

09,04

Особенности спектральных характеристик различных структурных модификаций $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова

Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 30 апреля 2021 г.

Принята к публикации 7 мая 2021 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения и спектров люминесценции синтезированных при 970°C микрокристаллов ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 < x < 0.25$. Увеличение x приводит к последовательному изменению структурного состояния ортоборатов. При $x \leq 0.07$ – 0.1 соединения образуют твердый раствор со структурой кальцита и размером микрокристаллов 8 – $20\ \mu\text{m}$, затем становятся двухфазными — наряду со структурой кальцита появляется фаза ватерита. При $x \geq 0.2$ – 0.25 весь объем образца имеет структуру ватерита. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Исследованы спектры люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света, что позволило получить информацию о структуре приповерхностного слоя и объема микрокристаллов исследованных образцов. Показано, что фаза ватерита появляется как в объеме крупных микрокристаллов (8 – $20\ \mu\text{m}$), так и в виде мелких микрокристаллов (1 – $2\ \mu\text{m}$).

Ключевые слова: люминофоры для светодиодов, ортобораты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, спектры люминесценции.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51414.103

1. Введение

Одним из наиболее эффективных способов направленного изменения спектральных характеристик различных полиморфных соединений боратов, молибдатов и вольфраматов, содержащих оптически активные центры, является изменение их структурного состояния, так как каждой структурной модификации соответствует строго определенный спектр свечения [1–11]. Исследование методов направленного управления спектральными характеристиками боратов редкоземельных элементов представляет значительный интерес, так как они могут быть использованы в качестве эффективных люминофоров для светодиодных источников света.

Значительные изменения спектральных характеристик ионов Eu^{3+} в соединениях REVO_3 (Eu) при изменении структурного состояния боратов редкоземельных элементов позволяют использовать их в качестве структурно-чувствительных и оптически активных меток. Так как спектральные характеристики ионов Eu^{3+} существенно зависят от ближайшего окружения [12,13], то, как показано в работах [14–16], 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.

При возбуждении свечения ионов Eu^{3+} в ортоборатах LuVO_3 (Eu) светом, соответствующим области интенсивного поглощения образца, например, в полосе с

переносом заряда (ППЗ), $\lambda_{\text{ex}} = 225$ – $275\ \text{nm}$ [2,3,14–17], можно получить информацию о локальном окружении образца в приповерхностном слое кристалла. При резонансном возбуждении свечения ионов Eu^{3+} в области прозрачности кристалла ($\lambda_{\text{ex}} \sim 394$ и $\sim 466\ \text{nm}$, электронные переходы ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ соответственно) [2,3,14–16] мы получаем информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в объеме кристалла. Исследование спектральных характеристик приповерхностного слоя и объема кристалла позволило получить информацию о структуре на поверхности и в объеме микрокристаллов в твердых растворах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ [11,18].

Борат лютеция (LuVO_3) имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит (пр. гр. $C2/c$), который образуется при синтезе LuVO_3 при $T = 750$ – 850°C , и кальцит (пр. гр. $R\bar{3}c$), образующийся при $T = 970$ – 1100°C . Ортобораты REVO_3 , где $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y имеют только одну структурную модификацию — ватерит [19–21]. В работах [22,23] показано, что твердые растворы $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y) при $x > 0.15$ – 0.2 , синтезированные при $T = 970$ – 1100°C (температуре существования кальцитной фазы LuVO_3), кристаллизуются в структуре ватерита. В то же время, в работе [11] установлено, что твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$, состоящий из бората лютеция (LuVO_3), имеющего две устойчивые структурные модификации (ватерит и кальцит) и ортобората индия (InVO_3),

имеющего только одну структурную модификацию (кальцит) [24–26], синтезированный при 780°C (температуре существования ватерита LuVO_3) при $x > 0.08–0.1$ кристаллизуется в структуре кальцита.

Исследования люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при возбуждении в полосе с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$) и при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$), показали, что структурные преобразования в ортоборатах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при увеличении концентрации ионов In^{3+} начинаются в приповерхностном слое микрокристаллов этих образцов [11]. При $x \geq 0.04$ приповерхностный слой имеет структуру кальцита, при дальнейшем увеличении концентрации индия количество фазы кальцита увеличивается и в объеме образца, а при $x > 0.1$ весь образец имеет структуру кальцита.

Исследование синтезированных при 970°C ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ показало, что с ростом концентрации Gd происходят изменения их структуры: при $0 \leq x \leq 0.05$ твердый раствор ортоборатов является однофазным и имеет структуру кальцита (пр. гр. $R\bar{3}c$); при $0.05 < x \leq 0.1$ наряду со структурой кальцита появляется фаза ватерита (пр. гр. $C2/c$), а при $x > 0.1$ твердый раствор является также однофазным со структурой ватерита (пр. гр. $C2/c$) [18]. Одновременно со структурой изменяется и морфология микрокристаллов ортоборатов. При $0 \leq x \leq 0.05$ наблюдаются крупные микрокристаллы ($15–20 \mu\text{m}$), в интервале концентраций ионов Gd^{3+} $0.05 < x \leq 0.1$ наряду с крупными появляются мелкие микрокристаллы ($1–2 \mu\text{m}$), количество которых растет при увеличении x , а при $x > 0.1$ наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером $1–2 \mu\text{m}$. В работе [18] показано, что микрокристаллы размером $1–2 \mu\text{m}$ имеют структуру ватерита (пр. гр. $C2/c$). Крупные микрокристаллы ($15–20 \mu\text{m}$) в ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0.05 < x \leq 0.1$ являются двухфазными. Важно отметить, что фаза ватерита появляется при $x > 0.05$ в объеме крупных микрокристаллов, имеющих структуру кальцита, и при дальнейшем увеличении концентрации ионов Gd^{3+} наблюдается также и на их поверхности.

Таким образом, образование кальцита в микрокристаллах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$, имеющих исходную структуру ватерита, при увеличении концентрации In^{3+} происходит вначале в приповерхностных областях образца, в то время как образование ватерита в исходных крупных микрокристаллах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющих структуру кальцита, осуществляется при увеличении концентрации Gd^{3+} вначале в объеме этих микрокристаллов.

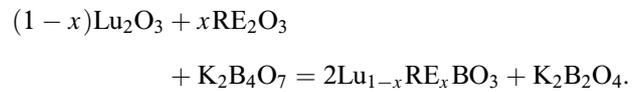
Представляется важным установление того, насколько общей является наблюдаемая в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ перестройка структуры при увеличении концентрации Gd^{3+} . Как отмечалось, наряду с GdVO_3 ортобораты ряда других редкоземельных элементов (Eu, Tb, Dy, Y и др. [19–21]) в исследуемом

нами температурном интервале также имеют только одну структурную модификацию — ватерит. Выяснению изменений структуры, морфологии, ИК-спектров поглощения, а также спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ (RE = Eu, Tb и Y) при увеличении концентрации RE посвящена настоящая работа.

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортобората лютеция, легированного Eu^{3+} , Tb^{3+} и Y^{3+} , были синтезированы взаимодействием оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората калия по реакции



Количество тетрабората калия, взятое в реакцию, обеспечивало избыток борсодержащего реагента относительно стехиометрического количества на 10–20%. Исходными соединениями для синтеза ортобората лютеция были тетраборат калия $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, оксиды Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Y_2O_3 и азотная кислота. Все использованные химические вещества соответствовали квалификации „ЧДА“. Ионы Lu^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Y^{3+} вводили в реакцию в виде водных растворов их нитратных солей, которые получали растворением исходных оксидов редких земель в азотной кислоте. Синтез микрокристаллических порошков ортобората лютеция, легированного Eu^{3+} , Tb^{3+} и Y^{3+} , проводился следующим образом. Взвешенное количество кристаллического тетрабората калия (гидрата) и соответствующий объем калиброванного водного раствора нитратов редких земель помещали в керамическую чашку и тщательно перемешивали. Полученную водную суспензию нагревали на плитке и при осторожном кипении отгоняли воду. Полученный твердый продукт отжигали при температуре 600°C в течение 20 min для удаления остаточной влаги и разложения нитратных солей. Твердый продукт-прекурсор перетирали в агатовой ступке и полученный порошок переносили или в керамический тигель объемом 5 ml, или в металлическую цилиндрическую пресс-форму для формования порошка в виде таблеток диаметром 15 mm и толщиной 2.0–2.5 mm при давлении 5 Kbar. Обе формы прекурсора (порошок и таблетка) подвергали высокотемпературному отжигу при $T = 970^\circ\text{C}$ в течение 2 h. Полученные продукты обрабатывались водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 wt.% в течение 0.2 h. Выделение поликристаллов ортоборатов проводилось фильтрованием полученной водной суспензии с последующей промывкой водой, спиртом и сушкой продукта на фильтре. Полученные порошки поликристаллов ортоборатов окончательно сушились на воздухе при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 0.5 h.

Процедура прессования проводилась с целью выяснения влияния исходной плотности продукта-прекурсора (порошок или таблетка) на морфологию получившихся микрокристаллов ортоборатов.

2.2. Методы исследований

Рентгенодифракционные исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE на $\text{CuK}\alpha$ -излучении, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, 40 kV, 35 mA. Угловой интервал $2\theta = 10\text{--}140^\circ$. Фазовый анализ образцов и расчет параметров решетки проводили с использованием программ Match и PowderCell 2.4.

ИК-спектры поглощения образцов измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне $400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Для измерений порошки поликристаллов перетирались в агатовой ступке, а затем тонким слоем наносились на кристаллическую шлифованную подложку KBr.

Морфология образцов изучалась с использованием рентгеновского микроанализатора Supra 50VP с приставкой для EDS INCA (Oxford).

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — лампы ДКСИ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон $200\text{--}1000 \text{ nm}$, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности $200\text{--}800 \text{ nm}$) и усилительной системой. Монохроматор МДР-4 использовался для изучения спектров возбуждения люминесценции образцов, монохроматор МДР-6 применялся для изучения спектров люминесценции.

Спектральные и структурные характеристики, а также морфология образцов, исследовались при комнатной температуре.

3. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}$, Tb и Y) представлены на рис. 1. Фазовый состав образцов приведен в табл. 1. Ортобораты $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.07$, $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.09$, а $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.10$ являются однофазными и имеют структуру кальцита (PDF 72-1053) — ромбоэдрическую, $R\bar{3}c$ (пр.гр. № 167), $Z = 6$. Твердые растворы $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ при $0.07 < x < 0.2$, $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.09 < x < 0.2$, а $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.1 < x < 0.25$ являются двухфазными — наряду со структурой кальцита наблюдается фаза ватерита — моноклинная, $C2/c$ (пр.гр. № 15), $Z = 12$ [27]. Как видно из табл. 1, количество фазы ватерита растет с увеличением концентрации ионов RE^{3+} . Соединения $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x \geq 0.2$, а

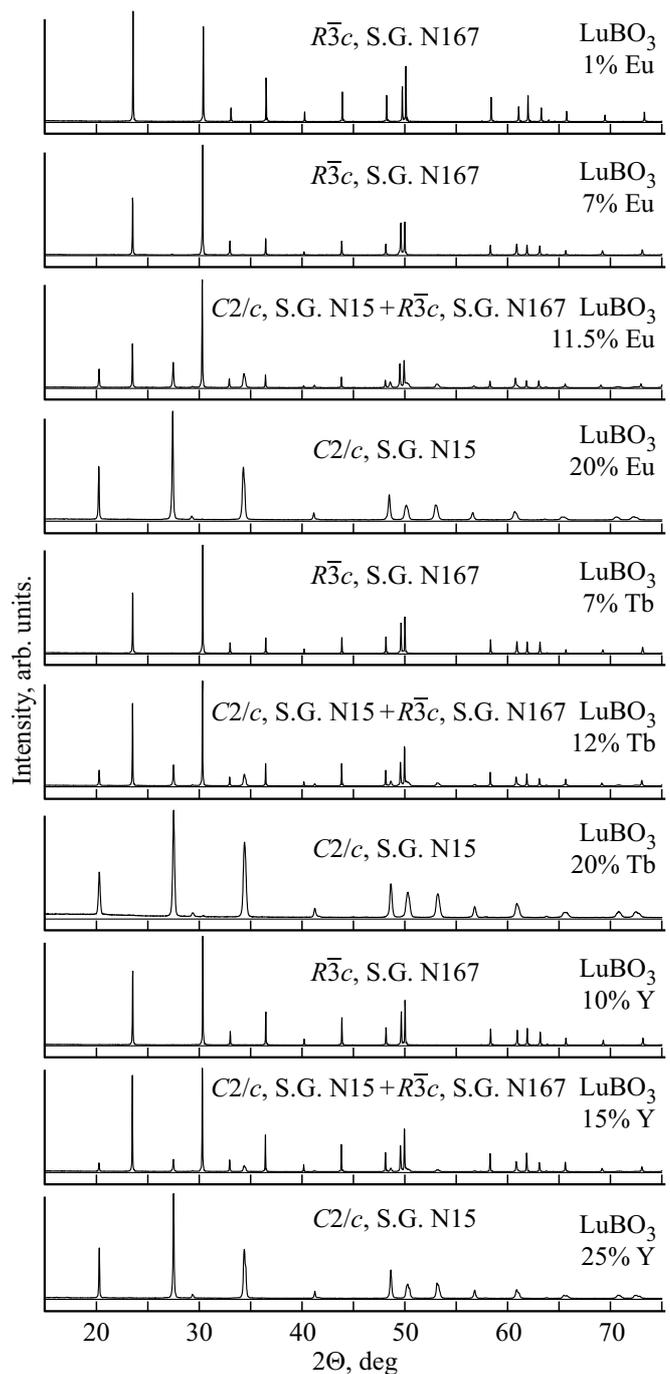


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}$, Tb и Y) ($0 \leq x \leq 0.25$).

$\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x \geq 0.25$ снова становятся однофазными и имеют структуру ватерита (табл. 1).

Таким образом, в ортоборатах $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}$, Tb и Y), как и в соединениях $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, можно выделить три области концентраций RE, в которых существуют определенные структурные состояния. С ростом концентрации RE происходит последовательная смена двух типов кристаллических фаз. Вначале твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$

Таблица 1. Влияние концентрации RE^{3+} на содержание фаз кальцита и ватерита в ортоборатах $Lu_{1-x}RE_xVO_3$ ($RE = Eu, Tb, Y$)

$Lu_{1-x}RE_xVO_3$ ($RE = Eu, Tb, Y$) RE, at.%	Фаза кальцита (S.G. № 167), %	Фаза ватерита (S.G. № 15), %
Eu, 1	100	0
Eu, 7	100	0
Eu, 9	86.5	13.5
Eu, 11.5	36	64
Eu, 15	4	96
Eu, 20	0	100
Tb, 7	100	0
Tb, 9.5	96.5	3.5
Tb, 10.5	79	21
Tb, 12	72	28
Tb, 15	14	86
Tb, 20	0	100
Y, 10	100	0
Y, 15	80	20
Y, 20	10	90
Y, 25	0	100
*Eu, 9	100	0
*Eu, 15	25	75
**Tb, 14	39	61
**Tb, 16	0	100
*Y, 15	52	48
*Y, 20	4.5	95.5

Примечание. * Образцы, подвергнутые прессованию перед отжигом. ** Данные работы [10].

($RE = Eu, Tb$ и Y) имеет структуру кальцита, затем при увеличении концентрации RE соединение $Lu_{1-x}RE_xVO_3$ становится двухфазным, наряду со структурой кальцита появляется фаза ватерита, а при дальнейшем увеличении концентрации RE твердый раствор имеет структуру ватерита (табл. 2).

Важно отметить, что интервалы концентраций легирующих редкоземельных элементов (x), при которых

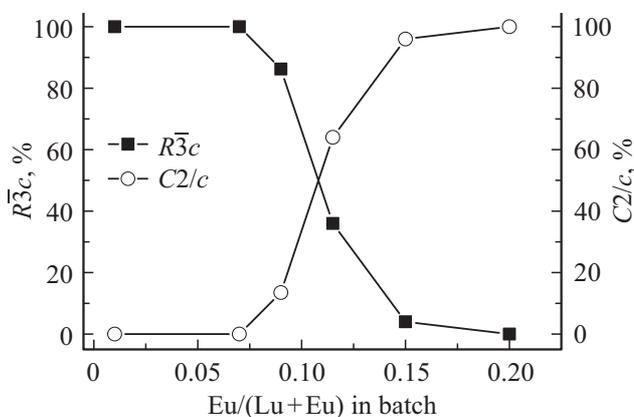


Рис. 2. Фазовый состав синтезированных образцов $Lu_{1-x}Eu_xVO_3$ в зависимости от соотношения редких земель в шихте при $0 \leq x \leq 0.2$.

происходят изменения структурных состояний, в ортоборатах $Lu_{1-x}RE_xVO_3$ ($RE = Eu, Tb$ и Y) заметно больше, чем в $Lu_{0.99-x}Gd_xEu_{0.01}VO_3$ (табл. 2).

Изменение фазового состава $Lu_{1-x}Eu_xVO_3$ при увеличении концентрации Eu^{3+} приведено на рис. 2. Как видно из рис. 2, предел растворимости ионов Eu^{3+} в кальцитной (ромбоэдрической) модификации $LuVO_3$ составляет ~ 7 at.%, а предел растворимости ионов Lu^{3+} в ватеритной (моноклинной) модификации $EuVO_3$ составляет ~ 80 at.%. Подобные зависимости изменения фазового состава получены для ортоборатов $Lu_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}VO_3$ и $Lu_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$. Пределы растворимости ионов Tb^{3+} и Y^{3+} в ромбоэдрической модификации $LuVO_3$ составляют ~ 9 и 10 at.%, а пределы растворимости ионов Lu^{3+} в моноклинной модификации $TbVO_3$ и YVO_3 составляют ~ 80 и 75 at.% соответственно. Значительные различия в пределах растворимости ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Y^{3+} в $LuVO_3$ и ионов Lu^{3+} в $EuVO_3$, $TbVO_3$, YVO_3 связаны с тем, что ионный радиус Lu^{3+} (0.867 \AA) заметно меньше ионных радиусов ионов Eu^{3+} (0.987 \AA), Tb^{3+} (0.956 \AA), Y^{3+} (0.928 \AA) [28].

Следует отметить, что подобные изменения фазового состава наблюдались нами ранее в молибдатах $(Lu_{1-x}Eu_x)_2(MoO_4)_3$ и вольфраматах $(Lu_{1-x}Eu_x)_2(WO_4)_3$ [29,30].

4. Морфология образцов

4.1. Морфология ортоборатов $Lu_{1-x}Eu_xVO_3$ и $Lu_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}VO_3$

В образцах $Lu_{1-x}Eu_xVO_3$ и $Lu_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}VO_3$ в диапазоне концентраций Eu^{3+} $0 \leq x \leq 0.07$ и Tb^{3+} $0 \leq x \leq 0.09$ соответственно, имеющих согласно данным рентгенофазового анализа структуру кальцита (табл. 1), наблюдаются крупные микрокристаллы размером $\sim 15\text{--}20 \mu\text{m}$ (рис. 3, *a, f*). При увеличении концентрации европия (тербия) наряду с крупными микрокристаллами, появляются мелкие микрокристаллы размером $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$. С ростом концентрации ионов Eu^{3+} (Tb^{3+}) количество мелких микрокристаллов увеличивается, а крупных уменьшается, при этом растет количество фазы ватерита (рис. 3, *b, c; g, h* и *k*). В образцах $Lu_{0.8}Eu_{0.2}VO_3$ и $Lu_{0.79}Tb_{0.2}Eu_{0.01}VO_3$, имеющих структуру ватерита (табл. 1), наблюдается подавляющее большинство мелких микрокристаллов (рис. 3, *d* и *l*).

