

09,04

Спектральные и структурные особенности соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2015 г.)

Исследованы спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, ИК-спектры поглощения и кристаллическая структура ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$ и Dy). Установлено, что твердый раствор, состоящий из ортобората LuVO_3 , имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и ортоборатов REVO_3 , имеющих одну структурную модификацию (ватерит), при концентрациях редкоземельных ионов, замещающих лютетий, больших 15–20 at.%, кристаллизуется только в структуре ватерита. На основании исследований спектров фотолюминесценции показано, что в ватеритной модификации ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ для редкоземельных ионов Lu^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} и Gd^{3+} существуют по крайней мере две позиции, не эквивалентные по симметрии их локального окружения. Установлено, что максимальная интенсивность свечения ватеритной модификации соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{VO}_3$, полученных при 970°C, наблюдаемая при содержании 15 at.% Tb, в несколько раз превосходит максимальную интенсивность свечения его кальцитной модификации.

1. Введение

В работах [1–5] показано, что каждой структурной модификации различных полиморфных соединений молибдатов, вольфраматов и боратов, содержащих оптически активные центры, соответствует строго определенный спектр фотолюминесценции. Это позволяет путем изменения структурного состояния соединения направленным образом управлять его спектральными характеристиками. Этот эффект крайне важен, например, при тонкой спектральной подстройке свечения светодиодных источников „белого“ света (whit light emitting diodes, WLED), которые находят все более широкое распространение, вытесняя традиционные источники света. Поэтому весьма актуально исследование способов направленного получения определенной структурной модификации соединений, которые могут быть использованы в качестве материалов для энергосберегающих источников света (WLED).

В работе [6] проведены исследования твердого раствора $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, состоящего из двух соединений $(\text{LuVO}_3)_{1-x}$ и $(\text{EuVO}_3)_x$. Как известно [7–9], LuVO_3 имеет два устойчивых структурных состояния: ватерит и кальцит, в то время как EuVO_3 может кристаллизоваться только в структуре ватерита [7]. При получении LuVO_3 при $T \leq 800^\circ\text{C}$ образуется ватерит, а при синтезе этого соединения при $T = 970\text{--}1100^\circ\text{C}$ — кальцит. В работе [6] установлено, что при концентрации $\text{Eu}^{3+} < 15$ at.% при $T = 970^\circ\text{C}$ образуется кальцитная модификация $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$. При увеличении концентрации Eu^{3+} до 20 at.% и более при 970°C (температуре существования кальцитной фазы LuVO_3) образуется структура ватерита.

Таким образом, твердый раствор соединения $(\text{LuVO}_3)_{1-x}$, имеющего две структурные модификации (ватерит и кальцит), и соединения $(\text{EuVO}_3)_x$, имеющего лишь одну структурную модификацию (ватерит),

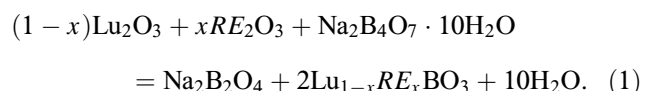
при больших концентрациях последнего ($x \geq 0.2$) кристаллизуется только в структуре ватерита.

Представляется важным установление того, насколько общей является такая перестройка структуры. Как известно, наряду с EuVO_3 ортобораты ряда других редкоземельных элементов ($\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ и др. [7]) в исследуемом нами температурном интервале также имеют только одну структурную модификацию — ватерит. Выяснению структурного состояния бората лютетия при замещении лютетия одним из этих элементов в широком диапазоне концентраций посвящена настоящая работа.

В работе проводятся исследования ИК-спектров, спектров фотолюминесценции и структуры твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ (где RE — указанные выше ионы) в широком диапазоне их концентраций. Показано, что при концентрациях ионов RE^{3+} более 15–20 at.% соединения $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ имеют только структуру ватерита.

2. Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе поликристаллические образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$, где $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ($0.001 < x < 0.3$) синтезировались по реакции взаимодействия оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората натрия (или калия) при $T = 970^\circ\text{C}$



В реакциях использовался 10% избыток тетраборатов (от стехиометрического количества). Предварительно исходные компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением воды. После высушивания водных суспензий полученный порошок отжигался при температуре 500°C в течение 1 h для удаления воды.

Далее порошки вновь перетирались, таблетировались прессованием при давлении 10 kg/mm^2 и подвергались высокотемпературному отжигу в течение 4 h. После охлаждения полученные продукты отмывались 6% водным раствором соляной кислоты в течение 1 h. Поликристаллические порошки ортоборатов выделялись фильтрацией, промывались на фильтре и высушивались при 120°C .

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света (лампы ДКСШ-150), двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон 200–1000 nm, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности 200–800 nm) и усилительной системой.

ИК-спектры поглощения измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне $400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Процедура приготовления образцов состояла в следующем: поликристаллические порошки боратов предварительно растирались в агатовой ступке и наносились тонким слоем на шлифованную поверхность кристаллической подложки КВт.

Фазовый состав синтезированных соединений определялся по дифрактограммам, полученным с использованием рентгеновского дифрактометра D500 (Siemens) с выходным графитовым монохроматором, излучение $\text{CuK}\alpha$. Морфология образцов изучалась с использованием рентгеновского микроанализатора Supra 50VP с приставкой для EDS INCA (Oxford). Спектральные и структурные характеристики, а также морфология образцов исследовались при комнатной температуре.

3. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции

Как известно, ионы редкоземельных элементов структурно замещают друг друга в широком диапазоне концентраций, поэтому имеется возможность получения твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$, где $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Dy}$, $0 \leq x \leq 1$. В образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$, где $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$, для наблюдения люминесценции таких соединений дополнительного легирования не требуется, поскольку европий и тербий сами являются центрами свечения. Для наблюдения свечения $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$, где $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$, в качестве оптически активной и структурно-чувствительной метки вводилось небольшое количество (1 at.%) Eu. Легирование твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{Dy}_x\text{BO}_3$ европием или тербием не приводило к надежно регистрируемому свечению, поэтому фотолюминесценция этих образцов не исследовалась.

Оптически активными в RE^{3+} являются переходы между $4f^n$ -состояниями. Как известно, эти переходы запрещены по четности, однако запрет частично снимается внешним кристаллическим полем, благодаря чему эти

электронные переходы оказываются возможными. Энергия взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем значительно больше, чем ширины линий, обусловленных переходами между $4f^n$ -состояниями [10,11]. Поэтому при изменении локальной симметрии вокруг ионов RE^{3+} наблюдаются существенные изменения их спектральных характеристик.

Внедрение в образец оптически активных и структурно-чувствительных меток ионов RE^{3+} , свечение которых находится в области прозрачности образца, позволяет следить за его структурным состоянием даже в материалах, в которых собственная фотолюминесценция отсутствует.

В работах [3–5] показано, что если ближний порядок вокруг ионов Eu^{3+} во всем образце одинаков, о чем свидетельствует совпадение спектров люминесценции (СЛ) приповерхностного слоя образца и его объема, то образец является однофазным. Информацию о ближайшем окружении ионов RE^{3+} в объеме образца можно получить, возбуждая люминесценцию редкоземельных ионов светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению ионов RE^{3+} , но в области прозрачности образца. Возбуждение свечения редкоземельных ионов светом с энергией, находящейся в области интенсивного поглощения образца, позволяет получить информацию о локальном окружении ионов RE^{3+} в приповерхностном слое кристалла. Для исследованных в настоящей работе образцов, содержащих Eu^{3+} , область длин волн, при которых наблюдается интенсивное поглощение, находится в области $\lambda = 225\text{--}275 \text{ nm}$ (полоса с переносом заряда между O^{2-} и Eu^{3+} [12–14]). Поглощение в образцах, содержащих Tb^{3+} (переход $f \rightarrow d$), наблюдается при $\lambda = 230\text{--}290 \text{ nm}$. Область прозрачности для исследованных в настоящей работе соединений, содержащих Eu^{3+} или Tb^{3+} , находится при $\lambda > 290 \text{ nm}$. Поэтому при возбуждении свечения образцов светом с $\lambda = 230\text{--}290 \text{ nm}$ и при резонансном возбуждении Eu^{3+} ($\sim 393 \text{ nm}$) и Tb^{3+} (~ 378 и 488 nm) [12,15] мы получаем информацию о ближайшем окружении ионов RE^{3+} в приповерхностном слое и в объеме образца соответственно.

