника и сензорни технологии. Получените резултати разширяват и фундаменталните познания за характеристиките на боратните материали, като предоставят научна основа за бъдещи разработки.

V. ПРИНОСИ

Научни приноси

1. За първи път, доколкото ни е известно, е проведено детайлно проучване за влиянието на борна киселина при голям излишък (от 5 до 60%) върху структурните и оптичните характеристики на итриев борат, дотиран с европий. Установени са зависимостите, идентифицирана е структурата и са изведени основните функции състав-свойство в проучените материали; установен е оптималният излишък на борна киселина за постигане на максимална флуоресцентна ефективност.
2. За първи път, доколкото ни е известно, е проведен микровълново-подпомогнат метод за синтез на итриеви борати, дотирани с европий в серия с нарастващ излишък на борна киселина (от 5 до 60%). Извършен е детайлен сравнителен анализ на итриев борат, синтезиран чрез твърдофазна и микровълново-подпомогната методика, чрез която са изведени фундаментални заключения за промените в оптичните и химични свойства.

3. Изведени са общите закономерности на луминесценция на легиращите компоненти в трите типа матрици и синергичният ефект при съвместно легиране на няколко компонента в една матрица.

Научно-приложни

1. Оценена е химическата устойчивост на итриеви, алуминиеви и лантанови борати, което дава ценна информация за съответни практически приложения.
2. За първи път, доколкото ни е известно, е представено измерване на флуоресцентни материали с помощта на камерата на смартфон. Оценен е потенциалът за безконтактно, бързо и надежно измерване на луми-несцентни материали.

Настоящият дисертационен труд е част от тематика, финансирана по договори с международни компании. Някои от синтезираните нови луминесцентни материали са използвани за получаване на специализирани композиции и устройства, които са конфиденциални по патентни съображения.

Насоки за продължаване на настоящата работа:

1. Дотиране на синтезираните матрици с други редкоземни съединения.
2. Синтезиране на итриеви борати, дотирани и съдотирани с други редкоземни съединения.
3. Синтез на аналогични боратни материали с наноразмери, което би допринесло за задълбочено изучаване на влиянието на размерните ефекти върху техните луминесцентни, структурни и химични характеристики, както и за разширяване на потенциалните им приложения в областта на нанотехнологиите и функционалните материали.
4. Разширяване на проучванията върху интеграцията на получените материали в композитни системи и тяхното приложение в сензори, лазери и дисплеи.

VI. ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **K. Hristova**, S. Nachkova, A. Peltekov, Zh. Simeonova, I. P. Kostova, Synthesis of inorganic luminescent materials applicable for valuable documents protection, *Technics. Technologies. Education. Safety*. 2021. VOL. 2, 128-130.
2. T.A. Eftimov, I. P. Kostova, A. Peltekov, **K. Hristova**, D. Brabant, S. Fouzar, K. Nikolov, A study of strontium aluminates for all optical contactless sensing applications using smartphone interrogation, *Optics & Laser Technology, Volume 176*, 2024, 110965, ISSN 0030-3992, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.110965>. **Impact Factor: 4.6, Quartile: Q1**
3. **K. Hristova**, I. P. Kostova, T.A. Eftimov, D. Brabant, S. Fouzar. Rare-Earth-Ion (RE³⁺)-Doped Aluminum and Lanthanum Borates for Mobile-Phone-Interrogated Luminescent Markers. *Photonics* 2024, 11, 434. <https://doi.org/10.3390/photonics11050434> **Impact Factor: 2.1, Quartile: Q2**
4. I.P. Kostova, T. A. Eftimov, **K. Hristova**, S. Nachkova, S. Tsoneva, and A. Peltekov. "An Effect of Boric Acid on the Structure and Luminescence of Yttrium Orthoborates Doped with Europium Synthesized by Two Different Routines" *Crystals* 14, no. 6: 575, 2024, <https://doi.org/10.3390/cryst14060575> **Impact Factor: 2.4, Quartile: Q2**
5. **K. Hristova**, I. Kostova, T. Eftimov, D. Tonchev, Synthesis and luminescence characteristics of yttrium, aluminum and lanthanum borates doped with europium ions (Eu³⁺), *Bulgarian Chemical Communications, Volume 56, Special Issue D (pp. 121-127)* 2024 <https://doi.org/10.34049/bcc.56.D.S1P44>, **SJR 2023 – 0.15 Quartile: Q4**

Забелязани цитати:

Публикация 4 е цитирана в:

- Wibawa, T., Diharjo, K., Ariawan, D., Raharjo, W.W., Wibowo, C.H., Saputro, F.N., Rakhman, A., Muharam, A., Kaleg, S., Hapid, A. and Zulkefly, M. "Enhancing the Mechanical and Fire-Resistant Properties of GFRP Composite using Boric Acid and Sodium Silicate Fillers" *Engineering, Technology & Applied Science Research*. 14, 6, 18911–18922, **2024**. doi.org/10.48084/etasr.9271.
- Amruth Kaitheri, Johannes Ofstad, Elvia Anabela Chavez Panduro, Martin Oppegård, Sanosh Kunjalukkal Padmanabhan, Sudipto Pal, Antonio Alessandro Licciulli, Vidar Johannesen, Trygve Eidet, Kjell Wiik, Mari-Ann Einarsrud, "Evaluation of boron carbide powder stability under accelerated aging", *Open Ceramics*, **2025**, 100755, ISSN 2666-5395, doi.org/10.1016/j.oceram.2025.100755.
- Alena Aslandukova*, Andrey Aslandukov, Yuqing Yin, Maxim Bykov, Valerio Cerantola, Anna Pakhomova, Natalia Dubrovinskaia, Leonid Dubrovinsky, "High-Pressure Yttrium Borate α -C₂₀-YBO₃ and Yttrium Orthocarbonate $hR39$ -Y₃(CO₄)₂ Synthesized at Megabar Pressures", *Inorganic Chemistry*, **2025**, doi: 10.1021/acs.inorgchem.4c05308.

Публикация 3 е цитирана в:

- Xiaoqing Du, Hong Chen, Xiaohua Lei, Yu Xiong and Xiaoyang Liu, "Enhanced EQE of rare earth-doped fluorescent glass by micro-patterning light incident and emission interface for highly efficient white LEDs", *Applied Physics Express*, **2025**, doi: 10.35848/1882-0786/adc8f8
- Nora Izzati binti Mohd Razip, Mega Novita, Kazuyoshi Ogasawara, "Two-step model for predicting 4f→5d transition energies of Ce³⁺ in garnet-type oxides based on first-principles calculations and machine learning", *Optical Materials*, 116653, ISSN 0925-3467, **2025**, doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116653.

VII. УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ

1. 9-та Международна научна конференция „Техника. Технологии. Образование. Сигурност“, курорт Боровец, **07.06.2021г. – 10.06.2021г.** К. **Hristova**, S. Nachkova, A. Peltekov, Zh. Simeonova, I. P. Kostova "Synthesis of inorganic luminescent materials applicable for valuable documents protection" (доклад).
2. Трета национална научна конференция по химични и фармацевтични науки, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, град София, **05.10.2022г. – 06.10.2022г.** К. **Христова**, И. П. Костова, Д. Тончев, „Иновативен метод за защита на автентичността на лекарствени продукти чрез фотолуминесцентна кодировка“ (постер).
3. 12-та научна конференция по химия с международно участие, град Пловдив, **13.10.2023г. – 14.10.2023г.** К. **Hristova**, I. P. Kostova, T. A. Eftimov, D. Tonchev, "Luminescent analysis of yttrium, aluminium and lanthanum borates doped with europium ions (Eu³⁺)" (постер).
4. 2024 International Workshop on Optoelectronic, Perception (IWOP 2024), September 18th-22nd, **2024**, Xi'an Yohol Hotel (西安悦豪酒店), Xi'an, China. Т. А. **Eftimov**, I. P. Kostova, К. Hristova, G. Dyankov, K. Nikolov, P. Kolev, *Use of smartphones as affordable sensor interrogation instruments for measurements in the spectral and in the time domain* (доклад).
5. Седма научна конференция за студенти, докторанти и млади учени „Предизвикателства в Химията“, град Пловдив, **18.10.2024г. – 19.10.2024г.** К. **Христова**, И. П. Костова, Т. А. Ефтимов, Д. Тончев, "Влияние на борна киселина върху структурата и луминесценцията на итриеви ортоборати, легирани с европиеви йони" (доклад).
6. Национална научна конференция Физика Инженерство-Технологии с международно участие, организира от Физико-технологичния факултет на ПУ „Паисий Хилендарски“, съвместно с Фондация „Еврика“, град Пловдив, **27.11.2024г. -28.11.2024г.** К. **Hristova**, К. Nikolov, I. P. Kostova, T. Eftimov, D. Tonchev „Synthesis of lanthanum and aluminum borates for smartphone-readable fluorescent sensors“ (постер).

БЛАГОДАРНОСТИ

На първо място, бих искала да изразя своята дълбока признателност към моя научен ръководител доц. д-р Данчо Тончев, за неговото неизменно ръководство, отдаденост и вдъхновение – Вие ми показахте какво означава да бъдеш учен: да търсиш истината с любопитство, да задаваш правилните въпроси и да не спираш пред трудностите.

Изказвам искрената си благодарност на доц. д-р Ирена Костова за безценната подкрепа, насоки и търпение през целия период до приключването на дисертационния труд. Вашите знания, прозрения и вдъхновение не само насочиха развитието ми във възходяща насока, но и обогатиха личното ми разбиране за науката и нейните принципи.

Изказвам специални благодарности на проф. д.ф.н. Тинко Ефтимов от Университета на Квебек, Отава, Канада, и Централна лаборатория по приложна физика, гр. Пловдив, Българска академия на науките, който предостави професионална помощ за успешното снемане и интерпретация на флуоресцентните спектри на получените материали. Тази помощ беше ключова за постигането на значимите резултати и бъдещи приложения.

Изказвам благодарности на гл. ас. д-р Слава Цонева от КАХКХ за указаното съдействие при снемане на инфрачервените спектри и раман анализа на всички синтезирани проби.