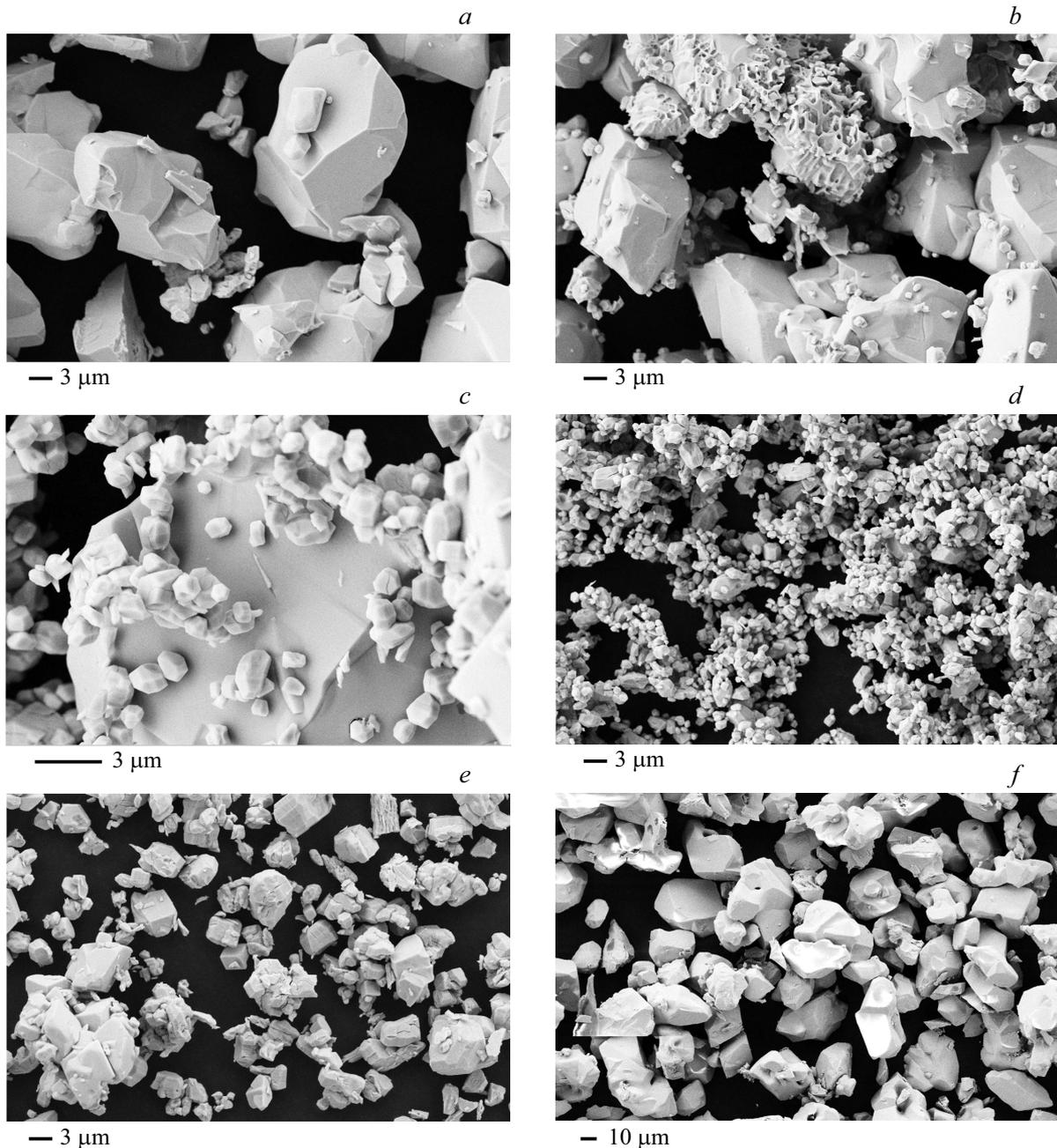
Таким образом, на основании исследований фазового состава образцов $Lu_{0.8}Eu_{0.2}VO_3$ и $Lu_{0.79}Tb_{0.2}Eu_{0.01}VO_3$, можно предположить, что в соединениях $Lu_{1-x}Eu_xVO_3$ и $Lu_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}VO_3$, также как и в образцах $Lu_{0.99-x}Gd_xEu_{0.01}VO_3$ [18], микрокристаллы, размер которых составляет $1\text{--}2 \mu\text{m}$, имеют структуру ватерита.

Оценка соотношения объемов мелких и крупных микрокристаллов на рис. 3, *b, c, h, k* и *l* (в образцах $Lu_{0.91}Eu_{0.09}VO_3$, $Lu_{0.885}Eu_{0.115}VO_3$, $Lu_{0.87}Tb_{0.12}Eu_{0.01}VO_3$

Таблица 2. Области концентраций RE, в которых существуют определенные структурные состояния ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ (RE = Eu, Tb и Y)

Соединение	Значения x , при которых существуют указанные структуры		
	Кальцит ($R\bar{3}c$)	Кальцит ($R\bar{3}c$) + ватерит ($C2/c$)	Ватерит ($C2/c$)
$\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$	$0 \leq x \leq 0.07$	$0.07 < x < 0.2$	$x \geq 0.2$
$\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	$0 \leq x \leq 0.09$	$0.09 < x < 0.2$	$x \geq 0.2$
$\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	$0 \leq x \leq 0.10$	$0.1 < x < 0.25$	$x \geq 0.25$
* $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	$0 \leq x \leq 0.05$	$0.05 < x \leq 0.1$	$x > 0.1$

Примечание. * Данные работы [18].

**Рис. 3.** Морфология образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. *a* — $\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{BO}_3$; *b* — $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$; *c* — $\text{Lu}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{BO}_3$; *d* — $\text{Lu}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BO}_3$; *e* — * $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$; *f* — $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *g* — $\text{Lu}_{0.885}\text{Tb}_{0.105}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *h* — $\text{Lu}_{0.87}\text{Tb}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *k* — $\text{Lu}_{0.84}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *l* — $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *m* — * $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.14}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *n* — * $\text{Lu}_{0.83}\text{Tb}_{0.16}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (*e, m* и *n* — образцы, подвергнутые прессованию перед отжигом).

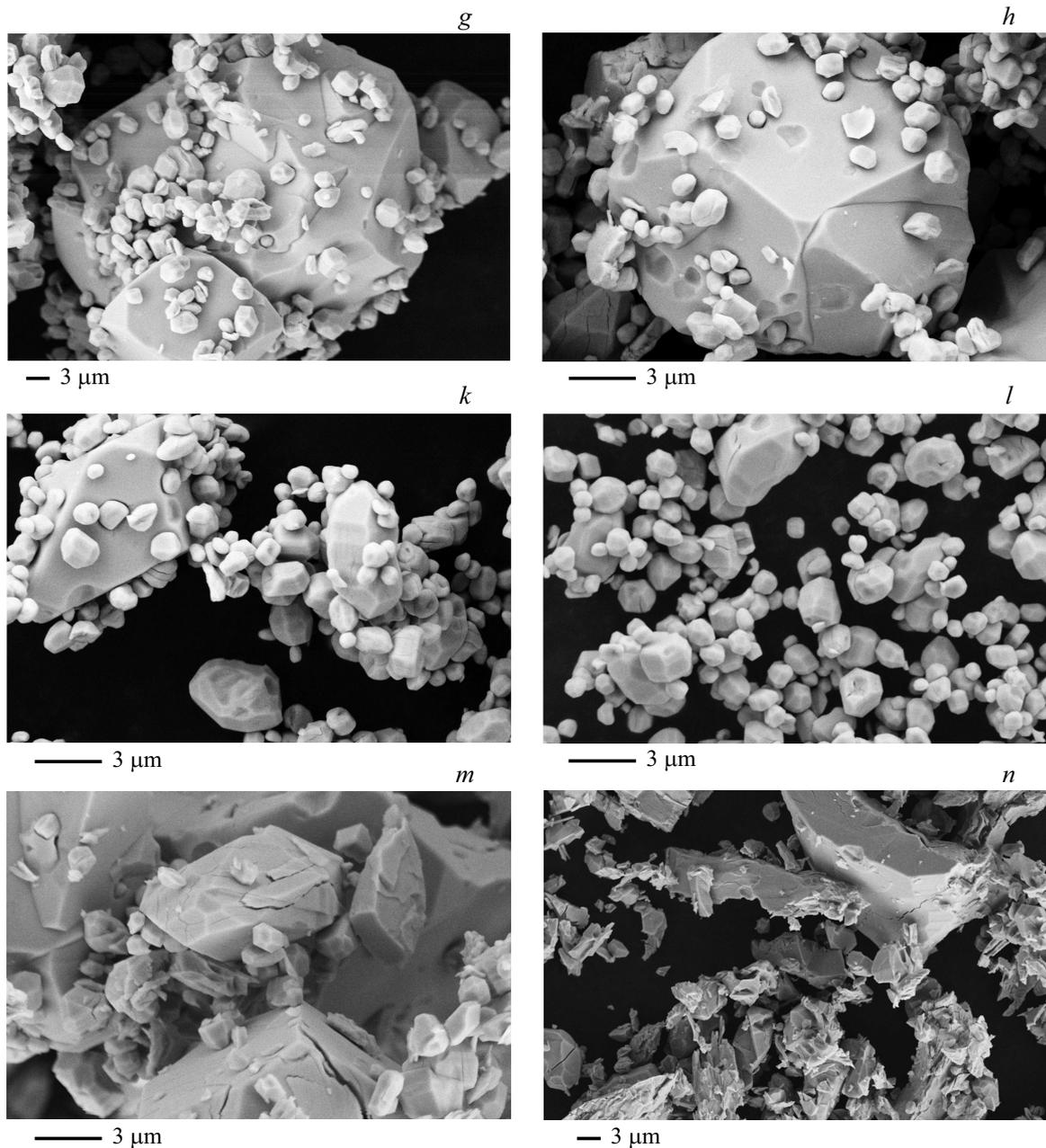


Рис. 3 (продолжение).

и $\text{Lu}_{0.84}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$) показала, что количество мелких микрокристаллов, представляющих фазу ватерита, составляет ~ 0.4 , 6–7, 3–4 и 13–14% соответственно. В то же время, согласно данным рентгенофазового анализа, количество фазы ватерита в этих образцах значительно больше и составляет 13.5, 64, 28 и 86% соответственно (табл. 1). Это свидетельствует о том, что крупные микрокристаллы ($15\text{--}20\ \mu\text{m}$) в соединениях $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ при $0.07 < x < 0.2$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0.09 < x < 0.2$, также как и в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0.05 < x \leq 0.1$, являются двухфазными и содержат фазы ватерита и кальцита.