Как показано в работах [6,12,14] СЛ ватеритной модификации $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ содержит три полосы: в области длин волн 588–596 nm (электронный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 608–613 и 624–632 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Каждая из этих полос состоит из нескольких узких линий. СЛ кальцитной структуры $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ существенно отличается от спектра ватерита. Он состоит из двух узких линий с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) [6,14]. Значительные различия наблюдаются и в спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения ватеритной и кальцитной структур. Если в СВЛ ватерита $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ интенсивности коротковолновой полосы ($\lambda_{\text{max}} \sim 250 \text{ nm}$) (полосы с переносом заряда — ППЗ) и наиболее интенсивной резонансной полосы $\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$ ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) сравнимы [6,12], то в СВЛ кальцита доминирует ППЗ: она

более чем на порядок интенсивнее всех резонансных полос [6].

3.1. Спектральные характеристики соединений $\text{Lu}_{0.99-x}(\text{RE})_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$), полученных при 970°C . В настоящей работе проведены исследования спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x = 0.05, 0.1$ и 0.15 , а также $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x = 0.1, 0.15, 0.2$ и 0.3 .

СЛ $\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ состоят из двух узких полос с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm (рис. 1, спектры 1, 3). При возбуждении этих образцов светом в максимуме ППЗ с $\lambda_s \sim 250$ nm и в максимуме резонансного возбуждения ионов Eu^{3+} $\lambda_l = 393$ nm наблюдаются одни и те же спектры свечения. Совпадение СЛ приповерхностных слоев и объема образцов, в соответствии с отмеченным выше, свидетельствует о том, что $\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащие соответственно 5 at.% Gd и 10 at.% Y, являются одно-

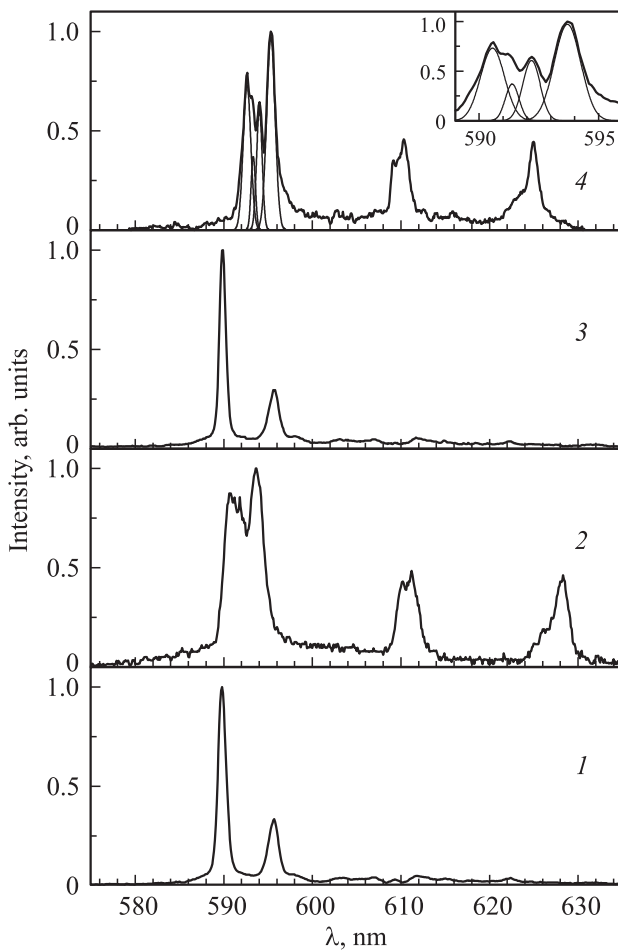


Рис. 1. Спектры люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$). 1 — Gd, $x = 0.05$, возбуждение светом с $\lambda_{\text{ex}} = 252$ nm; 2 — Gd, $x = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 232$ nm; 3 — Y, $x = 0.1$, $\lambda_{\text{ex}} = 245$ nm; 4 — Y, $x = 0.2$, $\lambda_{\text{ex}} = 238$ nm. На вставке — разложение полосы 588–596 nm.

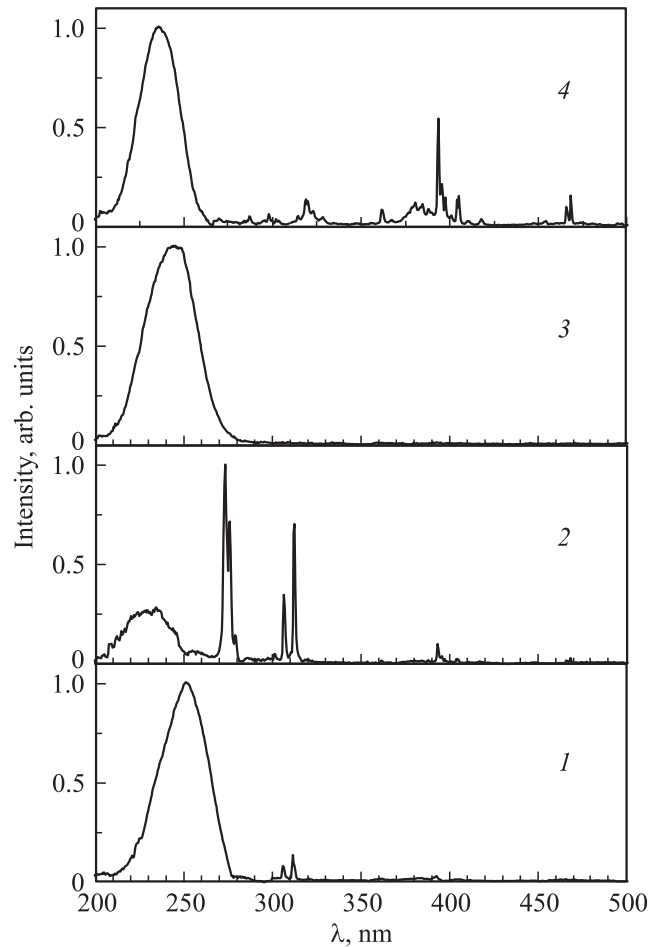


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$). 1 — Gd, $x = 0.05$, $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ nm; 2 — Gd, $x = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 593.3$ nm; 3 — Y, $x = 0.1$, максимум свечения $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ nm; 4 — Y, $x = 0.2$, $\lambda_{\text{max}} = 593.3$ nm.

фазными, а их спектры люминесценции соответствуют кальцитной модификации этих боратов [6].

В спектрах возбуждения люминесценции основных полос свечения доминирует ультрафиолетовая полоса (полоса с переносом заряда) с $\lambda_{\text{max}} = 252$ и 245 nm для $\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ соответственно (рис. 2, спектры 1, 3). Наиболее интенсивная резонансная полоса, соответствующая возбуждению Eu^{3+} -центров ($\lambda_{\text{max}} = 393$ nm), более чем в 35 раз меньше ППЗ, что также характерно для кальцитной модификации этих образцов [6].

СЛ боратов, содержащих 15 at.% Gd или 20 at.% Y, совпадают. Они радикально отличаются от СЛ боратов с 5 at.% Gd и 10 at.% Y и содержат ряд линий, сгруппированных в три полосы: 590.7, 591.4, 592.3 и 593.7 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 610, 610.5 и 611.2 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); 626.2 и 628 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) (рис. 1, спектры 2, 4). Спектры люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ не зависят от длины волны возбуждающего света. Это свидетельствует об однофаз-