Следует отметить, что соотношение между количеством мелких и крупных микрокристаллов существенно зависит от способа синтеза образца. Если перед отжигом при 970°C шихта подвергнута прессованию, то в образцах $^*\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{VO}_3$; $^*\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.14}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $^*\text{Lu}_{0.83}\text{Tb}_{0.16}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 75, 61 и 100% ватерита, подавляющее большинство микрокристаллов имеет размер $8\text{--}12\ \mu\text{m}$, а мелких микрокристаллов размером $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ во много раз меньше, чем в образцах, предварительно не подвергнутых прессованию (рис. 3, *e, m, n*). Это свидетельствует о том, что в соединениях $^*\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{VO}_3$ и $^*\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.14}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, полученных после отжига при 970°C спрессованных таб-

леток, микрокристаллы, размер которых равен $8-12\ \mu\text{m}$, являются двухфазными. При $x \geq 0.16$ микрокристаллы ($8-12\ \mu\text{m}$) в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют структуру ватерита (рис. 3, *n*), в то время как в предварительно не спрессованных образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ после отжига при 970°C структуру ватерита имеют микрокристаллы размером $1-2\ \mu\text{m}$ (рис. 3, *l*).

4.2. Морфология ортоборатов

$\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Образцы ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$, которые имеют, согласно данным рентгенофазового анализа структуру кальцита (табл. 1), состоят из крупных микрокристаллов размером $\sim 15-20\ \mu\text{m}$ (рис. 4, *a*). При $x > 0.1$ наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером $8-18\ \mu\text{m}$, а объем мелких микрокристаллов размером $1-2\ \mu\text{m}$ во много раз меньше объема крупных микрокристаллов (рис. 4, *b, c* и *d*). Наибольшее количество микрокристаллов $1-2\ \mu\text{m}$ наблюдается в образцах $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 4, *b*). Оценка соотношения объемов мелких и крупных микрокристаллов в этих образцах на рис. 4, *b*, показала, что количество мелких микрокристаллов, представляющих фазу ватерита, даже в этих образцах составляет $\sim 1\%$. В то же время, согласно данным рентгенофазового анализа, количество фазы ватерита в этих образцах значительно больше и составляет 20% (табл. 1). Это свидетельствует о том, что крупные микрокристаллы ($8-18\ \mu\text{m}$) в соединении $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ являются двухфазными и содержат фазы ватерита и кальцита.

Согласно данным рентгенофазового анализа при $0.1 < x < 0.25$ соединения $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ являются двухфазными, поэтому микрокристаллы ($8-18\ \mu\text{m}$) этих соединений также являются двухфазными. При $x \geq 0.25$ образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют структуру ватерита (табл. 1), поэтому и микрокристаллы размером $8-20\ \mu\text{m}$ являются однофазными и имеют структуру ватерита. В этих микрокристаллах наблюдаются множественные нарушения сплошности в виде трещин (рис. 4, *c, d* и *e*).

Следует отметить, что, в отличие от ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, прессование таблеток $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ перед отжигом при 970°C практически не влияет на морфологию этих образцов. В подвергнутых прессованию перед отжигом образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.1 < x \leq 0.2$ наблюдаются микрокристаллы размером $8-20\ \mu\text{m}$, а количество мелких микрокристаллов намного меньше (рис. 4, *f, g, h*). При $0.1 < x < 0.2$, согласно данным рентгенофазового анализа, микрокристаллы ($8-20\ \mu\text{m}$) являются двухфазными (табл. 1). Следует отметить, что эти микрокристаллы имеют многочисленные трещины и дефекты (рис. 4, *f, g, h*).

Таким образом, морфология ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ заметно отличается от морфологии соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющие структуру ватерита, состоят преимущественно из микрокристаллов размером $8-20\ \mu\text{m}$, в то время как образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ со структурой ватерита состоят из микрокристаллов размером $1-2\ \mu\text{m}$.

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 5 представлены спектры ИК-поглощения соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$), $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0.07 \leq x \leq 0.2$) и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.25$) [23,31,32]. В спектрах ортоборатов $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.10}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектры 1, 4 и 7), которые по данным рентгенофазового анализа имеют структуру кальцита и являются однофазными (табл. 1), наблюдаются полосы ИК-поглощения вблизи 1230 , 770 , 740 и $630\ \text{cm}^{-1}$, обусловленные колебанием связи В–О в структуре с тригональной координацией атомов бора, характерной для фазы кальцита [23,31,32]. Образцы $\text{Lu}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют структуру ватерита (табл. 1). ИК-спектры этих образцов (рис. 5, спектры 3, 6 и 9) содержат полосы поглощения вблизи 570 , 720 , 880 , 940 , 1040 и $1100\ \text{cm}^{-1}$, характерные для образцов со структурой ватерита, в которой атомы бора имеют тетраэдрическую координацию атомов [3,23,31,32].

В этих спектрах полосы поглощения также обусловлены колебаниями связей В–О. Они неоднократно наблюдались в спектрах ортоборатов различных редких земель (Gd, Er, Dy, Ho, Yb, Y) со структурой ватерита [33–35]. ИК-спектры ортоборатов $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_{0.87}\text{Tb}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ соответствуют двухфазному состоянию этих соединений и включают полосы поглощения кальцита (*c*) и ватерита (*v*) (рис. 5, спектры 2, 5 и 8). Как было установлено рентгенофазовым анализом, соотношение фаз кальцит/ватерит в этих образцах составляет $4/96$, $72/28$ и $80/20\%$, соответственно (табл. 1). Такие соотношения фаз хорошо коррелируют с соотношением интенсивностей соответствующих полос поглощения фаз (*c*) и (*v*) в ИК-спектрах (рис. 5, спектры 2, 5 и 8).

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции

В спектрах люминесценции ионов Eu^{3+} в образцах $\text{LuBO}_3(\text{Eu})$, имеющих структуру кальцита, наблюдаются две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и $595.7\ \text{nm}$ (электронный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) [2,22,23]. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в ватеритной модификации $\text{REBO}_3(\text{Eu})$, где RE (Lu, Tb, Y, Gd) содержит три полосы: в области длин волн $588-596\ \text{nm}$ (электронный

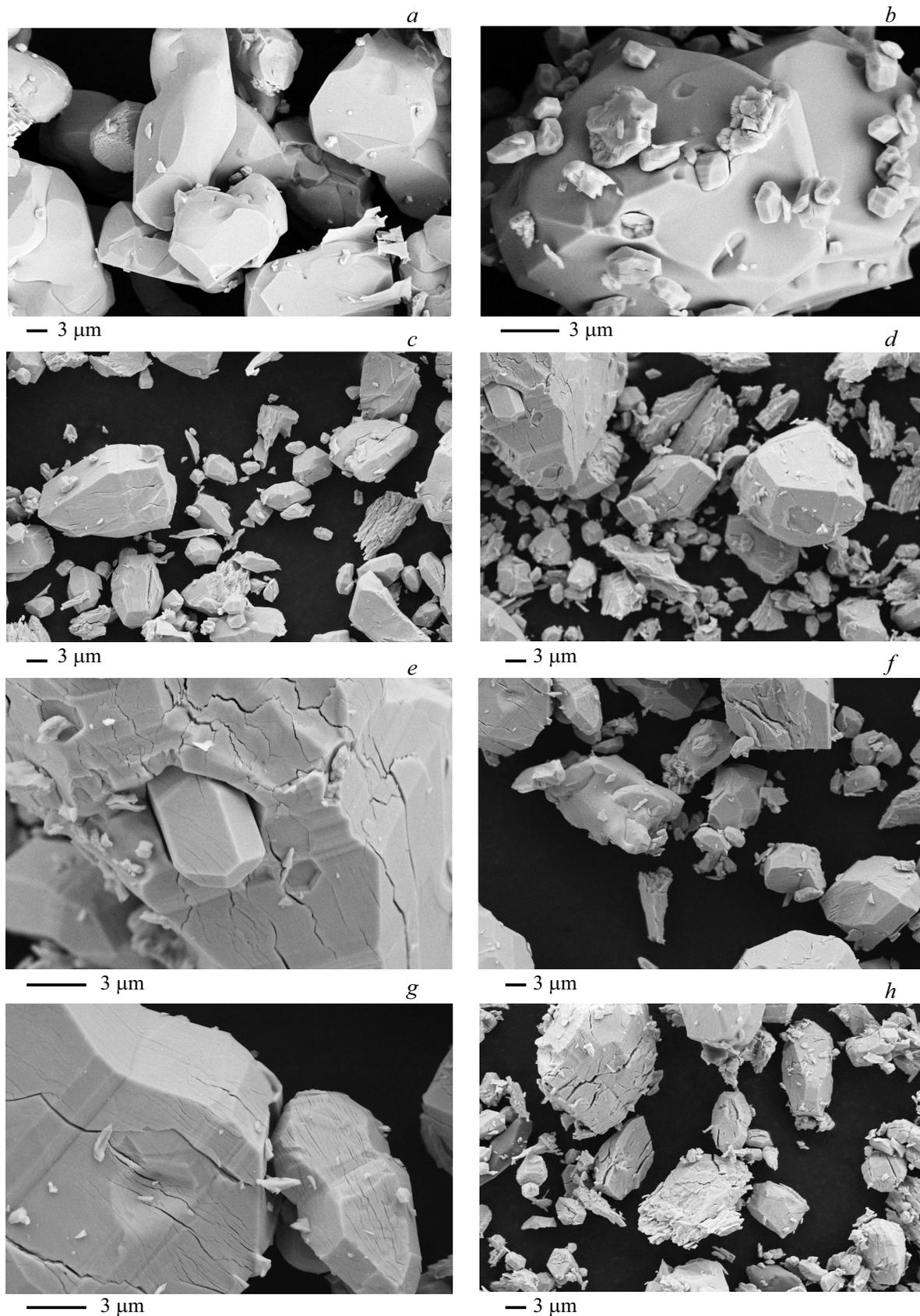


Рис. 4. Морфология образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. *a* — $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *b* — $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *c* — $\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *d* — $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *e* — $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *f* — $^*\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *g* — $^*\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *h* — $^*\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; (*f, g* и *h* — образцы, подвергнутые прессованию перед отжигом).

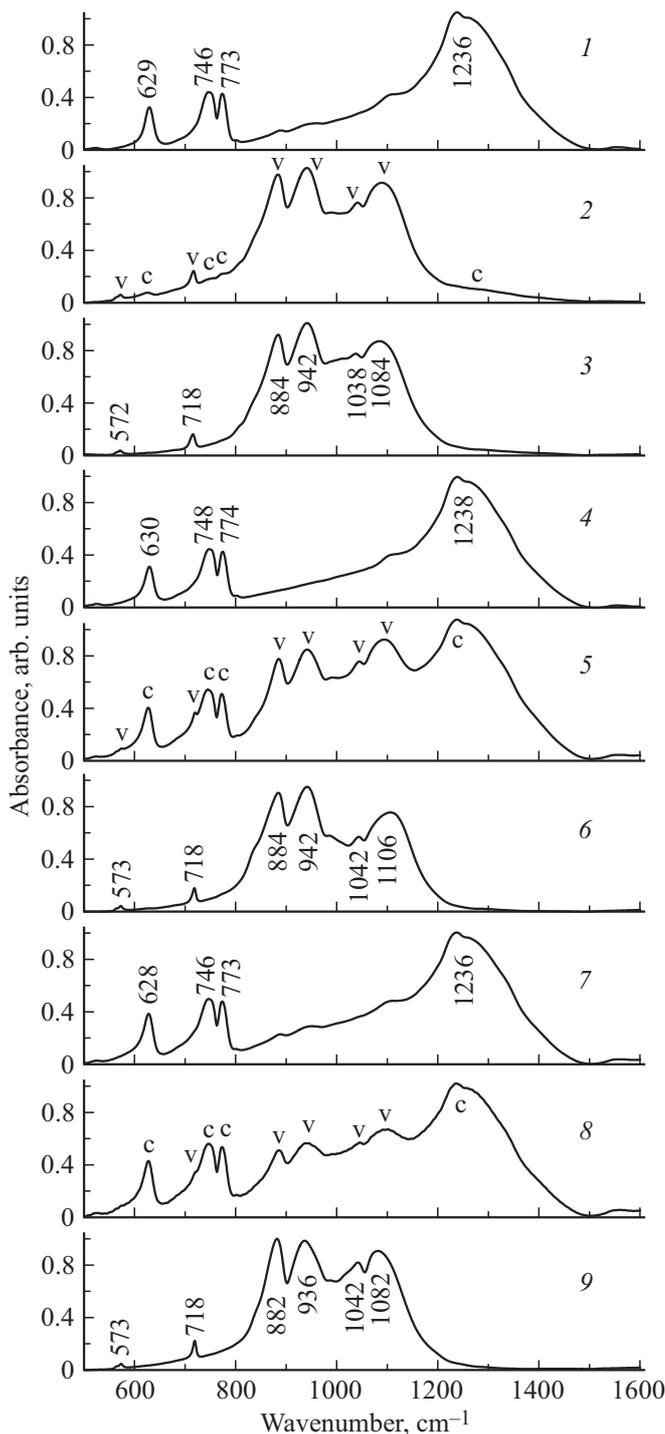


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения ортоборатов 1 — $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{Lu}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BO}_3$; 3 — $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$; 4 — $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{Lu}_{0.87}\text{Tb}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.10}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9 — $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 608–613 и 624–632 cm^{-1} (${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$) [2–4,22]. Согласно данным рентгенофазового анализа, ортобораты $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.07$, $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.09$ и

$\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$, имеют структуру кальцита. Структуру ватерита соединения $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют при $x \geq 0.2$, а $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ — при $x \geq 0.25$ (табл. 1).

В настоящей работе в образцах бората лютетия, легированного Tb и Y, в качестве оптически активных и структурно чувствительных меток использовались ионы Eu^{3+} в количестве 1 at. %.

6.1. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов

Спектр возбуждения наиболее интенсивной полосы свечения ионов Eu^{3+} в кальцитной модификации $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$) бората лютетия при $x = 0.07$ представлен на рис. 6, спектр 1. Аналогичные спектры наблюдаются для образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.07$. Спектры возбуждения люминесценции полос с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm совпадают. В спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ), полученных при 970°C образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.07$, наблюдается широкая коротковолновая полоса в области длин волн 220–290 nm ($\lambda_{\text{ex}} \sim 260 \text{ nm}$) (полоса с переносом заряда — ППЗ) и ряд узких полос в области длин волн 290–500 nm (рис. 6, спектр 1). Наиболее интенсивной в этой области спектра является полоса, соответствующая резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$)). Интенсивность полосы с переносом заряда в ~ 10 раз превосходит интенсивность полосы с $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Наличие доминирующей коротковолновой полосы является важной особенностью СВЛ образцов, имеющих структуру кальцита. Иная ситуация наблюдается в образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ со структурой ватерита.

СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 593.3 \text{ nm}$) в борате лютетия, легированном 20 at. % Eu, имеющего структуру ватерита (табл. 1), также содержит широкую коротковолновую полосу (ППЗ) с максимумом $\sim 247 \text{ nm}$ и ряд узких резонансных полос, наиболее интенсивная из которых находится при $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, а также наблюдаются полосы ~ 467 и 469 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) (рис. 6, спектр 2). В образцах, содержащих 20 at. % Eu, интенсивность резонансной полосы 394 nm в ~ 1.6 раза больше интенсивности полосы с переносом заряда.

Спектры возбуждения люминесценции основных полос свечения ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ подобны СВЛ соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ (рис. 6, спектры 3, 4). В спектрах возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения кальцитной модификации образцов $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$) наибольшую интенсивность имеет ультрафиолетовая полоса (полоса с переносом заряда (ППЗ)) $\sim 250 \text{ nm}$ (рис. 6, спектр 3). Интенсивность резонансной полосы, соответствующей возбуждению Eu^{3+} -ионов (394 nm) более чем в 30 раз меньше интенсивности ППЗ. Спектр возбуждения люминесценции полосы с $\lambda_{\text{max}} = 593.3 \text{ nm}$ образцов $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру ватерита

(табл. 1), содержит широкую коротковолновую полосу (ППЗ) с максимумом ~ 243 nm и ряд узких резонансных полос, наиболее интенсивная из которых находится при 394 nm (рис. 6, спектр 4). Важно отметить, что в ватеритной модификации бората лютеция, легированного 25 at.% Y, интенсивность ППЗ всего лишь в ~ 1.2 раза интенсивнее резонансной полосы возбуждения ионов Eu^{3+} (394 nm).

При возбуждении люминесценции ионов Eu^{3+} светом, соответствующим области интенсивного поглощения образца (в полосе с переносом заряда), мы получаем информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое микрокристаллов образца. При возбуждении образца в области прозрачности ($\lambda = 300\text{--}500$ nm) мы получаем информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в объеме микрокристаллов образца.

В спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивной полосы свечения ионов Eu^{3+} кальцитной модификации ортобората $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 589.8$ nm) наблюдаются широкая полоса в диапазоне длин волн 220–290 nm (полоса с переносом заряда), узкая полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm и очень слабая резонансная полоса возбуждения ионов Eu^{3+} $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm (рис. 6, спектр 5). Следует отметить, что полоса 378 nm наблюдается в СВЛ наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, имеющих структуру кальцита ($\lambda_{\text{max}} = 541.8$ nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)). Кроме полосы 378 nm в СВЛ ионов Tb^{3+} наблюдаются еще четыре полосы в коротковолновой области спектра с $\lambda_{\text{ex}} = 235.7, 260.2, 273.5$ и 284.3 nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) [3,4,23].

Важно отметить, что при возбуждении ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_3$)) наблюдается свечение ионов Eu^{3+} , это однозначно свидетельствует о переносе энергии от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} . Коротковолновые полосы, наблюдающиеся в СВЛ ионов Tb^{3+} , проявляются в виде слабых особенностей на полосе с переносом заряда в СВЛ ионов Eu^{3+} (рис. 6, спектр 5). Интенсивность резонансной полосы возбуждения свечения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) в ~ 40 раз слабее ППЗ, в то время как интенсивность полосы 378 nm в ~ 10 раз меньше интенсивности ППЗ.

Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ионов Eu^{3+} ватеритной модификации ортобората $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 593.3$ nm) приведен на рис. 6, спектр 6. В СВЛ наблюдается две широкие коротковолновые полосы с $\lambda_{\text{ex}} = 242$ и 285 nm и целый ряд узких полос в диапазоне длин волн 360–390 nm, самой интенсивной из которых является полоса 378 nm. Кроме того, в СВЛ $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ наблюдается резонансная полоса возбуждения свечения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm), а также полосы 467, 469 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$) и 489 nm. В спектре возбуждения наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов Tb^{3+} в об-

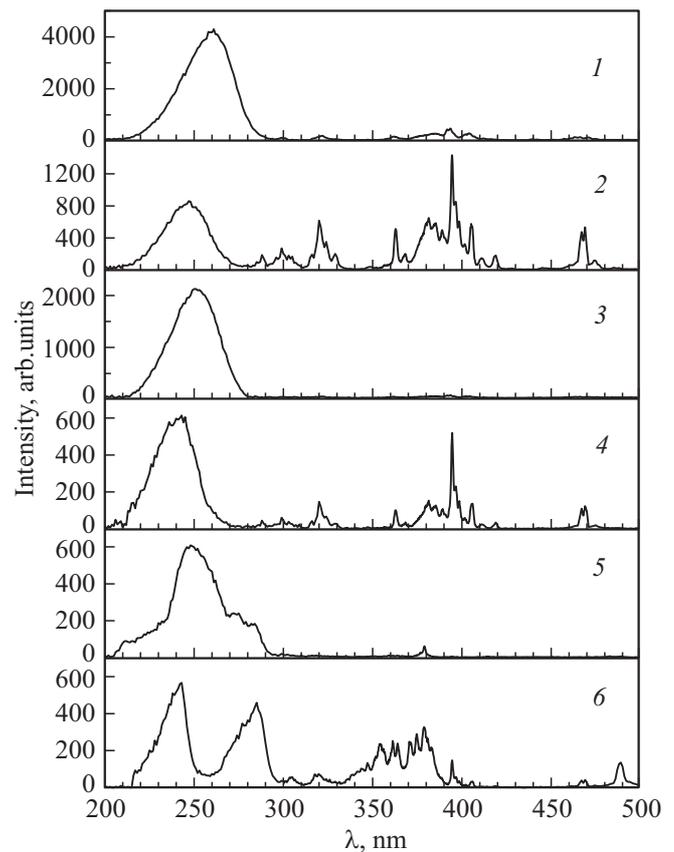


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов. 1 — $\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{VO}_3$; 2 — $\text{Lu}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{VO}_3$; 3 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$; 4 — $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$; 5 — $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$; 6 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$; (1, 3, 5 — $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ nm; 2, 4, 6 — $\lambda_{\text{max}} = 593.3$ nm).