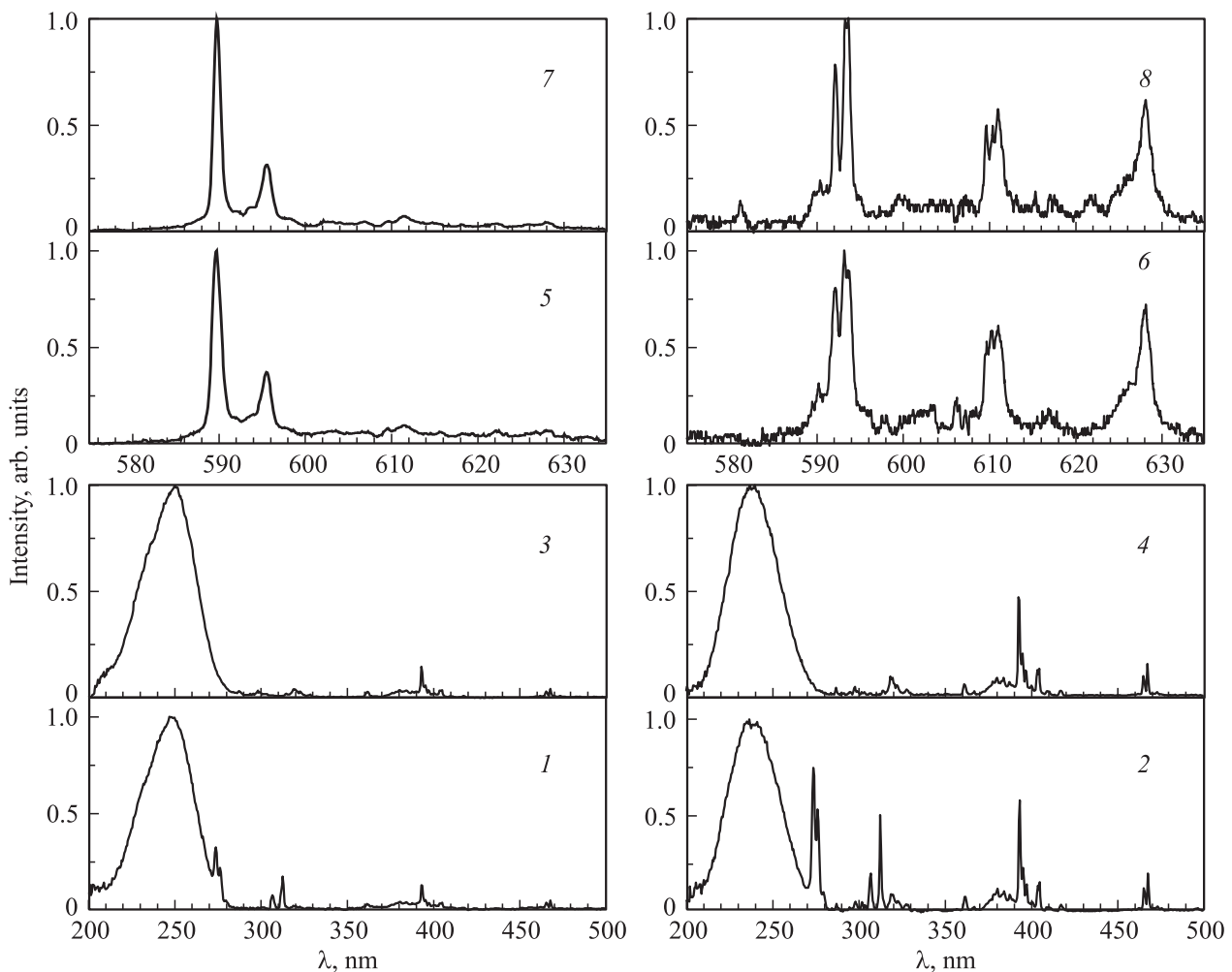


Рис. 3. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$). 1 — СВЛ, Gd, $x = 0.1$, $\lambda_{\text{max}} = 595.7$ nm; 2 — СВЛ, Gd, $x = 0.1$, $\lambda_{\text{max}} = 593.3$ nm; 3 — СВЛ, Y, $x = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 595.7$ nm; 4 — СВЛ, Y, $x = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 593.3$ nm; 5 — СЛ, Gd, $x = 0.1$, $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm; 6 — СЛ, Gd, $x = 0.1$, $\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm; 7 — СЛ, Y, $x = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm; 8 — СЛ, Y, $x = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm.

ности образцов. Совпадение СЛ этих соединений и боратов лютеция, легированных 20 at.% Eu [6], имеющих структуру ватерита, свидетельствует о том, что эти образцы также имеют структуру ватерита. Следует отметить, что спектральные характеристики бората лютеция, содержащего 20 и 30 at.% Y, совпадают.

Спектры возбуждения люминесценции основных полос свечения $\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ также заметно отличаются от аналогичных спектров боратов лютеция, содержащих 10 at.% Y и 5 at.% Gd (рис. 2). Для соединений $\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ интенсивности ППЗ в 2 и 3 раза выше, чем для полосы 393 nm (резонансного возбуждения ионов Eu^{3+}), в то время как в образцах, содержащих 10 at.% Y и 5 at.% Gd, интенсивность ППЗ более чем в 35 раз выше интенсивностей резонансных полос.

Следует отметить, что в СВЛ Eu^{3+} -центров в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ кроме ППЗ и полос резонансного

возбуждения ионов Eu^{3+} наблюдается ряд узких полос (рис. 2, спектры 1, 2), которые, согласно данным работ [16–18], соответствуют резонансному возбуждению ионов Gd^{3+} , $\lambda_{\text{max}} = 273.5, 276$ nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^7I_j$), 307 и 312.5 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$). Таким образом, при резонансном возбуждении Gd^{3+} наблюдается свечение Eu^{3+} , что однозначно указывает на передачу энергии от гадолиния к европию. Механизм этого процесса будет предметом рассмотрения другой работы.

Спектры люминесценции образцов $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при возбуждении светом в ППЗ и при резонансном возбуждении Eu^{3+} -центров кардинально отличаются (рис. 3, спектры 5–8). При возбуждении поверхности образцов ($\lambda_{\text{ex}} \sim 250$ nm) наблюдаются полосы 589.8 и 595.7 nm, при возбуждении объема микроструктур ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm) проявляются три группы полос в области длин волн 588–596, 608–613 и 624–632 nm (рис. 3, спектры 5–8).

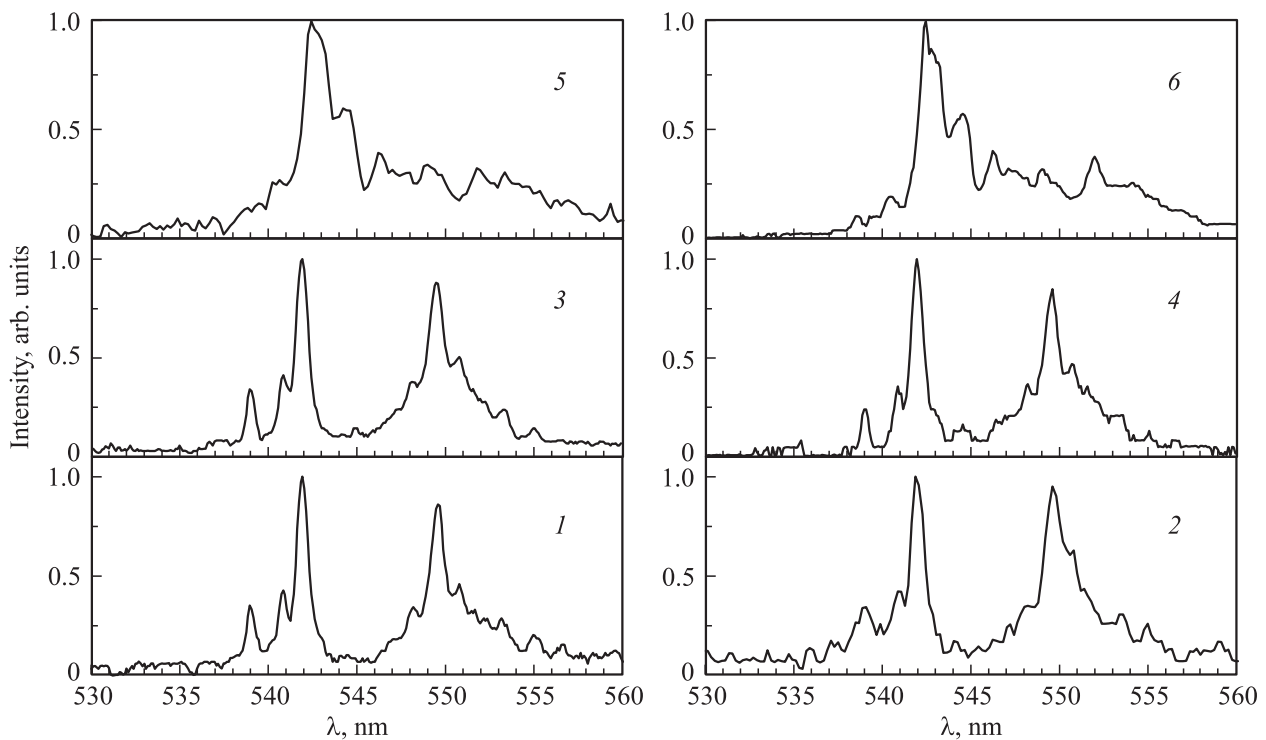


Рис. 4. Спектры люминесценции соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$. 1 — $x = 0.05$, $\lambda_{\text{ex}} = 274$ nm; 2 — $x = 0.05$, $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm; 3 — $x = 0.1$, $\lambda_{\text{ex}} = 274$ nm; 4 — $x = 0.1$, $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm; 5 — $x = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 285$ nm; 6 — $x = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 488.5$ nm.

В спектрах возбуждения основных полос свечения поверхности образцов $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 3, спектры 1–4) соотношения интенсивностей ППЗ и полосы 393 nm (J) имеют промежуточное значение между J для боратов лютетия, легированных 10 at.% Y или 5 at.% Gd и 20 at.% Y или 15 at.% Gd. Действительно, для полосы 595.7 nm кальцитной модификации этих соединений, меньше перекрывающейся с полосами ватеритной модификации, чем полоса 589.8 nm, J для образцов $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ равно 6.8 и 8 соответственно (рис. 3, спектры 3, 1). Для полосы 593.3 nm J составляет 2 и 1.7 (рис. 3, спектры 4, 2). В соответствии со спектральными характеристиками микрокристаллы $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ неоднородны. Ближний порядок приповерхностных областей соответствует структуре кальцита, в то время как объем образцов — структуре ватерита.

Таким образом, на основании исследований спектральных характеристик полученного при 970°C бората лютетия, содержащего различное количество Y и Gd, можно сделать вывод о том, что соединения $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x < 0.15$ в случае Y и $x < 0.1$ в случае Gd имеют структуру кальцита. При $x = 0.15$ (Y) и $x = 0.1$ (Gd) образцы неоднородны: приповерхностный слой микрокристаллов имеет структуру кальцита, а объем — структуру ватерита. Наконец, при $x > 0.15$ (Y) и $x > 0.1$ (Gd) микрокристаллы однофазны и имеют структуру ватерита.

Как видно из спектров люминесценции $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 1, спектры 2, 4), электронному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ в ионе Eu^{3+} соответствуют четыре полосы (вставка на рис. 1), как и для соединения $\text{Lu}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BO}_3$ [6]. Это подтверждает сделанный в работе [6] вывод о том, что Eu^{3+} , как и Lu^{3+} , может находиться по крайней мере в двух не эквивалентных по симметрии позициях, поскольку максимально возможное число линий для этого перехода в случае одного положения иона RE^{3+} , равно 3. Кроме того, ионы Y^{3+} и Gd^{3+} , изоструктурно замещающие Lu^{3+} , также могут занимать не менее двух позиций.

3.2. Спектральные характеристики соединения $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, полученного при 970°C. На рис. 4 и 5 представлены СЛ и СВЛ соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, содержащих 5, 10, 15 и 20 at.% Tb.

Спектры люминесценции бората лютетия, легированного 5 at.% Tb, не зависят от длины волны света, возбуждающего свечение либо поверхности образца (светом с $\lambda_{\text{ex}} = 274$ nm, соответствующим переходу $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ в ионе Tb^{3+} [15]), либо его объема (светом с $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm, соответствующим резонансному возбуждению Tb^{3+} ($^7F_6 \rightarrow ^5D_3$)) (рис. 4, спектры 1, 2). Наибольшую интенсивность имеют две полосы свечения с $\lambda_{\text{max}} = 541.8$ и 549.5 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), амплитуды которых сравнимы (рис. 4, спектры 1, 2). В этой же области спектра наблюдается ряд более слабых полос

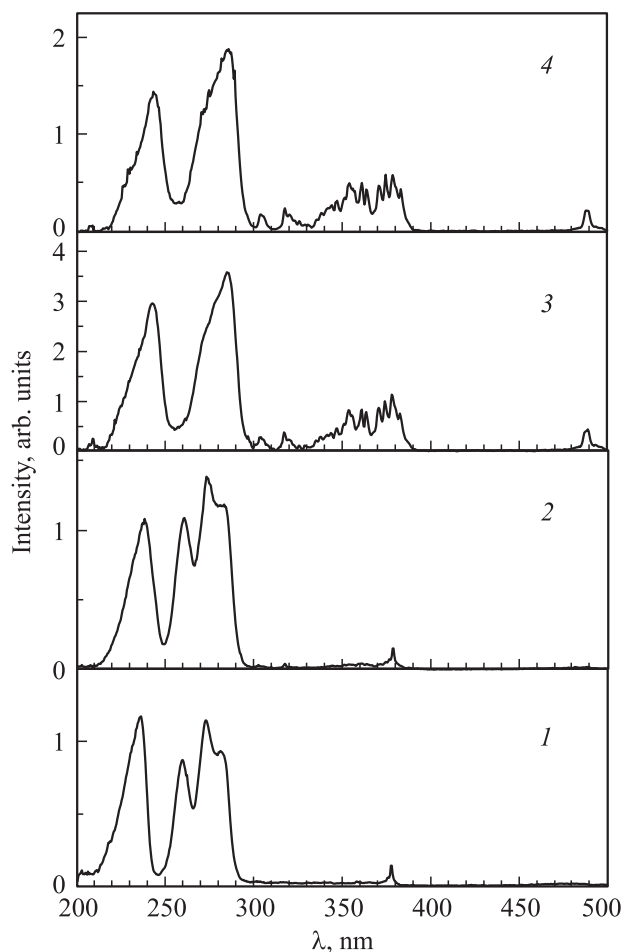


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$. 1 — $x = 0.05$, $\lambda_{\text{max}} = 541.8$ nm; 2 — $x = 0.1$, $\lambda_{\text{max}} = 541.8$ nm; 3 — $x = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm; 4 — $x = 0.2$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm.

с $\lambda_{\text{max}} = 538.9, 540.7, 548.2, 550.8, 553.3$ и 555 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) [12].

Как следует из работы [6] и представленных выше результатов образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Gd}$) при $x < 0.15$ имеют структуру кальцита. В связи с этим естественно предположить, что образцы бората лютеция, содержащие 5 at.% Tb, также имеют структуру кальцита.

В спектре возбуждения люминесценции образца $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{BO}_3$ наблюдаются четыре полосы в коротковолновой области спектра с $\lambda_{\text{max}} = 235.7, 260.2, 273.5$ и 284.2 nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) и узкая резонансная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 378$ nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$) (рис. 5, спектр 1). Амплитуда наиболее интенсивной коротковолновой полосы (235.7 nm) примерно в 8 раз выше амплитуды полосы 378 nm.

Спектры люминесценции соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, содержащих 15 и 20 at.% Tb, совпадают и не зависят от длины волны возбуждающего света. В отличие от СЛ образца, в котором концентрация тербия составляет 5 и 10 at.%, содержащего две наиболее интенсивные

полосы ($\lambda_{\text{max}} = 541.8$ и 549.5 nm), в спектре фотолюминесценции образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, легированных 15 и 20 at.% Tb, наибольшую интенсивность имеет одна полоса с $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), все остальные полосы заметно слабее (рис. 4, спектры 5, 6). Такой спектр характерен для имеющих структуру ватерита образцов бората лютеция, легированного Tb [12,15].

Спектры возбуждения люминесценции образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ при $x = 0.15$ и 0.2 также отличаются от СВЛ бората лютеция, содержащего 5 и 10 at.% Tb (рис. 5). Они состоят из двух широких коротковолновых полос с $\lambda_{\text{max}} = 242$ и 285 nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) и ряда узких полос, наиболее интенсивные из которых находятся при 304, 317, 354, 361, 363.5, 370.6, 374, 378, 382.8 nm и отдельно расположенной полосы 488.6 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$) (рис. 5, спектры 3, 4). Эти спектры также совпадают со СВЛ ватеритной модификации бората лютеция, легированного тербием [12,15].

Совпадение спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции полученных нами образцов бората лютеция, содержащих 15 и 20 at.% тербия, с известными спектрами ватеритной модификации $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ [12,15], свидетельствует о том, что образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ при $x = 0.15$ и 0.2 также имеют структуру ватерита. Поскольку спектры люминесценции поверхности и объема исследуемых нами микрокристаллов совпадают, они являются однофазными и имеют структуру ватерита во всем образце.

Спектры люминесценции при возбуждении поверхности и объема образцов, содержащих 10 at.% Tb, отличаются тем, что наряду с полосами, характерными для кальцитной модификации ($\lambda_{\text{max}} = 541.8$ и 549.5 nm), в СЛ объема образца полоса 541.8 nm имеет дополнительное плечо ($\lambda_{\text{max}} \sim 542.5$ nm) (рис. 4, спектр 4), максимум которого практически совпадает с максимумом свечения ватеритной модификации образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ ($x > 0.15$) (рис. 4, спектр 6). В спектре возбуждения люминесценции образцов $\text{Lu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{BO}_3$ также заметны некоторые отличия от СВЛ кальцитной модификации бората лютеция (рис. 5, спектры 1, 2). В коротковолновой области $\text{Lu}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{BO}_3$ происходит перераспределение интенсивностей полос. Кроме того, появляются полосы, характерные для ватеритной модификации: слабая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 488.6$ nm, а также полосы в области длин волн 300–390 nm. Доля ватеритной модификации в образцах бората лютеция, содержащих 10 at.% тербия, определенная по интегральной интенсивности свечения в области длин волн 300–390 nm, составляет примерно 7%.