разцах $\text{Lu}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$, имеющих структуру ватерита ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)), наблюдаются полосы 242 и 285 nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$), узкие полосы в области 360–390 nm, полосы 378 и 489 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$) [3,4,23]. Таким образом, также, как и в кальцитной модификации, в ватеритной структуре ортоборатов $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ свечение ионов Eu^{3+} наблюдается при возбуждении ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 242, 285, 378$ и 489 nm), что свидетельствует о переносе энергии от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} . Для кальцитной и ватеритной модификаций $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ интенсивность свечения ионов Eu^{3+} при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm в несколько раз выше, чем при резонансном возбуждении Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm). Поэтому для получения информации о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} , находящихся в объеме этих образцов, исследование спектров люминесценции ионов Eu^{3+} будет проводиться при $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm.

Следует отметить, что интенсивность полосы 242 nm (I_{242}) в СВЛ ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$ в 1.3 раза меньше интенсивности полосы 285 nm (I_{285}) [23]. В то же время, I_{242} в СВЛ ионов Eu^{3+} в образ-

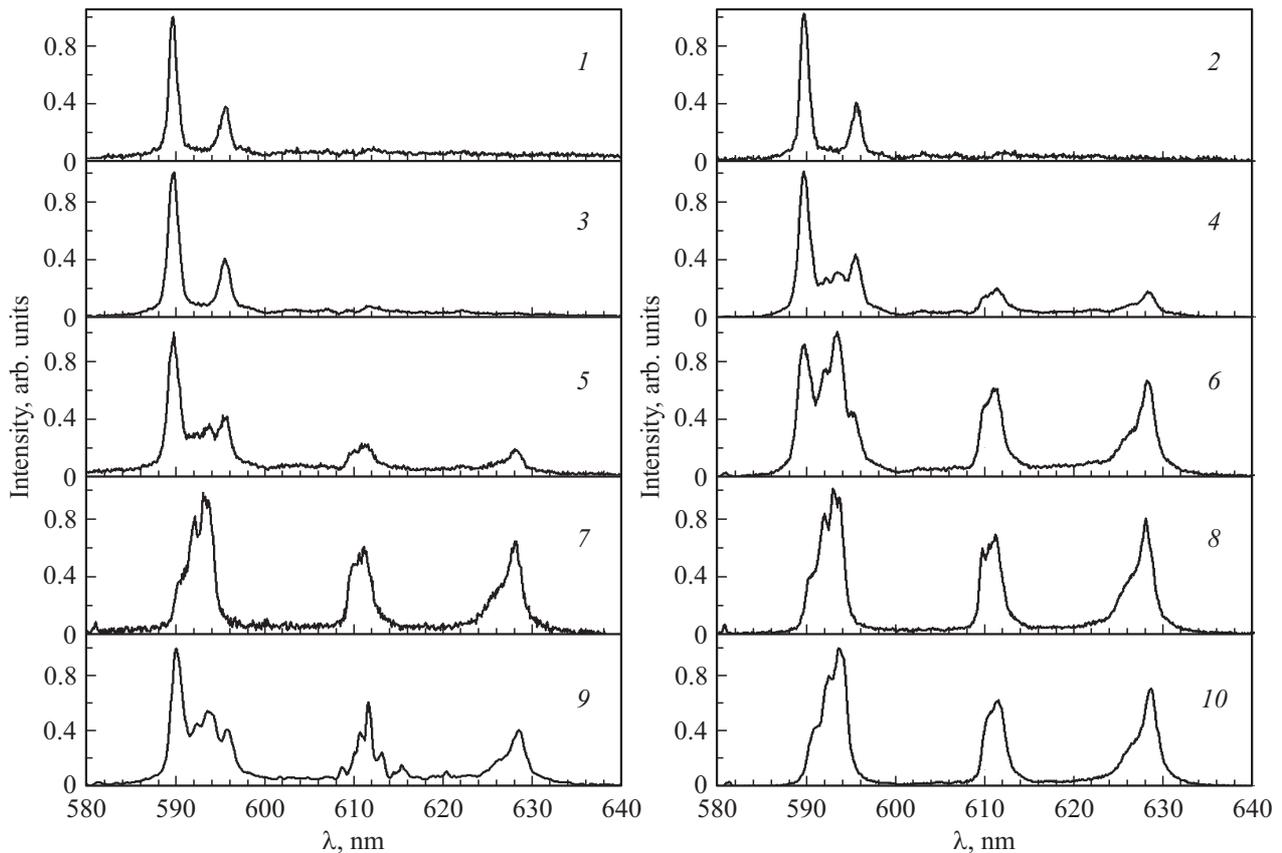


Рис. 7. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$. 1, 2 — $\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{BO}_3$; 3, 4 — $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$; 5, 6 — $\text{Lu}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{BO}_3$; 7, 8 — $\text{Lu}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BO}_3$; 9, 10 — $^*\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$; (1 — $\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm, 3 и 9 — $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm; 5 и 7 — $\lambda_{\text{ex}} = 245$ nm; 2, 4, 6, 8 и 10 — $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm). $^*\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$ — образец, подвергнутый прессованию перед отжигом.

цах $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в 1.24 раза больше I_{285} (рис. 6, спектр б). Усиление интенсивности полосы 242 nm в 1.6 раза в образцах $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ обусловлено, скорее всего тем, что в этих образцах на полосу 242 nm накладывается полоса с переносом заряда, находящаяся в том же интервале длин волн.

На основании исследований спектров возбуждения свечения ионов Eu^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ можно сделать следующий вывод. Информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое и объеме образца можно получить при возбуждении свечения ионов Eu^{3+} светом с $\lambda_{\text{ex}} = 250\text{--}240$ и 378 nm соответственно.

6.2. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Спектры люминесценции (СЛ) соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ ($x = 0.07, 0.09, 0.115, 0.15$ и 0.2) при возбуждении светом ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm), соответствующим резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} , и в максимуме полосы с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} \sim 260\text{--}245$ nm), представлены на рис. 7. Спектры люминесценции образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.07$, имеющих, согласно

данным рентгенофазового анализа структуру кальцита (табл. 1), идентичны. В этих образцах спектры люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm), и объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) совпадают (рис. 7, спектры 1 и 2). Они содержат полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm, характерные для кальцитной модификации LuBO_3 (Eu) [2,22,23]. В образцах $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$ спектр люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm) содержит полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm, характерные для кальцитной модификации $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ (рис. 7, спектр 3). В то же время, спектр люминесценции объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) содержит как полосы, характерные для кальцитной модификации, так и полосы, соответствующие ватеритной структуре этих микрокристаллов (рис. 7, спектр 4). В образцах $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$, содержащих 13.5% ватерита (табл. 1), количество мелких микрокристаллов размером $1\text{--}2$ μm , имеющих структуру ватерита, составляет всего $\sim 0.4\%$ (раздел 4.1, рис. 3, b). Поэтому значительная доля ватеритной фазы $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$ содержится в микрокристаллах размером $15\text{--}20$ μm . Возникновение в спектре люминесценции при резонансном возбуждении свечения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) полос, 588–596, 608–613 и 624–632 nm свидетельствует о том, что

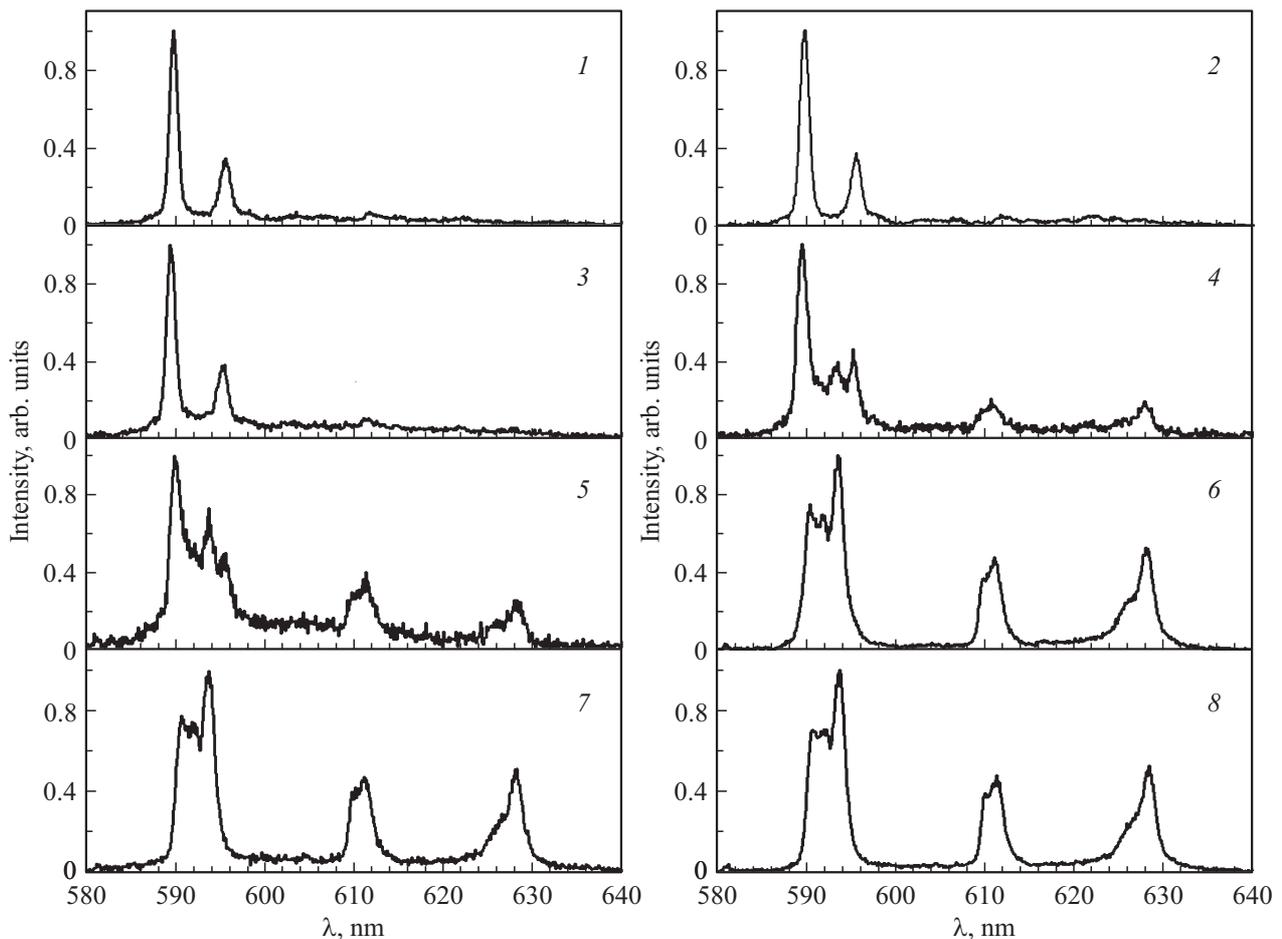


Рис. 8. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2 — $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3, 4 — $\text{Lu}_{0.885}\text{Tb}_{0.105}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5, 6 — $\text{Lu}_{0.84}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7, 8 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$: (1, 3 и 5 — $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm; 7 — $\lambda_{\text{ex}} = 245$ nm; 2, 4, 6 и 8 — $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm).