В работе [6] показано, что в образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ максимальная интенсивность свечения, наблюдаемая для полученных при 970°C образцов кальцитной модификации ($\lambda_{\text{max}} = 589.8$ nm) при $x = 0.09$, в несколько раз превышает наибольшую интенсивность люминесценции образцов ватерита ($\lambda_{\text{max}} = 593.3$ nm), содержащих 20 at.% Eu^{3+} , также полученных при 970°C . Иная ситуация наблюдается в полученных при 970°C

Таблица 1. Экспериментально измеренные частоты ν (cm^{-1}) колебаний В–О в кристаллической фазе кальцита в соединениях $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$)

Eu	Gd	Tb	Y	Тип колебания [19,21]
$x = 0.001$	$x = 0.05$	$x = 0.05$	$x = 0.1$	
629	627	629	629	ν_4
748	748	746	748	ν_2
773	773	773	773	
1236	1234	1236	1238	ν_3
~ 1260 (плечо)	~ 1260 (плечо)	~ 1260 (плечо)	~ 1260 (плечо)	

образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$. Максимальную интенсивность свечения J_{max} имеют образцы ватеритной модификации ($\lambda_{\text{max}} = 542.3 \text{ nm}$) содержащие 15 at.% Tb при возбуждении в коротковолновой области спектра ($\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$). J_{max} в ~ 3 раза превосходит максимальную интенсивность свечения кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{BO}_3$ при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 236 \text{ nm}$ (рис. 5, спектры 1, 3).

Таким образом, согласно спектральным исследованиям, соединения $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (где $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) и $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, полученные при 970°C (температуре существования кальцитной фазы LuBO_3), при концентрациях $\text{Y} \geq 20 \text{ at.}\%$, $\text{Gd} \geq 15 \text{ at.}\%$ и $\text{Tb} \geq 15 \text{ at.}\%$, как и образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ при $x \geq 0.2$ [6], имеют структуру ватерита.

Кроме того, установлено, что в ватеритной модификации $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ (где $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) для ионов RE^{3+} существует по крайней мере две неэквивалентные по симметрии позиции, как и в образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$, имеющих структуру ватерита [6].

4. ИК-спектры

В структурах кальцита и ватерита ортоборатов редких земель атомы бора окружены соответственно тремя и четырьмя атомами кислорода (тригональное и тетраэдрическое окружение) [19,20]. В спектрах поглощения, обусловленного колебаниями связей В–О, при тригональном окружении полоса валентных колебаний находится вблизи 1300 cm^{-1} , в то время как при тетраэдрическом окружении это поглощение смещено в область более низких частот $800\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ [19–22]. Значительное различие ИК-спектров кальцитной и ватеритной модификаций $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ позволяет использовать метод ИК-спектроскопии для получения информации о структурах исследуемых образцов.

На рис. 6–9 приведены ИК-спектры поглощения твердых растворов исследованных нами соединений состава $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$) с различным содержанием ионов редкоземельных элементов. В дальнейшем будем их обозначать общей формулой $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$. Спектры показаны в спектральном диапазоне $500\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$, в

котором проявляются колебания связей В–О BO_3 - и VO_4 -групп.

На рисунках отчетливо прослеживается существенная трансформация спектров поглощения образцов при замещении Lu^{3+} другими редкоземельными ионами. Для всех исследованных нами соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ при $x < 0.1$ спектры поглощения идентичны (рис. 6–9): совпадает не только количество полос, но и их спектральное положение (табл. 1). Спектры поглощения этих соединений аналогичны наблюдаемому ранее [19,21] ИК-спектру LuBO_3 , характерному для структуры каль-

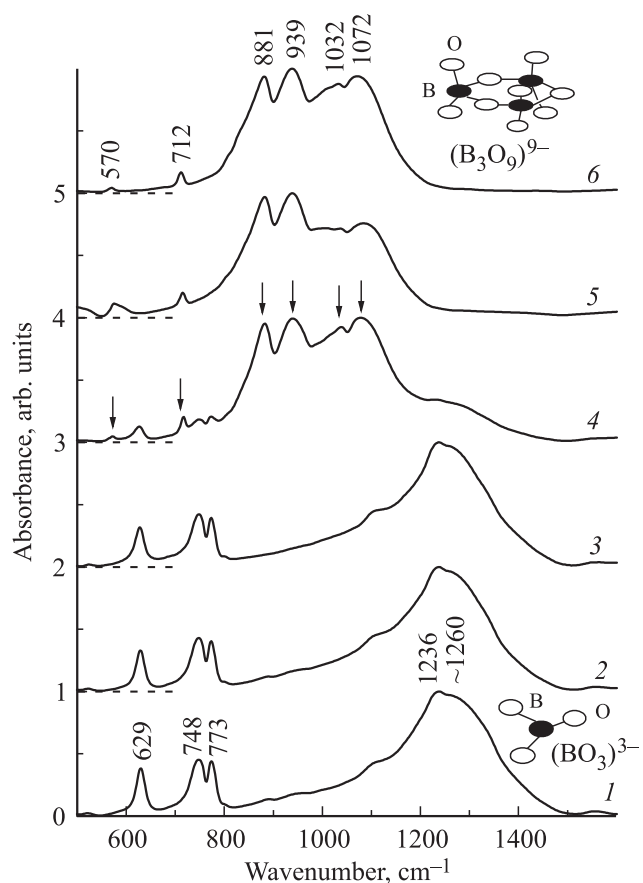


Рис. 6. ИК-спектры поглощения соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$. x : 1 — 0.001, 2 — 0.032, 3 — 0.09, 4 — 0.15, 5 — 0.2, 6 — 0.3. Стрелками отмечены полосы, соответствующие ватериту.

цита, в которой атомы бора имеют тригональную координацию по кислороду и образуют изолированный планарный анион $[\text{BO}_3]^{3-}$ (нижняя вставка на рис. 6). Наблюдаемые в спектре поглощения полосы обусловлены колебаниями аниона $[\text{BO}_3]^{3-}$ [19,21]. Интенсивная и широкая полоса поглощения $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ соответствует асимметричному валентному колебанию (ν_3); полосы $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ — внеплоскостному (ν_2) и

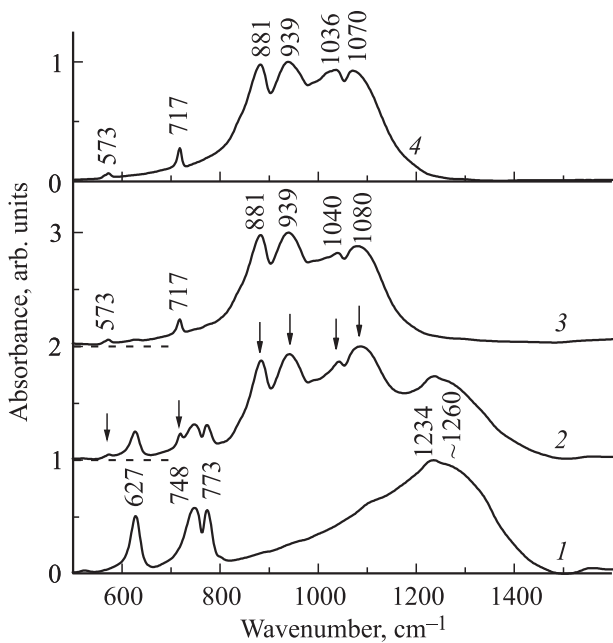


Рис. 7. ИК-спектры поглощения соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, где $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3) и $\text{Lu}_{0.79}\text{Dy}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (4).

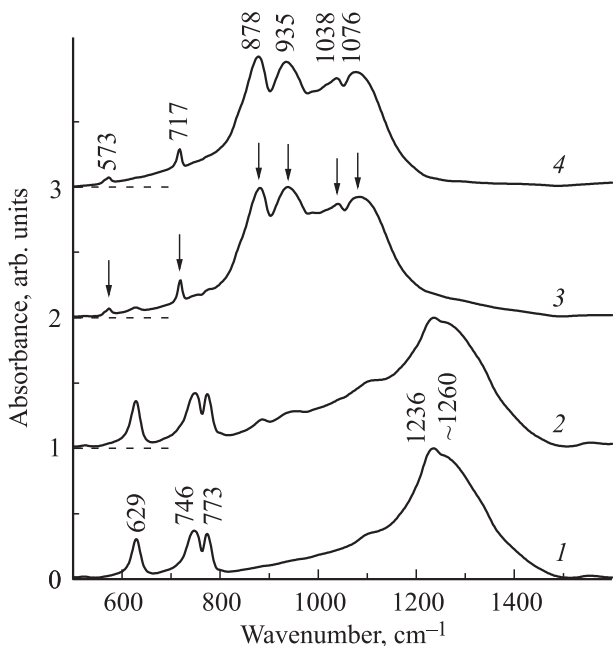


Рис. 8. ИК-спектры поглощения соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$. x : 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.15, 4 — 0.2.

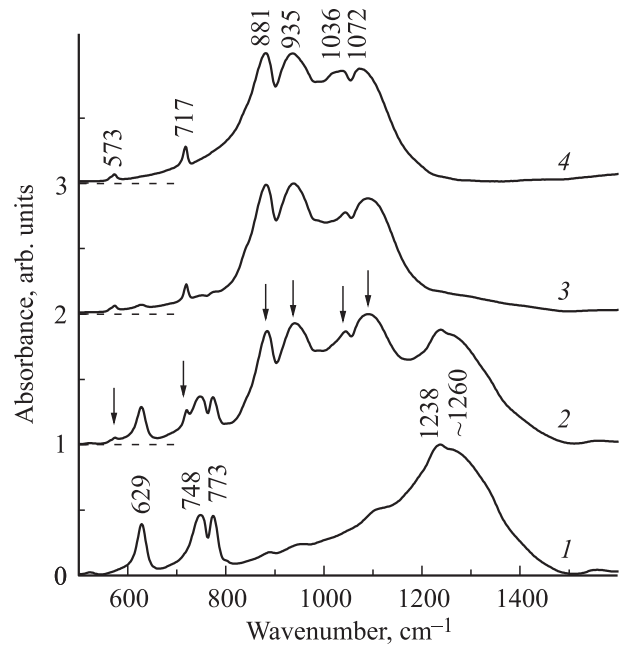


Рис. 9. ИК-спектры поглощения соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$: 1 — 0.1, 2 — 0.15, 3 — 0.2, 4 — 0.3.

внутриплоскостному (ν_4) деформационным колебаниям соответственно.

При увеличении концентрации замещающей примеси в диапазоне ~ 10 – $15 \text{ at.}\%$ в спектрах образцов наблюдаются существенные изменения. Значительно уменьшаются интенсивности полос кальцита (~ 1300 , ~ 750 и $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$), возникают интенсивные полосы поглощения в области ~ 800 – 1100 cm^{-1} и две слабые полосы ~ 570 и $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ (на рис. 6–9 эти новые полосы помечены стрелками). Появление новых полос в ИК-спектрах поглощения ортоборатов и увеличение их интенсивности при возрастании концентрации RE^{3+} свидетельствуют о перестройке кристаллической структуры этих образцов.

Спектры соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$, легированные более чем $15 \text{ at.}\%$ RE^{3+} (Eu, Tb, Gd, Y и Dy), содержат практически только полосы в области 800 – 1100 cm^{-1} и полосы ~ 570 и $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 6–9, табл. 2) и совпадают со спектром ватеритной фазы LuBO_3 [12,19,21]. В этой структуре атомы бора имеют тетраэдрическую координацию, причем три бор-кислородных тетраэдра образуют кольцо $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ [25–27] (верхняя вставка на рис. 6). Частоты наиболее интенсивных полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями связей В–О в структуре ватерита, смещены примерно на 250 cm^{-1} в область меньших частот относительно колебательной моды ν_3 в структуре кальцита. Таким образом, при высоком содержании RE^{3+} в твердых растворах $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ происходит изменение координационного числа бора по кислороду.

Частоты колебательных мод обеих кристаллических фаз в соединении $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ и их отнесение к

Таблица 2. Экспериментально измеренные частоты ν (cm^{-1}) колебаний В–О в кристаллической фазе ватерита в соединениях $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ и Dy) и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), $0.1 \leq x \leq 0.3$

Eu		Gd		Tb		Dy	Y		Тип колебания [23,24]
$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.1$	$x = 0.15$	$x = 0.15$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	
577	570	573	573	573	573	573	573	573	Валентные колебания кольца $(\text{B}_3\text{O}_9)^{9-}$
716	712	719	717	719	717	717	719	717	
881	881	883	881	881	878	881	881	881	
939	939	941	939	939	935	939	937	935	
1037	1032	1041	1040	1041	1038	1036	1043	1036	
1084	1072	1086	1080	1084	1076	1070	1090	1072	Валентное колебание концевой связи В–О

соответствующим колебаниям приведены в табл. 1 и 2. Сравнительный анализ показывает, что в фазе кальцита частоты практически не зависят от концентрации и типа редкоземельных ионов, замещающих Lu^{3+} .

В фазе ватерита при увеличении концентрации редкоземельных ионов, замещающих Lu^{3+} , наблюдается сдвиг на $8\text{--}18\text{ cm}^{-1}$ в область низких энергий самой высокочастотной полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями концевых (терминальных) связей В–О кольца $(\text{B}_3\text{O}_9)^{9-}$ [23,24]. Например, при увеличении концентрации Eu^{3+} от 20 до 30 at.% эта полоса сдвигается от 1084 до 1072 cm^{-1} (табл. 2).

Изоморфное замещение ионов Lu^{3+} , имеющих ионный радиус $r = 0.086\text{ nm}$, ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} и Dy^{3+} с большим $r = 0.0987$, 0.0956 , 0.0971 , 0.0928 и 0.0942 nm соответственно, приводит к увеличению параметров решетки [6], что, скорее всего, и вызывает „смягчение“ колебаний терминальных связей В–О.

Необходимо отметить, что практически во всех характеристических для фазы кальцита ИК-спектрах $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ при $x < 0.1$ наблюдаются три слабые полосы поглощения (около 890 , 950 и 1100 cm^{-1}) в области интенсивных валентных колебаний В–О в анионе $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ (рис. 6–9). Аналогичные особенности в спектре фазы кальцита LuVO_3 наблюдались и в работе [19]. Появление этих полос можно объяснить присутствием в структуре кальцита бората лютеция VO_4 -групп. Это предположение основано на результатах работы [21], в которой на основании анализа ЯМР-спектров образцов LuVO_3 было установлено, что доля VO_4 -групп в образцах, имеющих структуру кальцита, равна ~ 0.25 , а для образцов ватерита доля VO_3 -групп составляет ~ 0.15 . Следовательно, в спектрах образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ в фазе кальцита наряду с полосами, соответствующими доминирующей тригональной координации бора, присутствуют также слабые полосы поглощения, отвечающие его тетраэдрической координации. В то же время в спектрах ватеритной фазы $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($x \geq 0.2$) нами не наблюдалось полос поглощения, характерных для тригонального окружения бора.

Таким образом, изменение концентрации ионов Eu, Gd, Tb, Dy и Y в соединениях $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$, полу-

ченных при $T = 970^\circ\text{C}$, приводит к перестройке кристаллической структуры кальцита в структуру ватерита, что подтверждает наблюдаемая трансформация ИК-спектров поглощения $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ (рис. 6–9). Образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ при $x < 0.1\text{--}0.15$ имеют структуру кальцита, а при концентрации RE^{3+} более $15\text{--}20\text{ at.}\%$ — структуру ватерита.

Интересно отметить, что в работе [28] при исследовании образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$, полученных в температурной области существования высокотемпературного ватерита LuVO_3 (1500°C), методами рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа была обнаружена перестройка кристаллической структуры $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ из ватерита в кальцит при концентрации индия 20 at.% и более. Этот процесс является обратным тому, который обнаружен в настоящей работе. Ортоборат индия (InVO_3) имеет только одну структурную модификацию — кальцит, и увеличение концентрации бората индия в твердом растворе $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ приводит к изменению его структурного состояния. Следует обратить внимание на то, что изменение структурного состояния в полученных при 1500°C образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ (ватерит \rightarrow кальцит) осуществляется примерно при таких же концентрациях примеси замещения, как и в исследованных в настоящей работе образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$, полученных в температурной области существования кальцита LuVO_3 (970°C), при переходе из кальцита в ватерит.