ватеритная модификация в этих образцах формируется в объеме крупных микрокристаллов размером $15\text{--}20\ \mu\text{m}$, в то время как их приповерхностный слой все еще имеет структуру кальцита. При дальнейшем увеличении концентрации европия фаза ватерита появляется и в приповерхностном слое микрокристаллов. В образцах $\text{Lu}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{BO}_3$ спектры люминесценции объема образца и приповерхностного слоя содержат полосы, характерные для фаз кальцита (589.8 и 595.7 nm) и ватерита ($588\text{--}596$, $608\text{--}613$ и $624\text{--}632$ nm) (рис. 7, спектры 5, 6). Эти образцы содержат 36% кальцита и 64% ватерита. Спектры люминесценции приповерхностного слоя и объема образца $\text{Lu}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BO}_3$ содержат только полосы, характерные для ватеритной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 7, спектры 7, 8). Эти образцы состоят из подавляющего большинства микрокристаллов размером $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Это свидетельствует о том, что микрокристаллы ($1\text{--}2\ \mu\text{m}$) ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ имеют структуру ватерита, также, как и микрокристаллы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ размером $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ [18].

Важно отметить, что вывод о том, что образование фазы ватерита происходит в объеме микрокристаллов,

имеющих структуру кальцита, подтверждается результатами исследования ортоборатов $^*\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$, подвергнутых прессованию перед отжигом. Средний размер микрокристаллов этих образцов составляет $8\text{--}15\ \mu\text{m}$, а количество мелких микрокристаллов ($1\text{--}2\ \mu\text{m}$) крайне мало (рис. 3, e). В спектре люминесценции объема этих образцов, содержащих 25% фазы кальцита и 75% фазы ватерита (табл. 1) (рис. 7, спектр 10), наблюдаются только полосы, характерные для фазы ватерита $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$. В то же время в спектре люминесценции приповерхностного слоя содержатся полосы кальцитной и ватеритной модификаций $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 7, спектр 9).

Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ представлены на рис. 8. В этих соединениях изменения спектров люминесценции при увеличении концентрации Tb^{3+} подобны тем, которые наблюдались в ортоборатах $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$. При $0 \leq x < 0.09$ образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ являются однофазными и имеют структуру кальцита (табл. 1). Спектры люминесценции этих образцов совпадают. В качестве примера на рис. 8, спектры 1 и 2, приведены СЛ приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm) и объема

($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$) образцов $\text{Lu}_{0.92}\text{Tb}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. Они содержат полосы 589.8 и 595.7 nm, характерные для кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$. Спектр люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$) образцов $\text{Lu}_{0.885}\text{Tb}_{0.105}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ также содержит полосы, соответствующие кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 8, спектр 3), в то же время, при возбуждении объема этих образцов ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$) наблюдаются как полосы, характерные для кальцитной, так и для ватеритной структур этих образцов (рис. 8, спектр 4). В образцах $\text{Lu}_{0.885}\text{Tb}_{0.105}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 21% ватерита (табл. 1), суммарный объем мелких микрокристаллов размером 1–2 μm , имеющих структуру ватерита, составляет всего $\sim 2\%$ (раздел 4.1, рис. 3, g). Поэтому основная доля ватеритной фазы $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{VO}_3$ содержится в микрокристаллах размером 15–20 μm . Появление в спектре люминесценции объема этих микрокристаллов ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$) полос, 588–596, 608–613 и 624–632 nm свидетельствует о том, что ватеритная модификация в крупных микрокристаллах размером 15–20 μm в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ формируется в их объеме. При дальнейшем увеличении концентрации Tb^{3+} фаза ватерита образуется и в приповерхностном слое микрокристаллов. В ортоборатах $\text{Lu}_{0.84}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 86% ватерита, в объеме образца наблюдаются только полосы, характерные для ватеритной модификации, в то время как спектр люминесценции приповерхностного слоя содержит полосы, характерные как для кальцитной, так и ватеритной структур этих образцов (рис. 8, спектры 5, 6). При концентрации ионов Tb^{3+} 20 at.% в спектре люминесценции объема и приповерхностного слоя наблюдаются полосы, характерные только для ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (рис. 8, спектры 7, 8).

6.3. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$

Как отмечалось в разделе 4.2, морфология ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ заметно отличается от морфологии соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. Образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ в исследованном диапазоне концентраций Y^{3+} состоят преимущественно из микрокристаллов размером 8–20 μm , а количество мелких микрокристаллов (1–2 μm) крайне мало. Наибольшее количество микрокристаллов размером 1–2 μm ($\sim 1\%$ от всего объема) наблюдается в образцах $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (рис. 4, b), в то же время, этот образец содержит 20% фазы ватерита (табл. 1), что свидетельствует о том, что основная доля фазы ватерита содержится в микрокристаллах размером 8–20 μm . Следует также отметить, что прессование таблеток перед отжигом при 970°C практически не влияет на морфологию $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, в этих образцах при $0.1 < x \leq 0.25$ наблюдаются микрокристаллы размером 8–20 μm ,

На рис. 9, спектры 1–8, представлены спектры люминесценции (СЛ) соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащие 10, 15, 20 и 25 at.% Y^{3+} , при возбуждении светом, соответствующим резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$), и в максимуме полосы с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} \sim 250\text{--}243 \text{ nm}$). СЛ образцов, имеющих согласно данным рентгенофазового анализа структуру кальцита, при $0 \leq x < 0.1$ (табл. 1) идентичны. В этих образцах спектры люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$), и объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) совпадают (рис. 9, спектры 1 и 2). Они содержат полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm, характерные для кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$. В образцах $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 80% кальцита и 20% ватерита (табл. 1), СЛ приповерхностного слоя содержит только полосы, характерные для кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 9, спектр 3). В то же время, в СЛ объема этих микрокристаллов наблюдаются как полосы, характерные для кальцитной, так и полосы, характерные для ватеритной модификации (588–596, 608–613 и 624–632 nm) этих соединений (рис. 9, спектр 4). Это свидетельствует о том, что фаза ватерита образуется вначале внутри крупных микрокристаллов (8–20 μm).

В спектрах люминесценции объема образцов $\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 10% кальцита и 90% ватерита, наблюдаются только полосы, характерные для ватеритной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 9, спектр 6). В то же время, СЛ приповерхностного слоя содержит как полосы, характерные для кальцитной модификации (589.8 и 595.7 nm), так и полосы, характерные для ватеритной модификации этих соединений (рис. 9, спектр 5). СЛ приповерхностного слоя и объема ортобората $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющего структуру ватерита (табл. 1), содержат только полосы, наблюдающиеся в ватеритной модификации этих образцов (рис. 9, спектры 7, 8).

На рис. 9, спектры 9–12, представлены спектры люминесценции образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, предварительно подвергнутых прессованию перед отжигом. В спектре люминесценции приповерхностного слоя образцов $^*\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 52% кальцита и 48% ватерита, наблюдаются только полосы кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ (589.8 и 595.7 nm) (рис. 9, спектр 9). В спектре люминесценции объема микрокристаллов $^*\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ наибольшую интенсивность имеют полосы, характерные для ватеритной модификации этих образцов, в то же время, эти спектры содержат слабые полосы кальцитной модификации этих ортоборатов (рис. 9, спектр 10). Спектры люминесценции объема и приповерхностного слоя микрокристаллов $^*\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержат только полосы, характерные для структуры ватерита этих соединений (рис. 9, спектры 11, 12). Согласно данным рентгенофазового анализа эти образцы содержат 4.5% фазы кальцита и 95.5% фазы ватерита (табл. 1).