5. Рентгеноструктурные исследования

На дифрактограммах образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (где $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) и $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{VO}_3$, содержащих соответственно 10 at.% Y, 5 at.% Gd и 5 at.% Tb, наблюдаются максимумы, соответствующие кальцитной модификации LuVO_3 . В качестве примера на рис. 10 (кривая 1) приведена дифрактограмма $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. Дифракционная картина кардинально изменяется для образцов бората лютеция, содержащих более 20 at.% Y, 15 at.% Gd и 15 at.% Tb (рис. 10, кривые 3, 4). Эти образцы имеют структуру ватерита, причем при увеличении концентрации Gd, Tb и Y наблюдается заметное смещение линий

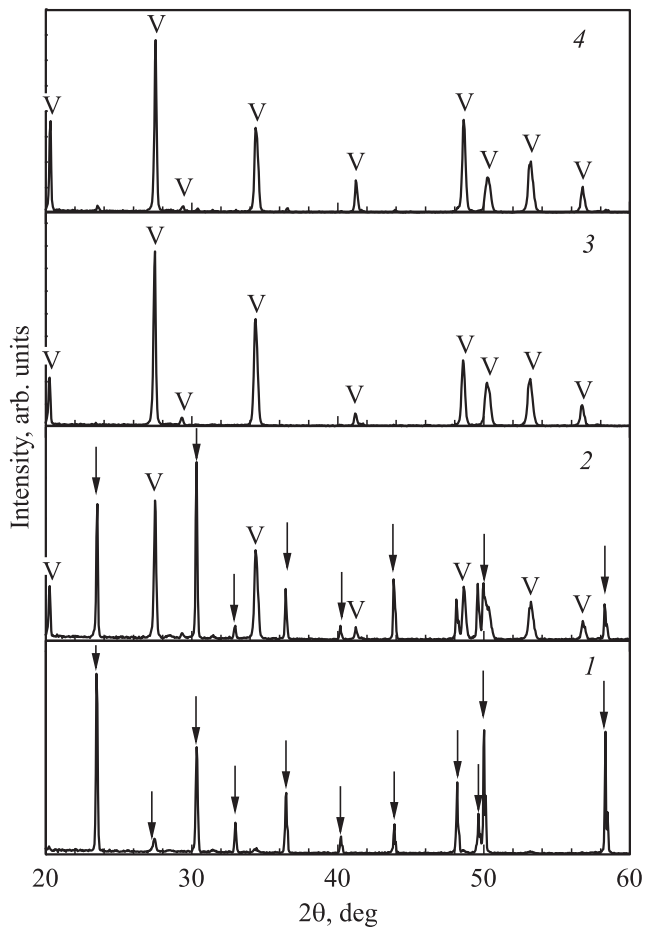


Рис. 10. Дифрактограммы соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$). Y (1–3), Gd (4); x : 1 — 0.1, 2, 4 — 0.15, 3 — 0.3. Стрелками отмечен кальцит LuBO_3 , V — ватерит LuBO_3 .

к меньшим углам, что наиболее ярко проявляется при больших θ (рис. 10, кривые 3, 4). Такой же эффект наблюдался нами ранее при замещении Lu^{3+} ионами Eu^{3+} в образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ [6]. Сдвиг линий к меньшим углам свидетельствует об увеличении параметров решетки, что следует ожидать при изоморфном замещении Lu^{3+} ионами RE^{3+} с большими ионными радиусами.

Обратное смещение линий (к большим углам) наблюдалось в кальцитной модификации $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{BO}_3$ [28] при замещении Lu^{3+} ионами In^{3+} , имеющими ионный радиус, меньший, чем у Lu^{3+} .

Образцы бората лютетия, легированные 15 at.% Y, 10 at.% Gd и 10 at.% Tb, являются двухфазными, поскольку их дифрактограммы содержат рефлексы, характерные как для фазы ватерита, так и для фазы кальцита (рис. 10, кривая 2). Содержание ватеритной фазы в этих образцах составляет примерно 50, 65 и 20% соответственно. Наличие двухфазности в образцах, содержащих 15 at.% Y, 10 at.% Gd, ярко проявляется также и при спектральных исследованиях (спектры 5–8 на рис. 3 и спектры 2 на рис. 7, 9). В спектрах ИК-поглощения

образцов, содержащих 10 at.% Tb, доминируют полосы, характерные для кальцитной модификации бората лютетия. Полосы, соответствующие фазе ватерита, имеют малую интенсивность (рис. 8, спектр 2). В спектрах люминесценции этих образцов ватеритная фаза, как отмечалось выше, слабо проявляется в виде плеча при длине волны 542.5 nm основного пика с $\lambda = 541.8$ nm (рис. 4, спектр 4).

Таким образом, согласно рентгеноструктурным исследованиям, борат лютетия, содержащий более чем 15–20 at.% RE (Eu, Gd, Tb, Y) и полученный в температурной области существования кальцита LuBO_3 (970°C), кристаллизуется в фазе ватерита.

6. Морфология микрокристаллов

Полученные при 970°C микрокристаллы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (где $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) и $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$, имеющие структуру кальцита, хорошо огранены (рис. 11, a). При концентрациях RE^{3+} $x = 0.15$ (Y), 0.1 (Gd) и 0.1 (Tb) кристаллы, содержащие смесь двух фаз, имеют менее четкую огранку (рис. 11, b). В микрокристаллах, имеющих структуру ватерита при $x \geq 0.2$ (Y), 0.15 (Gd) и 0.15 (Tb), появляются множественные трещины и разрушения микрокристаллов (рис. 11, c). Такая же морфология наблюдалась в полученных при 970°C микрокристаллах $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ [6].

Причина возникновения нарушений сплошности микрокристаллов твердого раствора $(\text{LuBO}_3)_{1-x}$ и $(\text{REBO}_3)_x$, имеющих структуру ватерита и полученных при 970°C, может заключаться в следующем. Как показано в ряде работ, существует две модификации ватерита: низкотемпературная (LV) и высокотемпературная (HV). При повышении температуры переход $\text{LV} \rightarrow \text{HV}$ для соединений LuBO_3 , GdBO_3 , YBO_3 и $\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{BO}_3$ осуществляется при $T \sim 1000$ –1200, ~ 836 , ~ 900 и $\sim 950^\circ\text{C}$ соответственно [28–31]. Наиболее подробно этот процесс исследован методом дифракции нейтронов на образцах $\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{BO}_3$ [30]. Для этого соединения было установлено, что при переходе $\text{LV} \rightarrow \text{HV}$ бор-кислородные тетраэдры, образующие кольцо $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$, распадаются с образованием трех $(\text{BO}_3)^{3-}$ -групп. При этом базоцентрированная моноклинная элементарная ячейка (пр.гр. $C2/c$) с параметрами $a = 11.3138 \text{ \AA}$, $b = 6.5403 \text{ \AA}$, $c = 9.5499 \text{ \AA}$ и $\beta = 112.902^\circ$, характерными для низкотемпературного ватерита, трансформируется в новую моноклинную структуру (пр.гр. $C2/c$) с параметрами элементарной ячейки $a = 12.2019 \text{ \AA}$, $b = 7.0671 \text{ \AA}$, $c = 9.3424 \text{ \AA}$ и $\beta = 115.347^\circ$. Этот переход сопровождается увеличением объема элементарной ячейки на $\sim 10\%$ при сохранении числа формульных единиц в ячейке ($Z = 12$), что приводит к уменьшению плотности кристаллов фазы HV на $\sim 10\%$. Переход $\text{LV} \rightarrow \text{HV}$ обратим. Однако при обратном переходе $\text{HV} \rightarrow \text{LV}$ (при охлаждении образ-

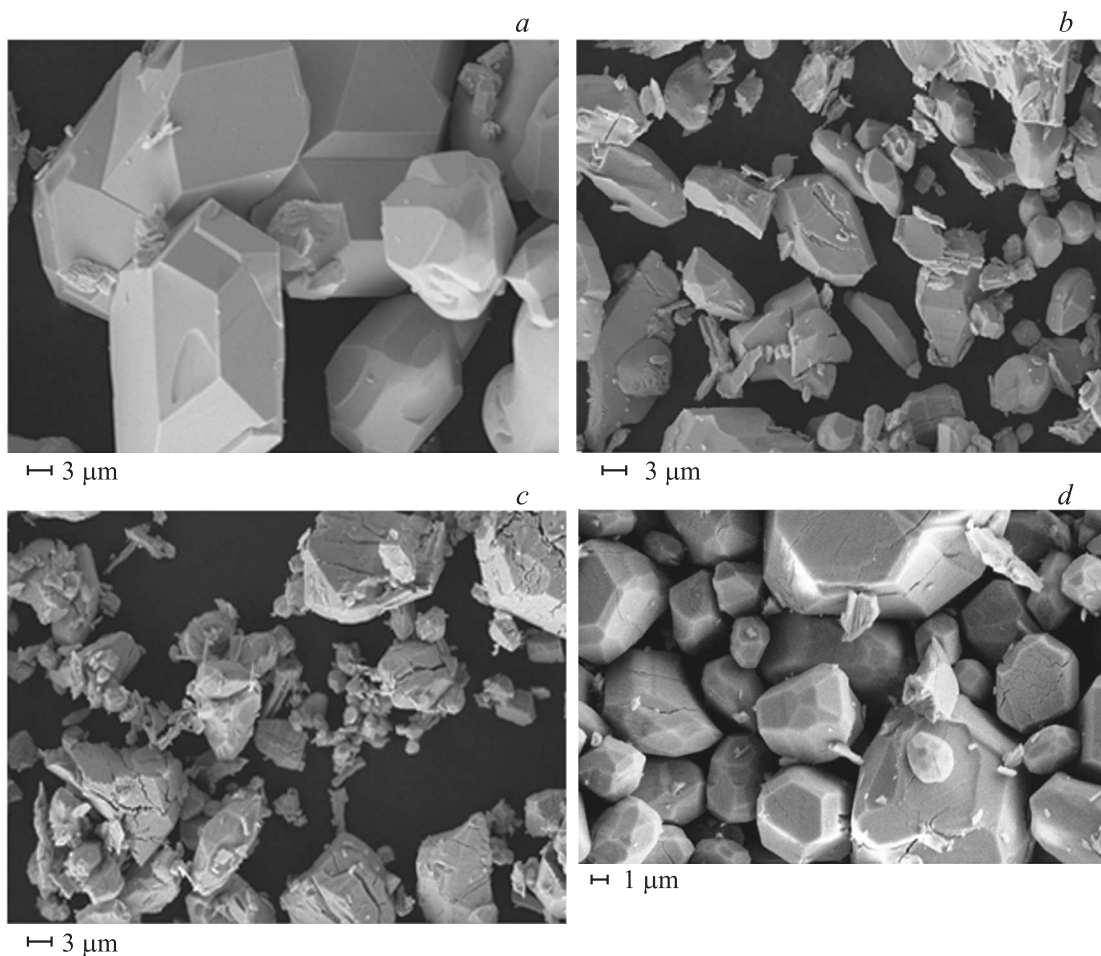


Рис. 11. Морфология микрокристаллов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, где $x = 0.01$ (a), 0.15 (b), 0.2 (c) и EuBO_3 (d).

ца) наблюдается значительный температурный гистерезис. Для LuBO_3 , GdBO_3 , YBO_3 , $\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{BO}_3$ переход $\text{HV} \rightarrow \text{LV}$ осуществляется при $T = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ [28–31]. Следует отметить, что во время нагрева кальцитной модификации LuBO_3 до 1450°C никаких структурных изменений не наблюдается [28]. Нет структурных изменений и в процессе охлаждения кальцитной модификации LuBO_3 .

Переход низкотемпературного ватерита в высокотемпературный ватерит в соединениях, имеющих при комнатной температуре одну структурную модификацию (ватерит), например GdBO_3 и YBO_3 , осуществляется при более низких температурах $T_h \sim 900\text{--}950^\circ\text{C}$, чем в борате лютеция (LuBO_3) ($T_h = 1000\text{--}1200^\circ\text{C}$), который может находиться как в структуре ватерита, так и кальцита. Можно предположить, что T_h твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y), которые при $x > 0.15\text{--}0.2$ имеют только одну структуру — ватерит, находится также в области температур $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Тогда соединения $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$, полученные при $T = 970^\circ\text{C}$, будут иметь структуру высокотемпературного ватерита. При их охлаждении ниже $T_h = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ произойдет переход в структуру низко-

температурного ватерита. Этот переход сопровождается значительным уменьшением объема микрокристалла (на $\sim 10\%$), что может приводить к их разрушению. Чем больше размер кристаллитов, тем больше наблюдаемые разрушения (рис. 11, c). Аналогичные нарушения сплошности наблюдаются также в синтезированных при 970°C микрокристаллах EuBO_3 (рис. 11, d). Это свидетельствует о том, что данные образцы также изначально имеют структуру высокотемпературного ватерита, которая при охлаждении перестраивается в низкотемпературный ватерит.

7. Заключение

Исследования спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, ИК-спектров поглощения и рентгеноструктурные исследования полученных при 970°C твердых растворов ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y) показали, что их структурное состояние определяется концентрацией легирующих редкоземельных элементов. При концентрациях RE , меньших $10\text{--}15\text{ at.}\%$, образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ имеют

структуру кальцита. При концентрациях редкоземельных ионов, замещающих лютетий, больших 15–20 at.%, соединения $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$, полученные при 970°C (температуре существования кальцита LuBO_3), имеют структуру ватерита. Следовательно, твердый раствор, состоящий из двух ортоборатов — LuBO_3 , имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и REBO_3 , имеющего одну структурную модификацию — ватерит, при $x > 0.15$ –0.2 кристаллизуется только в структуре ватерита. Можно предположить, что установленная закономерность присуща не только исследованным в настоящей работе легирующим ионам Eu, Gd, Tb, Dy и Y, но и всем другим редкоземельным элементам, бораты которых образуют только структуру ватерита (Sm, Ho, Er, Tm, Yb) [7].

На основании исследований спектров фотолюминесценции показано, что в ватеритной модификации боратов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ (где $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$) для редкоземельных ионов (Lu^{3+} , Y^{3+} и Gd^{3+}) существует по крайней мере две не эквивалентные по симметрии позиции.

Установлено, что максимальная интенсивность свечения полученных при 970°C образцов ватеритной модификации $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 542.3 \text{ nm}$), наблюдаемая при содержании 15 at.% Tb при возбуждении в коротковолновой области спектра ($\lambda_{\text{ex}} = 242 \text{ nm}$), в ~ 3 раза превосходит максимальную интенсивность свечения кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{BO}_3$ при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 236 \text{ nm}$.

Авторы выражают благодарность Д.В. Матвееву за исследование морфологии образцов.

Список литературы

- [1] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. *Opt. Mater.* **20**, 13 (2002).
- [2] V. Dmitriev, V. Sinisyn, R. Dilanyan, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.-P. Weber. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 307 (2003).
- [3] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Синицын, И.М. Шмыт'ко, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 1458 (2006).
- [4] S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, V.V. Sinitsyn, I.M. Shmyt'ko, B.S. Red'kin, S.S. Khasanov. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55**, 1128 (2008).
- [5] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синицын. *ЖЭТФ* **137**, 867 (2010).
- [6] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмыт'ко. *ФТТ* **57**, 19 (2015).
- [7] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 1030 (1961).
- [8] J. Hälsö. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 257 (1987).
- [9] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [10] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель*. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [11] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [12] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 697 (2007).
- [13] D. Hrníak, E. Zych, L. Kepinski, W. Streck. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 111 (2003).
- [14] J. Yang, C. Li, X. Zhang, Z. Quan, C. Zhang, H. Li, J. Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 4336 (2008).
- [15] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 2672 (2008).
- [16] Е.В. Мальчукова, А.И. Непомнящих, В. Boizot, Т.С. Шамирзаев, G. Petite. *ФТТ* **52**, 1789 (2010).
- [17] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [18] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite. *Appl. Opt.* **2**, 675 (1963).
- [19] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **65A**, 173 (1961).
- [20] J.P. Laperches, P. Tarte. *Spectrochim. Acta* **22**, 1201 (1966).
- [21] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 110 (2002).
- [22] C.E. Weir, R.A. Schroeder. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **68A**, 465 (1964).
- [23] G. Jia, P.A. Tanner, C.-K. Duan, J. Dexpert-Ghys. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2769 (2010).
- [24] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R.J. Wiglusz. *Dalton Trans.* **41**, 5824 (2012).
- [25] W.F. Bradly, D.L. Graf, R.S. Roth. *Acta Cryst.* **20**, 283 (1966).
- [26] S.D. Ross. *J. Mol. Spectr.* **29**, 131, (1969).
- [27] J.H. Denning, S.D. Ross. *Spectrochim. Acta.* **28A**, 1775 (1972).
- [28] Y. Wu, D. Ding, F. Yang, Sh. Pan, G. Ren. *Mater. Res. Bull.* **47**, 106 (2012).
- [29] M. Ren, J.H. Lin, Y. Dong, L.Q. Yang, M.Z. Su, L.P. You. *Chem. Mater.* **11**, 1576 (1999).
- [30] J. Lin, D. Sheptyakov, Y. Wang, P. Allenspach. *Chem. Mater.* **16**, 2418 (2004).
- [31] G.X. Gu, D. Wang, X.S. Lv, S.M. Wan, J.L. You, Q.L. Zhang, S.T. Yin. *Mater. Chem. Phys.* **131**, 274 (2011).