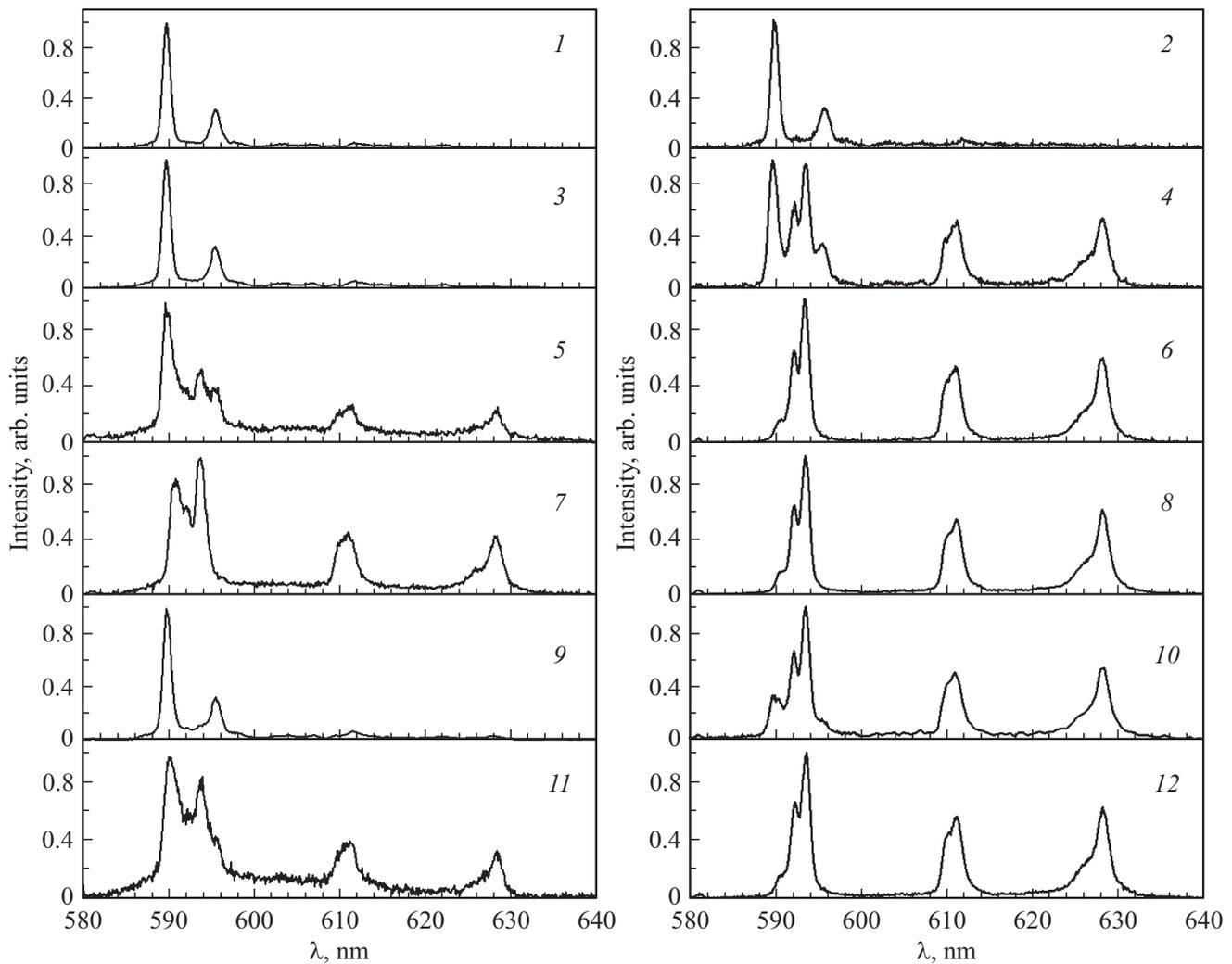


Рис. 9. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3, 4 — $\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5, 6 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7, 8 — $\text{Lu}_{0.74}\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9, 10 — $^*\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 11, 12 — $^*\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. (1, 3, 9 — $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$; 5, 7 и 11 — $\lambda_{\text{ex}} = 243 \text{ nm}$; 2, 4, 6, 8, 10, 12 — $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$). $^*\text{Lu}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $^*\text{Lu}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ — образцы, подвергнутые прессованию перед отжигом.

Таким образом, на основании исследования спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации Y^{3+} (при $x > 0.1$) фаза ватерита образуется вначале в объеме крупных микрокристаллов (8–20 μm).

Важно отметить, что исследование спектров люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света позволяет проследить за процессом формирования структурных модификаций в объеме и на поверхности микрокристаллов исследованных образцов при увеличении концентрации легирующих примесей.

Показано, что спектры люминесценции приповерхностного слоя и объема микрокристаллов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ (RE = Eu, Tb и Y), имеющих во всем объеме структуру кальцита либо ватерита, совпадают и содержат характерные для этих фаз полосы свечения: для фазы кальцита —

589.8 и 595.7 nm; для ватерита — 588–596, 608–613 и 624–632 nm.

Установлено, что в двухфазной области фаза ватерита образуется вначале в объеме крупных микрокристаллов размером 8–20 μm , которые имели структуру кальцита. При дальнейшем увеличении концентрации ионов RE фаза ватерита образуется также и на поверхности этих микрокристаллов.

В боратах LuBO_3 плотность фазы ватерита (7.42 г/см³) заметно больше плотности фазы кальцита (6.871 г/см³) [20], поэтому при образовании фазы ватерита в объеме крупных микрокристаллов, имевших структуру кальцита, не будут возникать механические напряжения, препятствующие этому процессу. Так как фаза ватерита имеет меньший объем, то при образовании в микрокристаллах кальцита фазы ватерита, в них образуются пустоты, скопление которых может

приводить к нарушению сплошности и образованию трещин, которые наблюдаются экспериментально (рис. 3, *e, m, n*; рис. 4, *c, d, e, f, g, h*).

Следует отметить, что при рентгенофазовом анализе мы получаем информацию о структуре образца, усредненную по его объему, поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения и максимальный размер исследованных микрокристаллов близки и составляют $\sim 10\text{--}15\ \mu\text{m}$. В то же время, как отмечалось, структуры на поверхности и в объеме образца могут существенно отличаться [14–16]. Поэтому использование оптически активных и структурно-чувствительных меток, которые дают возможность исследования структуры приповерхностного слоя и объема образца $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ в зависимости от концентрации RE^{3+} , позволяет получать более полную информацию об изменении структурного состояния исследуемых соединений.

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров поглощения, а также спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема синтезированных при 970°C микрокристаллов ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.20$, а также $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.25$.

Установлено однозначное соответствие между структурной модификацией и спектральными характеристиками фотолюминесценции и ИК-поглощения ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ и Y).

Исследование спектров люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света позволило получить информацию о структуре приповерхностного слоя и объема исследованных образцов.

Показано, что в ортоборатах $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ и Y) увеличение концентрации RE приводит к последовательному изменению структурного состояния и спектральных характеристик

- $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.07$,
- $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.09$ и
- $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$

являются однофазными и имеют структуру кальцита (пр. гр. $R\bar{3}c$). Соответствующие этой структуре спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое и объеме микрокристаллов этих образцов содержат полосы, характерные для кальцитной модификации ($\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и $595.7\ \text{nm}$).

- $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $x \geq 0.2$ и
- $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $x \geq 0.25$

имеют во всем объеме структуру ватерита (пр. гр. $C2/c$). Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое и объеме микрокристаллов этих образцов содержат полосы, характерные для ватеритной модификации — $588\text{--}596$, $608\text{--}613$ и $624\text{--}632\ \text{nm}$.

- $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ при $0.07 < x < 0.2$,
- $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0.09 < x < 0.2$ и
- $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0.1 < x < 0.25$

являются двухфазными. Они содержат фазы кальцита и ватерита. В спектрах люминесценции наблюдаются полосы, характерные для кальцитной и ватеритной модификаций этих образцов.

Ортобораты $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющие структуру ватерита, состоят преимущественно из микрокристаллов размером $8\text{--}20\ \mu\text{m}$, в то время как образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ со структурой ватерита состоят из микрокристаллов размером $1\text{--}2\ \mu\text{m}$.

Установлено, что в двухфазной области фаза ватерита образуется как в виде мелких ($1\text{--}2\ \mu\text{m}$) микрокристаллов, так и в объеме крупных микрокристаллов размером $8\text{--}20\ \mu\text{m}$, как и в соединении $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$.

Ортобораты $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ имеют высокую интенсивность свечения и могут быть использованы в качестве эффективных красных люминофоров для светодиодных источников света

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук за исследование морфологии образцов, а также их характеризацию методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. *Opt. Mater.* **20**, 1, 13 (2002).
- [2] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Qian, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 14, 4336 (2008).
- [3] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 6, 697 (2007).
- [4] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 12, 2672 (2008).
- [5] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Синицын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 1, 48 (2006)
- [6] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. *ФТТ* **55**, 2, 336 (2013).
- [7] А.А. Mazilkin, O.G. Rybchenko, T.N. Fursova, S.Z. Shmurak, V.V. Kedrov. *Mater. Characterization* **147**, 215 (2019).
- [8] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **58**, 3, 564 (2016).

- [9] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. ФТТ **59**, 6, 1150 (2017).
- [10] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. ФТТ **62**, 11, 1888 (2020).
- [11] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. ФТТ **62**, 12, 2110 (2020).
- [12] М.А. Ельяшевич. Спектроскопия редких земель. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [13] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). 195 с.
- [14] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмыт'ко, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 1458 (2006).
- [15] 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**, 1–3, 1128 (2008).
- [16] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын. ЖЭТФ **137**, 5, 867 (2010).
- [17] D. Hrrniak, E. Zych, L. Kerpinski, W. Strek. J. Phys. Chem. Solids **64**, 1, 11 (2003).
- [18] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е. Ю. Постнова. ФТТ **63**, 7, 933 (2021).
- [19] J. Hölsä. Inorg. Chim. Acta **139**, 1–2, 257 (1987).
- [20] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. Am. Miner. **46**, 1030 (1961).
- [21] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. J. Solid State Chem. **128**, 261 (1997).
- [22] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмыт'ко. ФТТ **57**, 1, 19 (2015).
- [23] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмыт'ко. ФТТ **57**, 8, 1558 (2015).
- [24] D. Santamaría-Pérez, O. Gomis, J. Angel Sans, H.M. Ortiz, A. Vegas, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, D. Martinez-Garcia, B. Garcia-Domene, L. André, J. Pereira, F. Javier Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, F. Piccinelli, M. Bettinelli, C. Popescu. J. Phys. Chem. C **118**, 4354 (2014).
- [25] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. Mater. Res. Bull. **94**, 31 (2017).
- [26] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. Solid State Sci. **67**, 76 (2017).
- [27] Zhi-Jun Zhang, Teng-Teng Jin, Meng-Meng Xu, Qing-Zhen Huang, Man-Rong Li, Jing-Tai Zhao. Inorg. Chem. **54**, 969 (2015).
- [28] А.Г. Рябухин. Изв. Челябинского науч. центра, вып. **4**, 33 (2000).
- [29] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. ФТТ **61**, 4, 747 (2019).
- [30] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. ФТТ **61**, 11, 2142 (2019).
- [31] С.Е. Weir, E.R. Lippincott. J. RES. Natl. Bur. Std. **65A**, 3, 173 (1961).
- [32] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. J. Non-Crystal. Solids **306**, 2, 110 (2002).
- [33] J.P. Laperches, P. Tarte. Spectrochim. Acta **22**, 7, 1201 (1966).
- [34] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R.J. Wiglusz. Dalton Trans., **41**, 5824 (2012).
- [35] Guohua Jia, Peter A. Tanner, Chang-Kui Duan, Jeanette Dexpert-Ghys. J. Phys. Chem. C **114**, 2769 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская