

09,04

## Спектральные характеристики и перенос энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в соединении $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$

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

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

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2021 г.

Принята к публикации 4 октября 2021 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{Lu}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Eu}_x\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0,91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ . Проведена оценка минимального „порогового“ расстояния между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , на котором не происходит переноса заряда между этими ионами, приводящего к гашению люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Показано, что в соединениях  $\text{Lu}_{0,91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  диапазон концентраций церия и европия 0.2–0.25 at.%, является оптимальным для получения максимальной интенсивности свечения этого соединения.

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

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51839.217

### 1. Введение

В последние годы проводятся активные исследования по созданию светодиодных источников „белого“ света. Наиболее распространенной схемой получения „белого“ света является пропорциональное смешивание синего, зеленого и красного свечения от трех люминофоров, свечение которых возбуждается одним ультрафиолетовым светодиодом (УФС). Использование трех различных материалов в качестве люминофоров усложняет технологическую цепочку производства светодиодных источников „белого“ света. Поэтому представляет интерес поиск люминофора, содержащего одновременно синий, зеленый и красный центры свечения и излучающего „белый“ свет при возбуждении УФС. Такими центрами свечения могут быть ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в соединениях боратов редкоземельных элементов. Борот лютеция  $\text{LuVO}_3$  имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит и кальцит [1–3]. В то же время, ортобораты  $\text{REVO}_3$  (где RE — Gd, Tb, Eu, Y) имеют только одну структурную модификацию — ватерит [2]. Ион лютеция в структурах кальцита и ватерита окружен шестью и восьмью атомами кислорода соответственно [3].

В спектре люминесценции (СЛ) кальцитной модификации бората лютеция, легированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , наблюдаются две широкие полосы в диапазоне длин волн 350–450 nm с максимумами при  $\lambda_{\text{max}} \sim 370$  и  $\sim 410$  nm. В СЛ ватеритных модификаций  $\text{REVO}_3(\text{Ce})$ , где RE — Lu, Tb, Gd, Y также наблюдаются широкие полосы (380–470 nm) с  $\lambda_{\text{max}} \sim 395$  и  $\sim 425$  nm. Свечение церия в кальцитной и ватеритной модификациях боратов редкоземельных ионов обусловлено разрешенными переходами  $5d \rightarrow 4f$  в  $\text{Ce}^{3+}$  центрах [4–7].

Спектр возбуждения люминесценции ионов церия в боратах редкоземельных элементов, соответствующий

разрешенным переходам  $4f \rightarrow 5d$  в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ , содержит широкую полосу 290–360 nm с максимумом при  $\lambda_{\text{ex}} \sim 340$  nm для кальцитной и полосу 310–390 nm с максимумом при  $\lambda_{\text{ex}} \sim 370$  nm для ватеритной модификаций.

Наибольшую интенсивность в спектре люминесценции боратов редкоземельных ионов, легированных  $\text{Tb}^{3+}$  —  $\text{REVO}_3(\text{Tb})$ , где RE — Lu, Eu, Tb, Gd, Y имеют узкие полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 541.8$  и 549.5 nm для кальцитной модификации и  $\lambda_{\text{max}} = 542.3$  nm для ватеритной модификации, соответствующие переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  [8–10].

В спектре люминесценции бората лютеция, легированного европием, имеющего структуру кальцита, наблюдаются две узкие полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 590$  и  $\sim 596$  nm (электронный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) [10–12]. Спектр люминесценции ватеритной модификации  $\text{REVO}_3(\text{Eu})$ , где RE — Lu, Y, Gd 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 [8, 11–12].

Таким образом, для боратов, легированных церием, характерно синее свечение. В боратах, содержащих тербий, наблюдается зеленое свечение. Для кальцитной и ватеритной модификаций боратов, легированных европием, характерно оранжевое и красное свечение соответственно. Поэтому при определенных концентрациях церия, тербия и европия в соединениях  $\text{RE}_{1-x-y-z}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{Eu}_z\text{VO}_3$ , где RE — Lu, Y, Gd при одновременном возбуждении ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  имеется принципиальная возможность получения излучения „белого“ света.

Как известно, дипольные переходы между состояниями свободных ионов  $\text{RE}^{3+}$ , принадлежащих одной, в нашем случае  $4f^n$ -конфигурации, запрещены по четности [13, 14]. Под действием кристаллического поля

этот запрет частично снимается, что открывает возможность осуществления переходов между состояниями  $4f^n$ -электронной конфигурации. Однако, интенсивность свечения, обусловленная этими переходами, остается крайне малой. Например, интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  в борате  $LuVO_3(Tb)$  при их резонансном возбуждении в полосе, соответствующей запрещенному электронному переходу  $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$  ( ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ ) более чем в 10 раз меньше, чем при возбуждении в коротковолновых полосах ( $\lambda_{ex} = 220\text{--}290 \text{ nm}$ ), соответствующих разрешенному переходу  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ .

Следует отметить, что при реализации процесса переноса энергии электронного возбуждения от одного центра (донора —  $D$ ) к другому (акцептору —  $A$ ) интенсивность свечения акцептора  $A$  может существенно возрасти [15,16]. Перенос энергии электронного возбуждения происходит не путем процесса эмиссии — адсорбции фотона, а в результате безызлучательного переноса энергии вследствие кулоновского взаимодействия между донором и акцептором (ферстеровский механизм переноса энергии). Для осуществления процесса переноса энергии необходимо выполнение двух условий: 1) спектр излучения донора ( $D$ ) должен находиться в спектральном диапазоне поглощения акцептора ( $A$ ); 2) расстояние между донором и акцептором должно быть не больше („порогового“) расстояния  $R$ . Следует заметить, что перенос энергии в разных соединениях осуществляется при расстояниях между донором и акцептором в диапазоне  $5\text{--}50 \text{ \AA}$  [16–21].

Перенос энергии электронного возбуждения исследовался для целого ряда соединений, легированных различными редкоземельными ионами. Например, в образцах  $LaPO_4(Ce, Tb)$  интенсивность свечения  $Tb^{3+}$  увеличивается в результате переноса энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  [16]. Перенос энергии от  $Gd^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  наблюдается в соединениях  $Gd_{1-x}Eu_xVO_3$  и  $Lu_{0.99-x}Gd_xEu_{0.01}VO_3$  [22,10].

В работах [23–25] исследован перенос энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  в ортоборатах лютеция, иттрия и гадолиния. Показано, что интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  в соединениях  $REVO_3(Ce, Tb)$ , где  $RE = Lu, Y, Gd$  при возбуждении светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{ex} \sim 340$  и  $\sim 370 \text{ nm}$  для кальцитной и ватеритной модификаций соответственно), многократно (более чем в  $\sim 40$  раз) превосходит интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  при их резонансном возбуждении ( $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$ ). Такое значительное увеличение интенсивности свечения ионов тербия связано с высокой эффективностью переноса энергии электронного возбуждения от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  ( $\eta$ ). Значение  $\eta$  можно определить, сравнивая интенсивности свечения ионов  $Ce^{3+}$  в исследуемых соединениях при отсутствии и наличии в них ионов  $Tb^{3+}$ . Значение  $\eta$  для  $LuVO_3(Ce, Tb)$ ,  $YVO_3(Ce, Tb)$  и  $GdVO_3(Ce, Tb)$  равно  $\sim 80\%$  [23–25]. Следует обратить внимание на то, что эффективность переноса энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  в соединении  $Ba_3Gd(PO_4)_3(Ce, Tb)$

$\eta \sim 79\%$  [26] близка к величинам  $\eta$  для легированных церием и тербием боратов лютеция, иттрия и гадолиния.

Максимальное („пороговое“) расстояние ( $R$ ), при котором может осуществляться процесс переноса возбуждения от церия к тербию, для боратов  $YVO_3(Ce, Tb)$  и  $LuVO_3(Ce, Tb)$  равно  $\sim 16$  и  $\sim 18 \text{ \AA}$  соответственно [23–25]. Следует отметить, что величина  $R$  для соединения  $Ba_3Gd(PO_4)_3(Ce, Tb)$  составляет  $\sim 16 \text{ \AA}$  [26]. Близкие значения „пороговых“ расстояний, на которых осуществляется перенос энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ , а также величин эффективности переноса энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ , для разных соединений свидетельствует о том, что процесс переноса энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  практически не зависит от матрицы, в которой находятся ионы церия и тербия.

Максимальная интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $I_{Tb}$ ) в боратах  $LuVO_3(Ce, Tb)$  и  $YVO_3(Ce, Tb)$  при возбуждении в полосе, соответствующей максимуму возбуждения свечения ионов  $Ce^{3+}$ , наблюдается при концентрациях  $0.5\text{--}1 \text{ ат.}\%$  ионов  $Ce^{3+}$  и  $\sim 10 \text{ ат.}\%$  ионов  $Tb^{3+}$  [24,25]. В соединениях  $LuVO_3(Ce, Tb)$  и  $YVO_3(Ce, Tb)$  интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  остается практически без изменения при концентрациях ионов  $Ce^{3+}$  в интервале  $0.25\text{--}1.0 \text{ ат.}\%$ . В то же время, в этих соединениях наблюдается сильная зависимость интенсивности свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $I_{Tb}$ ) от их концентрации:  $I_{Tb}$  уменьшается  $\sim$  в 2 раза относительно максимального значения при увеличении концентрации  $Tb^{3+}$  до  $\sim 20 \text{ ат.}\%$  [24,25].

Перенос энергии электронного возбуждения от ионов  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  наблюдался в ряде соединений: в молибдатах [27] и вольфраматах [28] редкоземельных элементов, в образцах  $Tb(OH)_3(Eu)$ ,  $SrTiO_3(Tb, Eu)$  [29,30] и ортоборатах  $MeVO_3(Tb, Eu)$ , где  $Me = Y, Gd, La, In$  [31,32]. Наиболее высокая эффективность переноса энергии ( $\eta$ ) от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  наблюдалась в образцах  $Tb(OH)_3:Eu^{3+}$ . При увеличении концентрации ионов  $Eu^{3+}$  от  $0.03$  до  $3 \text{ mol.}\%$  величина  $\eta$  повышается в этих образцах от  $67$  до  $99\%$  [29].

Таким образом, в соединениях  $REVO_3(Ce, Tb, Eu)$ , где  $RE = Lu, Gd, Y$  при возбуждении только в одной полосе — полосе поглощения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{ex} \sim 340$  и  $\sim 370 \text{ nm}$  для кальцитной и ватеритной модификаций соответственно) может осуществляться последовательный перенос энергии электронного возбуждения от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  и от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  ( $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ). При этом должно наблюдаться свечение всех легирующих добавок: синего свечения ионов  $Ce^{3+}$ , а также, имеющего высокую цветовую чистоту, зеленого свечения ионов  $Tb^{3+}$  и оранжевого или красного свечения ионов  $Eu^{3+}$ . Можно ожидать, что высокая эффективность переноса энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  и от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  позволит получить значительное усиление интенсивности свечения европия, аналогично описанному выше усилению интенсивности свечения ионов тербия в результате переноса энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . Однако этот, казалось бы оптимальный для усиления интенсивности оранжевого

или красного свечения, а также для получения „белого“ света, набор легирующих оптически активных центров свечения имеет очень существенный недостаток. Как отмечалось еще в пионерских работах [33,34], в целом ряде соединений, в том числе и в боратах, легированных церием и европием, происходит перенос заряда от  $Ce^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  (metal-metal charge transfer (ММСТ)) по схеме  $Ce^{3+} + Eu^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + Eu^{2+}$ . Этот процесс приводит к гашению люминесценции этих активаторов [33,34].

Как показано в работе [35], ослабление процесса ММСТ — перезарядки  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  — происходит при значительном увеличении концентрации ионов  $Tb^{3+}$  до 50–60 mol.%. При этом ионы  $Tb^{3+}$  играют роль буфера, уменьшающего взаимодействие ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ . Значительное увеличение концентрации  $Tb^{3+}$  позволило наблюдать свечение одновременно трех активаторов в результате переноса энергии по схеме  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  в целом ряде соединений, легированных одновременно ионами  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ :  $Na_2Y_2B_2O_7$  [36],  $YSiO_5$  [37],  $YVO_3$ ,  $GdVO_3$  и  $LuVO_3$  [35,38,39]. Следует отметить, что до сих пор остается непонятной необходимость такого высокого содержания именно ионов  $Tb^{3+}$  для уменьшения процесса ММСТ между  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  [39].

При таких высоких концентрациях ионов  $Tb^{3+}$  (50–60 mol.%) в боратах редкоземельных элементов, легированных  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , происходит значительное уменьшение интенсивности свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $I_{Tb}$ ) [24,25,31]. Например, в соединении  $Lu_{0.99-y}Ce_{0.01}Tb_yVO_3$  при концентрации ионов  $Tb^{3+}$  50 mol.% интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  уменьшается примерно в 3 раза относительно максимума, который наблюдается при концентрации  $Tb^{3+} \sim 9$  mol.% [24,38]. Кроме того, в работах [10,12] установлено, что твердый раствор, состоящий из ортобората  $LuVO_3$ , имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и ортоборатов  $REVO_3$  ( $RE = Eu, Gd, Tb, Y$  и  $Dy$ ), имеющих одну структурную модификацию (ватерит), при концентрациях редкоземельных ионов, замещающих лютетий, больших 15–20 at.%. кристаллизуется только в структуре ватерита. Поэтому при концентрациях тербия  $\sim 50\%$  соединение  $Lu_{0.5-x-z}Ce_xTb_{0.5}Eu_zVO_3$  имеет только одну структурную модификацию — ватерит, для которой характерно, как отмечалось, только красное свечение ионов  $Eu^{3+}$  [8,10–12]. В то же время, для расширения возможностей образования цветовых оттенков излучения, например, для получения разных оттенков „белого“ света, необходимо присутствие также характерного для кальцитной модификации оранжевого свечения ионов  $Eu^{3+}$  [8,10–12].

В настоящей работе предложен другой способ ослабления процесса ММСТ — перезарядки ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в ортоборатах, содержащих  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , в основе которого лежит уменьшение до оптимальных значений концентраций ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ . Следует отметить, что при уменьшении концентрации церия и

тербия возможно уменьшение интенсивностей свечения этих активаторов. Однако интенсивность свечения ионов  $Ce^{3+}$ , например, в соединении  $CaAlBO_4(Ce)$  остается практически постоянной в диапазоне концентраций церия 0.05–0.2 mol.% [40]. Кроме того, в образцах  $Lu_{0.85-x}Ce_xTb_{0.15}VO_3$ , как уже отмечалось, интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  при возбуждении в полосе поглощения ионов  $Ce^{3+}$  практически не зависит от концентрации  $Ce^{3+}$  в диапазоне 0.25–1.0 at.%. [24]. Это важное обстоятельство дает возможность, используя малые концентрации ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , при которых ослаблен процесс ММСТ, получать высокие интегральные интенсивности свечения ортоборатов  $Lu_{1-x-y-z}Ce_xTb_yEu_zVO_3$ .

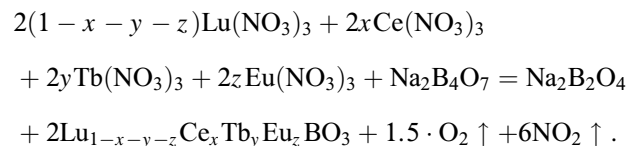
В настоящей работе исследуется изменение интенсивности свечения ионов  $Ce^{3+}$  в образцах  $Lu_{1-x}Ce_xVO_3$  и  $Lu_{1-2x}Ce_xEu_xVO_3$  при  $0.0005 \leq x \leq 0.01$  (в зависимости от наличия и отсутствия ионов  $Eu^{3+}$ ). Определены оптимальные концентрации ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , при которых интенсивность свечения ионов  $Ce^{3+}$  максимальна в этих образцах. Показано, что при оптимальных концентрациях ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  осуществляется эффективный перенос энергии по схеме  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ .

Предложенный в настоящей работе способ ослабления процесса перезарядки ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , не зависящий от концентрации ионов  $Tb^{3+}$  позволяет, изменяя концентрацию  $Tb^{3+}$ , получать образцы  $Lu_{1-2x-y}Ce_xTb_yEu_xVO_3$  в фазе кальцита или ватерита.

## 2. Методики эксперимента

### 2.1. Синтез образцов

Исследуемые в настоящей работе поликристаллические образцы бората лютетия состава  $Lu_{1-x-y-z}Ce_xTb_yEu_zVO_3$  были синтезированы по реакции взаимодействия оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората натрия при температуре 970°C. В качестве исходных реагентов использовались водные растворы азотнокислых солей редкоземельных элементов и кристаллическая бура, взятые в стехиометрических соотношениях



Исходные компоненты совмещались с добавлением воды и тщательно перетирались в агатовой ступке, после чего водные суспензии высушивались при слабом нагревании. Полученный порошок отжигался при температуре 500°C в течение одного часа, тщательно перетирался и прессовался в таблетки при давлении 300 МПа. Далее таблетки подвергались высокотемпературному отжигу при 970°C в течение 2 h. Для выделения поликристаллов

ортобората лютеция полученные продукты обрабатывались соляной кислотой с концентрацией 6 wt.% в течение 15 min, затем фильтровались, промывались водой, спиртом и высушивались при 120°C в течение 1 h.

## 2.2. Методы исследований

Рентгенодифракционные исследования образцов проводились с использованием дифрактометра Siemens D-500 (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Диапазон углов  $2\theta$  от 10 до 140°. Фазовый анализ образцов и расчет параметров решеток проводили с использованием программ Match и PowderCell 2.4.

ИК-спектры поглощения образцов измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне 400–5000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{cm}^{-1}$ . Для измерений образцы ортоборатов 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 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. Монохроматор МДР-4 использовался для изучения спектров возбуждения люминесценции образцов, монохроматор МДР-6 применялся для изучения спектров люминесценции.

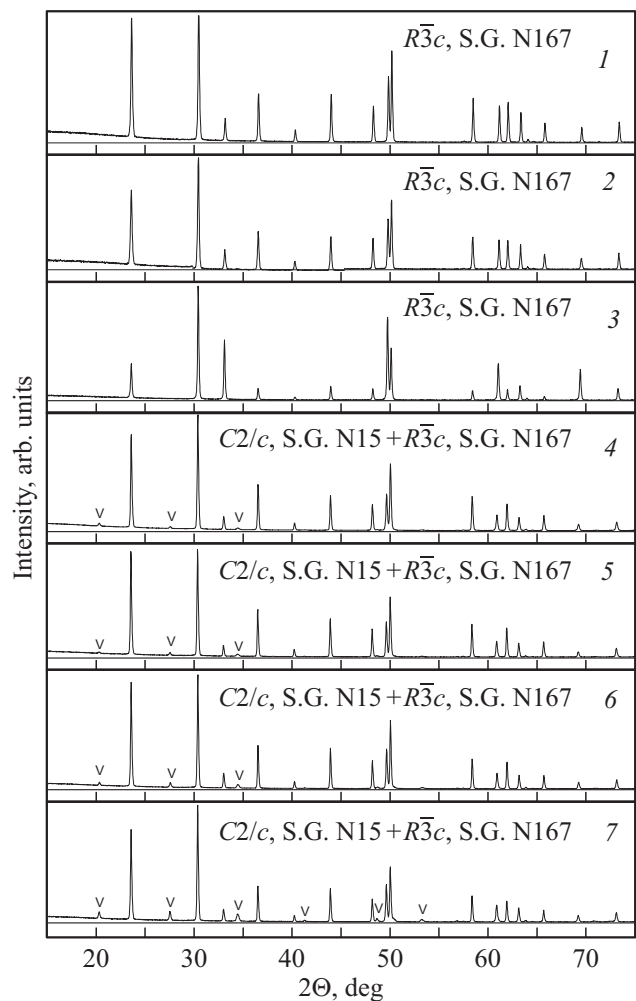
Спектральные и структурные характеристики, а также морфология образцов исследовались при комнатной температуре.

## 3. Рентгеноструктурные исследования

Синтезированные при 970°C ортобораты  $\text{Lu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{1-z}\text{Eu}_z\text{VO}_3$ , а также  $\text{Lu}_{1-x-z}\text{Ce}_x\text{Eu}_z\text{VO}_3$  при  $x, z \leq 0.01$  являются

**Таблица 1.** Зависимости содержания фаз кальцита и ватерита от концентрации  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в ортоборатах  $\text{Lu}_{1-x-y-z}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{Eu}_z\text{VO}_3$

Ce, at.%	Tb, at.%	Eu, at.%	Кальцит, %	Ватерит, %
0.2	0	0	100	0
0	9	0	95	5
0.2	0	0.2	100	0
0.12	9	0	100	0
0.25	9	0	96.5	3.5
0.2	9	0.2	98	2
0.25	9	0.25	90.5	9.5
0.5	9	0.5	100	0

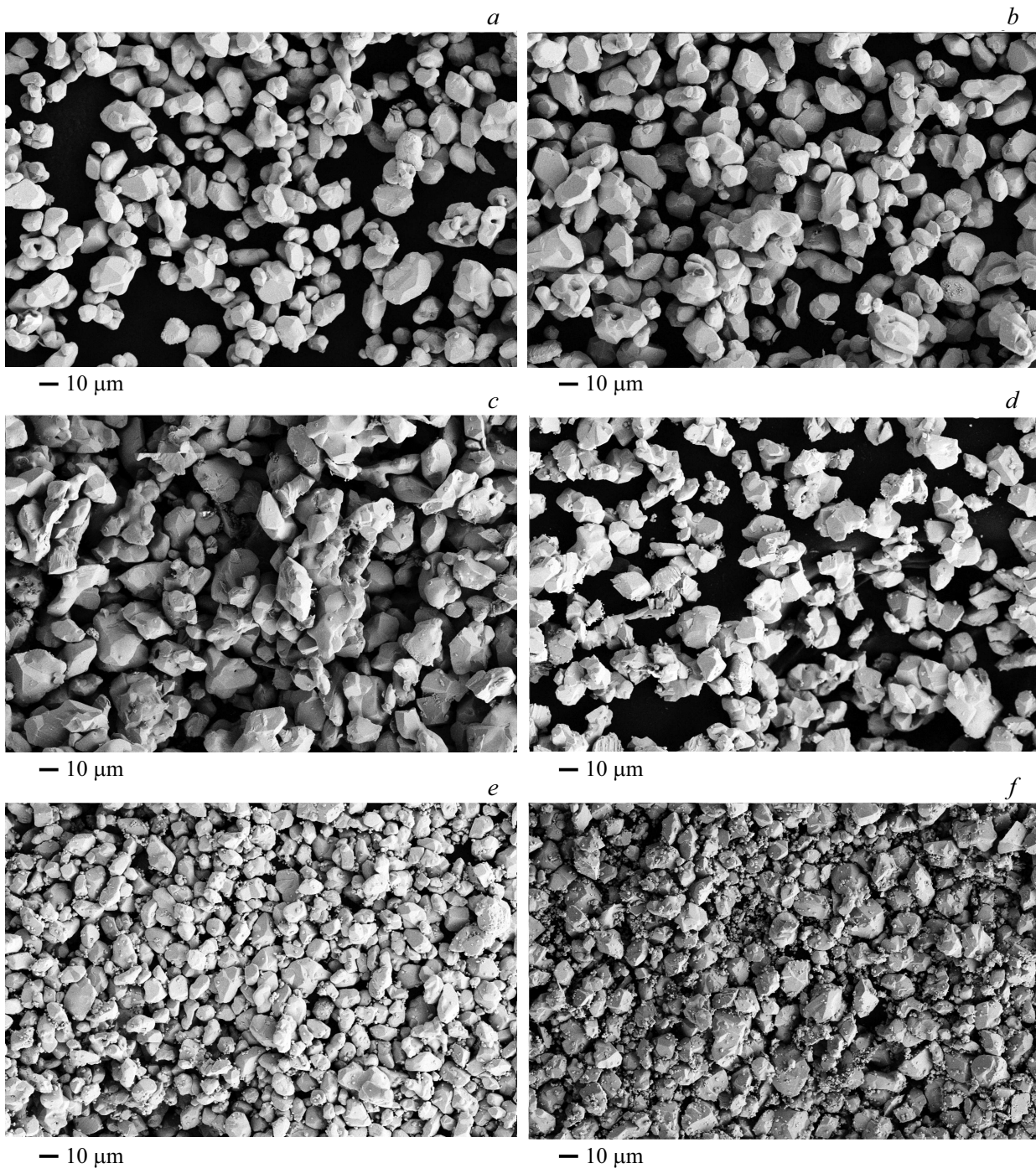


**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов. 1 —  $\text{Lu}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{VO}_3$ ; 2 —  $\text{Lu}_{0.996}\text{Ce}_{0.002}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$ ; 3 —  $\text{Lu}_{0.9}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.005}\text{VO}_3$ ; 4 —  $\text{Lu}_{0.906}\text{Ce}_{0.002}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$ ; 5 —  $\text{Lu}_{0.9075}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ ; 6 —  $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ ; 7 —  $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0025}\text{VO}_3$ .

однофазными и имеют структуру кальцита  $R\bar{3}c$ , пр. гр. № 167 [12,23]. В качестве примера на рис. 1, (спектры 1 и 2) приведены дифрактограммы образцов  $\text{Lu}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.996}\text{Ce}_{0.002}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$ . По данным рентгенофазового анализа образец  $\text{Lu}_{0.9}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.005}\text{VO}_3$  также является однофазным и имеет структуру кальцита (рис. 1, спектр 3). Образцы  $\text{Lu}_{0.906}\text{Ce}_{0.002}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$ ,  $\text{Lu}_{0.9075}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ ,  $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0025}\text{VO}_3$  (рис. 1, спектры 4–7) двухфазные — кроме фазы кальцита они содержат небольшое количество фазы ватерита  $C2/c$  (пр. гр. № 15 [41]) — 2, 3.5, 5 и 9.5%, соответственно (табл. 1). Линии, соответствующие фазе ватерита помечены на рис. 1 символом „v“.

## 4. Морфология образцов

Как видно из рис. 2, *a, b, c*, размер микрокристаллов ортоборатов  $\text{Lu}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{VO}_3$ ,  $\text{Lu}_{0.996}\text{Ce}_{0.002}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$



**Рис. 2.** Морфология ортоборатов. *a* —  $Lu_{0.998}Ce_{0.002}BO_3$ ; *b* —  $Lu_{0.996}Ce_{0.002}Eu_{0.002}BO_3$ ; *c* —  $Lu_{0.9}Ce_{0.005}Tb_{0.09}Eu_{0.005}BO_3$ ; *d* —  $Lu_{0.906}Ce_{0.002}Tb_{0.09}Eu_{0.002}BO_3$ ; *e* —  $Lu_{0.91}Tb_{0.09}BO_3$ ; *f* —  $Lu_{0.905}Ce_{0.0025}Tb_{0.09}Eu_{0.0025}BO_3$ .

и  $Lu_{0.9}Ce_{0.005}Tb_{0.09}Eu_{0.005}BO_3$  составляет  $\sim 10\text{--}20\ \mu\text{m}$ . Эти образцы, согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 1), имеют структуру кальцита. В других исследуемых в настоящей работе ортоборатах, имеющих преимущественно структуру кальцита, но содержащих небольшое количество вадерита, наряду с микрокристаллами, имеющими размер  $\sim 10\text{--}20\ \mu\text{m}$ , наблюдается небольшое количество мелких микрокристаллов, размер которых составляет  $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ . В качестве при-

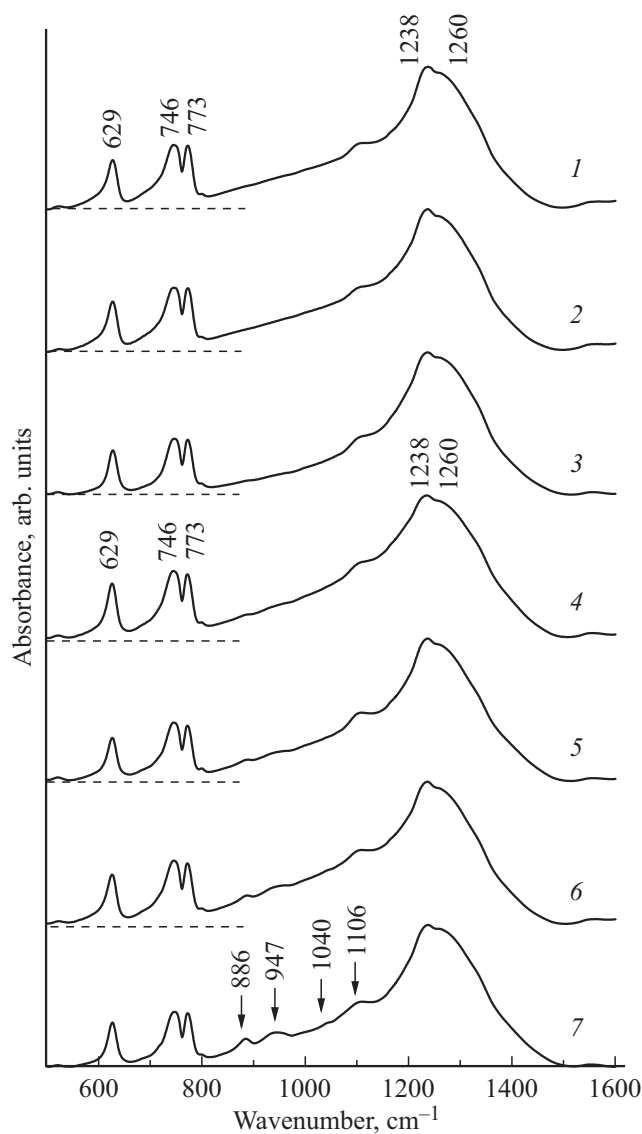
мера на рис. 2, *d, e, f* представлена морфология микрокристаллов соединений  $Lu_{0.906}Ce_{0.002}Tb_{0.09}Eu_{0.002}BO_3$ ,  $Lu_{0.91}Tb_{0.09}BO_3$  и  $Lu_{0.905}Ce_{0.0025}Tb_{0.09}Eu_{0.0025}BO_3$ , которые содержат 2, 5 и 9.5% фазы вадерита, соответственно (табл. 1).

Исследование методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии массива мелких микрокристаллов в ортоборатах  $Lu_{0.91}Gd_{0.08}Eu_{0.01}BO_3$  показало, что микрокристаллы размером  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$  имеют структуру вате-

рита [42]. Можно предположить, что и в соединениях, морфология которых представлена на рис. 2, *d, e, f*, микрорекристаллы размером 1–2  $\mu\text{m}$  также имеют структуру ватерита.

## 5. Результаты ИК-спектроскопии

ИК-спектры ортобората  $\text{LuVO}_3$ , который имеет две кристаллические модификации — кальцит и ватерит, исследовались в ряде работ [10,43]. Существенное различие ИК-спектров в области колебаний связей В–О вследствие различного координационного числа (к.ч.) для атомов бора (к.ч.=3 и 4 для фазы кальцита и



**Рис. 3.** ИК-спектры ортоборатов. 1 —  $\text{Lu}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{VO}_3$ ; 2 —  $\text{Lu}_{0.996}\text{Ce}_{0.002}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$ ; 3 —  $\text{Lu}_{0.90}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.005}\text{VO}_3$ ; 4 —  $\text{Lu}_{0.906}\text{Ce}_{0.002}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$ ; 5 —  $\text{Lu}_{0.9075}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ ; 6 —  $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ ; 7 —  $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0025}\text{VO}_3$ . Для спектров 1–6 нулевые значения осей ординат показаны пунктиром.

ватерита соответственно) позволяет использовать метод ИК-спектроскопии для идентификации кристаллической структуры  $\text{LuVO}_3$ .

На рис. 3 представлены ИК-спектры соединений различных составов на основе ортобората лютетия  $\text{LuVO}_3$ , легированного редкоземельными элементами Ce, Tb, Eu.

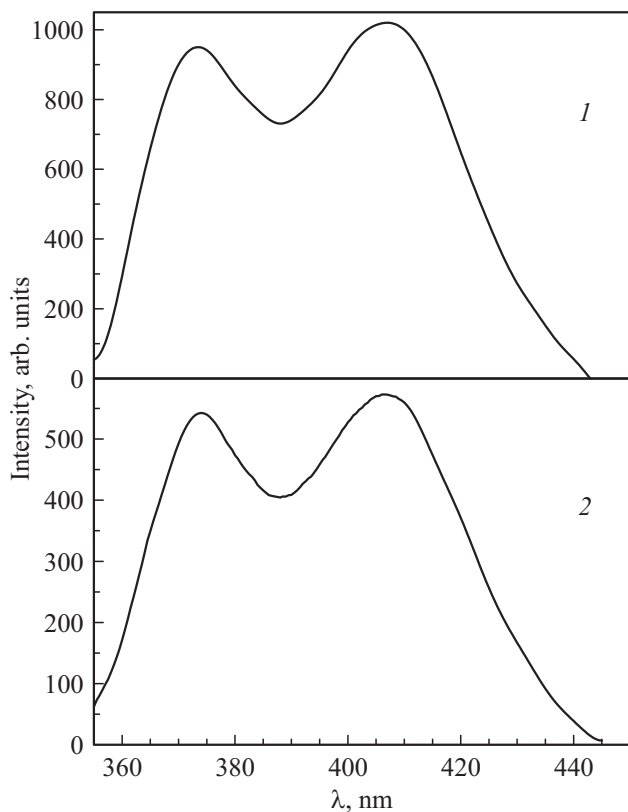
В спектрах образцов  $\text{Lu}_{0.998}\text{Ce}_{0.002}\text{VO}_3$ ,  $\text{Lu}_{0.996}\text{Ce}_{0.002}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.90}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.005}\text{VO}_3$  (рис. 3, спектры 1, 2, 3) наблюдаются интенсивные полосы 629, 746, 773 и 1238 с плечом 1260  $\text{cm}^{-1}$ , характерные, соответственно, для деформационных и валентных колебаний связей В–О в структуре кальцита [42–44]. По данным рентгенофазового анализа эти образцы имеют структуру кальцита и являются однофазными. В ИК-спектрах образцов  $\text{Lu}_{0.906}\text{Ce}_{0.002}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$ ,  $\text{Lu}_{0.9075}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ ,  $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$  и  $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0025}\text{VO}_3$  (рис. 3, спектры 4–7) наряду с интенсивными полосами, соответствующими фазе кальцита, наблюдаются слабые полосы вблизи 886, 947, 1040 и 1106  $\text{cm}^{-1}$ , обозначенные стрелками (рис. 3, спектр 7). Аналогичные полосы наблюдались в ИК-спектрах двухфазных образцов  $\text{LuVO}_3$ , легированных редкоземельными ионами RE = Eu, Tb, Gd, Dy. Они появлялись в образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$  при  $0 < x \leq 0.15$  [10]. Спектральное положение слабых полос соответствует валентным колебаниям связей В–О в структуре ватерита [43,44,8,10]. Их интенсивность растет с увеличением количества фазы ватерита в образцах (рис. 3, спектры 4–7). Эти образцы, согласно данным рентгенофазового анализа, содержат небольшое количество фазы ватерита — 2, 3.5, 5, 9.5% соответственно (табл. 1). Следует отметить, что в спектрах образцов со структурой кальцита (рис. 3, спектры 1, 2, 3) присутствует полоса поглощения  $\sim 1100 \text{cm}^{-1}$ , которая не является характерной для фазы кальцита. На основании анализа ЯМР-спектров образцов  $\text{LuVO}_3$ , проведенного в работе [44], можно предположить, что появление этой полосы в спектрах образцов (рис. 3, спектры 1, 2, 3) связано с присутствием в фазе кальцита  $\text{VO}_4$  групп.

## 6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции $\text{LuVO}_3(\text{Ce, Tb, Eu})$

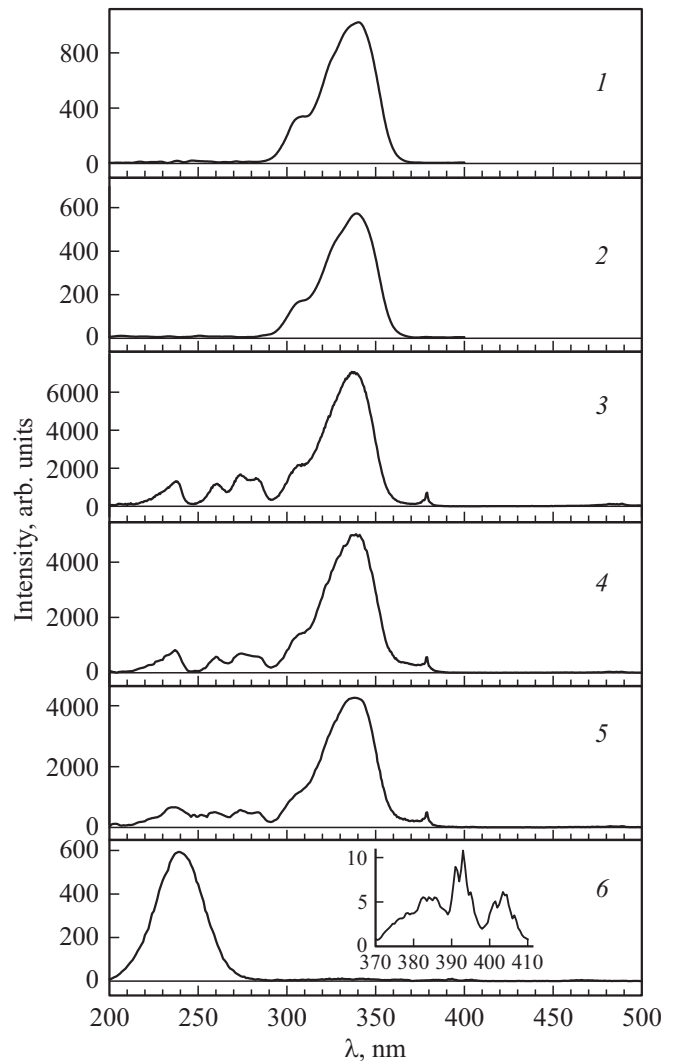
### 6.1. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции $\text{LuVO}_3(\text{Ce, Eu})$

Спектры люминесценции (СЛ) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в ортоборатах лютетия, легированных только церием и одновременно церием и европием, совпадают в интервале концентраций ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$

0.05–1.0 ат.%. В качестве примера на рис. 4 и 5 приведены СЛ и СВЛ ионов  $Ce^{3+}$  в образцах  $Lu_{0.9975}Ce_{0.0025}BO_3$  и  $Lu_{0.995}Ce_{0.0025}Eu_{0.0025}BO_3$ . Спектры люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  содержат две широкие полосы с максимумами при  $\lambda_{max} \sim 370$  и  $\sim 407$  nm, совпадающие со спектрами люминесценции ионов  $Ce^{3+}$ , находящихся в кальцитной модификации  $LuBO_3(Ce)$ . СЛ ионов  $Ce^{3+}$  обусловлены разрешенными электронными переходами  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$  и  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$  в ионах  $Ce^{3+}$  [4,23]. В спектрах возбуждения люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в боратах лютетия, легированных только  $Ce^{3+}$  и одновременно  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , наблюдается широкая полоса с максимумом при  $\lambda_{ex} \sim 340$  nm и плечом при  $\sim 307$  nm (рис. 5, спектры 1 и 2). Эти спектры совпадают со СВЛ кальцитной модификации бората лютетия, легированного церием, и соответствуют разрешенным переходам  $4f \rightarrow 5d^1$  в ионах  $Ce^{3+}$  [4,23]. Интенсивности свечения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 407$  nm) при возбуждении светом, соответствующим максимуму полосы возбуждения  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{ex} \sim 340$  nm), в образцах бората лютетия, легированных только  $Ce^{3+}$  ( $I_{Ce}$ ) и одновременно  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  —  $I_{Ce}(Eu)$ , при концентрациях  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в интервале 0.05–1.0 ат.% приведены в табл. 2 и на рис. 6. При увеличении концентрации ионов  $Ce^{3+}$  от 0.05 до 0.25 ат.% интенсивность свечения  $I_{Ce}$  в образцах  $LuBO_3(Ce)$  увеличивается в  $\sim 2.5$  раза и достигает



**Рис. 4.** Спектры люминесценции образцов. 1 —  $Lu_{0.9975}Ce_{0.0025}BO_3$ ; 2 —  $Lu_{0.995}Ce_{0.0025}Eu_{0.0025}BO_3$ . Возбуждение светом с  $\lambda_{ex} = 340$  nm.



**Рис. 5.** Спектры возбуждения люминесценции образцов. 1 —  $Lu_{0.9975}Ce_{0.0025}BO_3$ ; 2 —  $Lu_{0.995}Ce_{0.0025}Eu_{0.0025}BO_3$ ; 3 —  $Lu_{0.9088}Ce_{0.0012}Tb_{0.09}BO_3$ ; 4 —  $Lu_{0.906}Ce_{0.002}Tb_{0.09}Eu_{0.002}BO_3$ ; 5 —  $Lu_{0.906}Ce_{0.002}Tb_{0.09}Eu_{0.002}BO_3$ ; 6 —  $Lu_{0.996}Ce_{0.002}Eu_{0.002}BO_3$ ; 1, 2 —  $\lambda_{max} = 407$  nm; 3, 4 —  $\lambda_{max} = 541.8$  nm; 5, 6 —  $\lambda_{max} = 589.8$  nm.

максимального значения при  $\sim 0.5$  ат.%, а затем начинает уменьшаться. Быстрое падение  $I_{Ce}$  происходит при концентрациях  $Ce^{3+} > 1.0$  ат.%. В области концентраций  $Ce^{3+}$  0.2–1.0 ат.% интенсивность свечения в образцах  $LuBO_3(Ce)$  изменяется незначительно (табл. 2, рис. 6, кривая 1).

При одновременном легировании  $LuBO_3$  ионами  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  (в равных атомных долях) интенсивность свечения ионов церия  $I_{Ce}(Eu)$  вначале увеличивается при повышении их концентраций и достигает максимума при концентрациях  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+} \sim 0.2$  ат.%, а затем начинает уменьшаться (табл. 2, рис. 6, кривая 2). Интенсивности свечения ионов  $Ce^{3+}$  в образцах  $LuBO_3$ , легированных только  $Ce^{3+}$ , и одновременно  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  при концентрациях активаторов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  0.05 ат.%,

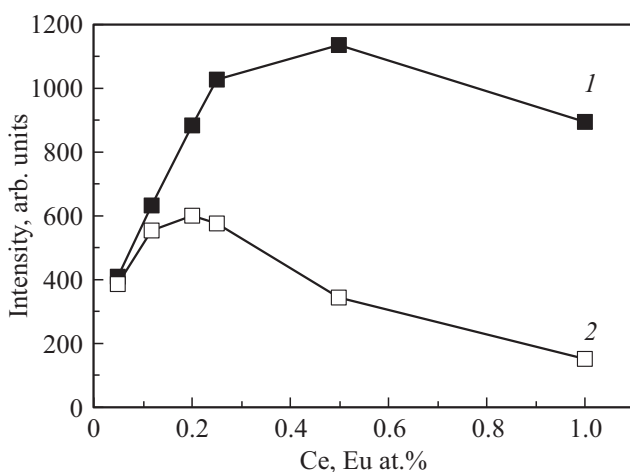
**Таблица 2.** Зависимости интенсивности свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$ ) при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{ex}} \sim 340 \text{ nm}$  от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в соединениях  $\text{Lu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_3$  ( $I_{\text{Ce}}$ ) и  $\text{Lu}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $I_{\text{Ce}}(\text{Eu})$ )

Ce, at.%	0.05	0.05	0.12	0.12	0.2	0.2	0.25	0.25	0.5	0.5	1.0	1.0
Eu, at.%	0	0.05	0	0.12	0	0.2	0	0.25	0	0.5	0	1.0
$I_{\text{Ce}}, I_{\text{Ce}}(\text{Eu}), \text{arb. units.}$	399	383	633	550	878	595	1020	573	1130	339	892	149

Примечание.  $I_{\text{Ce}}$  — интенсивность свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при отсутствии ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .  $I_{\text{Ce}}(\text{Eu})$  — интенсивность свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при наличии ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

практически совпадают. При повышении концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  различия между  $I_{\text{Ce}}$  и  $I_{\text{Ce}}(\text{Eu})$  увеличиваются, и при концентрациях ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  1 at.% интенсивность свечения  $\text{Ce}^{3+}$  ( $I_{\text{Ce}}$ ) в  $\sim 6$  раз выше, чем  $I_{\text{Ce}}(\text{Eu})$  (табл. 2, рис. 6). Совпадение интенсивностей свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в борате лютетия, легированном только церием ( $I_{\text{Ce}}$ ), и одновременно  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  ( $I_{\text{Ce}}(\text{Eu})$ ) свидетельствует о том, что при концентрациях  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  0.05 at.% переноса заряда от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  (metal–metal charge transfer (ММСТ)) по схеме  $\text{Ce}^{3+} + \text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Eu}^{2+}$  [33,34], не происходит. Это, скорее всего, обусловлено тем, что при концентрациях 0.05 at.% ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  удалены друг от друга на расстояние больше „порогового“ ( $R_{\text{CT}}$ ), при котором переноса заряда от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  не происходит.

Ионные радиусы активаторов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (1.081 и 0.987 Å) больше ионного радиуса  $\text{Lu}^{3+}$  (0.867 Å) [45], поэтому ионы активаторов, замещающие ионы  $\text{Lu}^{3+}$ , создают в микрокристалле  $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Eu})$  одноподобные расталкивающие напряжения, и располагаются в образце случайным образом на максимально возможном удалении друг от друга. Если концентрация одного из активаторов, например  $\text{Eu}^{3+}$ , больше концентрации  $\text{Ce}^{3+}$ , то при случайном расположении активаторов между соседними ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , расстояние между которыми



**Рис. 6.** Зависимости интенсивностей свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_3$  ( $I_{\text{Ce}}$ ) и  $\text{Lu}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $I_{\text{Ce}}(\text{Eu})$ ) от концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . 1.  $I_{\text{Ce}}$ ; 2.  $I_{\text{Ce}}(\text{Eu})$ .

$R_{\text{Eu}}$  меньше, чем между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  ( $R_{\text{Ce}}$ ), будет находиться ион  $\text{Ce}^{3+}$ . Расстояние между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в этом случае будет равно половине минимального расстояния между одноподобными ионами. Поэтому для уменьшения влияния процесса переноса заряда между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  на интенсивность свечения этих ионов, целесообразно осуществлять легирование бората лютетия одинаковым количеством ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

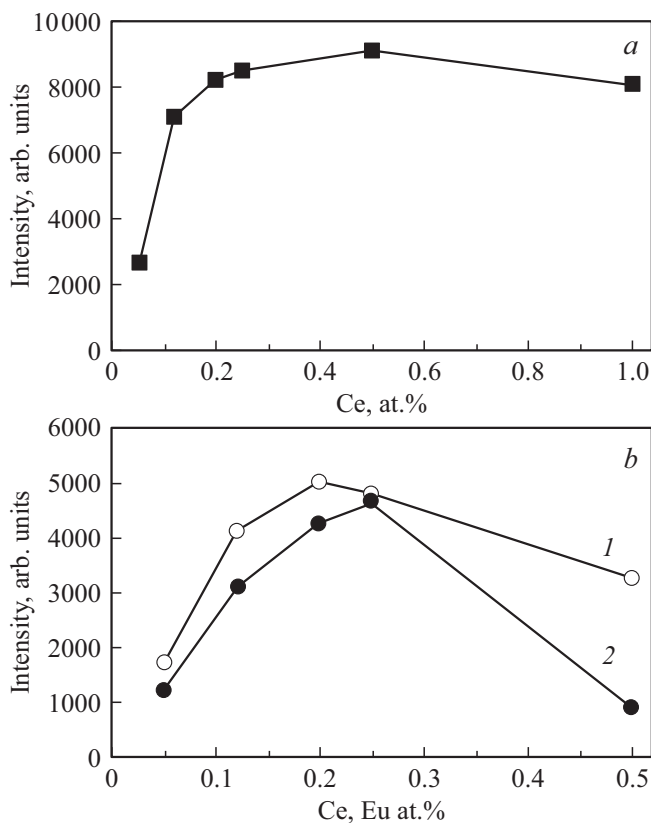
Как отмечалось, при концентрациях ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  0.05 at.% переноса заряда между этими ионами не происходит. На основании этого порогового значения концентраций активаторов с учетом того, что параметры элементарной ячейки кальцитной модификации бората лютетия равны  $a = 4.9153 \text{ Å}$ ,  $c = 16.212 \text{ Å}$  (PDF 72-1053), а элементарная ячейка содержит шесть атомов Lu [46], из простых расчетов следует, что в соединении  $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Eu})$  „пороговое“ расстояние между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  равно  $R_{\text{CT}} \sim 26 \text{ Å}$ .

## 6.2. Зависимость спектральных характеристик $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$ от концентрации легирующих добавок

Как показано в работах [24,38], максимальная интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в ортоборатах  $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb})$  наблюдается при концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  9–10 at.%, поэтому в настоящей работе исследование спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции соединений  $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu})$  проводилось преимущественно при концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  9 at.%. Концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  изменялась от 0.025 до 1 at.%.

В спектре люминесценции образцов  $\text{Lu}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ , при  $0.0005 \leq x \leq 0.01$  наибольшую интенсивность имеют две полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 541.8$  и  $549.5 \text{ nm}$  ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), характерные для кальцитной модификации бората лютетия, легированного ионами  $\text{Tb}^{3+}$  [8–10]. Спектры возбуждения люминесценции этих полос для образцов  $\text{Lu}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$  в исследуемом диапазоне концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  подобны. На рис. 5, спектр 3, в качестве примера, приведен СВЛ ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 541.8 \text{ nm}$ ) в ортоборате  $\text{Lu}_{0.9088}\text{Ce}_{0.0012}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ . В СВЛ этого соединения наблюдаются четыре коротковолновые полосы  $\lambda_{\text{ex}} \sim 237, 260, 273$  и  $284 \text{ nm}$  в диапазоне длин волн  $\lambda_{\text{ex}} = 220\text{--}290 \text{ nm}$  (переход  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ ) и узкая





**Рис. 7.** Зависимости интенсивностей свечения ортоборатов  $Lu_{0.91-x}Ce_xTb_{0.09}VO_3$  и  $Lu_{0.91-2x}Ce_xTb_{0.09}Eu_xVO_3$  от концентрации активаторов. *a* — Изменение интенсивности свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 541.8$  nm) от концентрации ионов  $Ce^{3+}$  в образцах  $Lu_{0.91-x}Ce_xTb_{0.09}VO_3$ . *b* — Изменение интенсивностей свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 541.8$  nm) (кривая 1) и ионов  $Eu^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 589.8$  nm) (кривая 2) от концентрации ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в образцах  $Lu_{0.91-2x}Ce_xTb_{0.09}Eu_xVO_3$ ;  $\lambda_{ex} = 340$  nm.

резонансная полоса  $\lambda_{ex} = 378$  nm ( ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ ), которые совпадают с положениями полос в СВЛ ионов  $Tb^{3+}$  в кальцитной модификации  $LuVO_3(Tb)$  [8–10]. Однако, наибольшую интенсивность имеет полоса  $\lambda_{ex} \sim 340$  nm, совпадающая с полосой возбуждения ионов  $Ce^{3+}$  (рис. 5, спектр 1). Таким образом, свечение ионов  $Tb^{3+}$  в соединении  $LuVO_3(Ce, Tb)$  возникает при возбуждении ионов  $Ce^{3+}$ , что однозначно свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . Как видно из табл. 3 и рис. 7, *a*, интенсивность

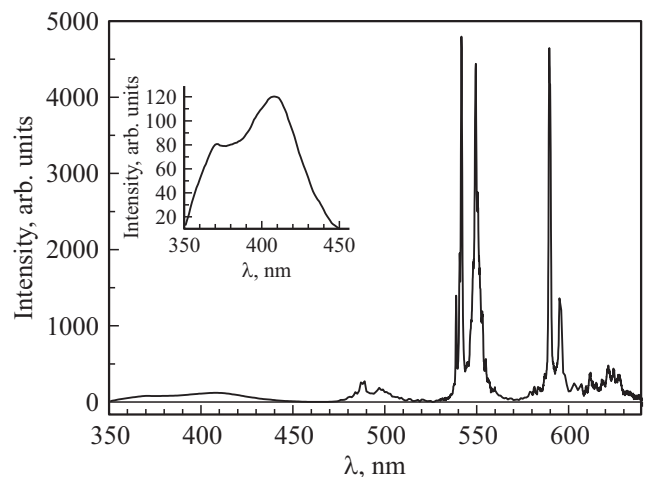
**Таблица 3.** Зависимости интенсивностей свечения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 407$  nm) ( $I_{Ce}$ ) и  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 541.8$  nm) ( $I_{Tb}$ ) от концентрации  $Ce^{3+}$  в соединении  $Lu_{0.91-x}Ce_xTb_{0.09}VO_3$  при возбуждении светом с  $\lambda_{ex} \sim 340$  nm

Ce, at.%	0.05	0.12	0.2	0.25	0.5	1.0
$I_{Ce}$ , отн.ед	98	133	176	214	226	180
$I_{Tb}$ , отн.ед	2627	7066	8204	8487	9087	8063

свечения ионов  $Tb^{3+}$  в образце  $Lu_{0.91-x}Ce_xTb_{0.09}VO_3$  достигает максимума при  $x = 0.005$  и изменяется незначительно при концентрациях  $Ce^{3+}$  0.12–1 at.%. При концентрациях  $Ce^{3+}$  больших 1 at.% и меньших 0.12 at.%, интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  резко уменьшается.

Таким образом, на основании исследований, представленных в разделах 6.1 и 6.2, можно сделать следующие выводы. Оптимальная концентрация ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , при которой наблюдается наибольшая интенсивность свечения ионов  $Ce^{3+}$  в соединениях  $Lu_{1-2x}Ce_xEu_xVO_3$ , составляет 0.12–0.25 at.%. В то же время, в образцах  $Lu_{0.91-x}Ce_xTb_{0.09}VO_3$  максимальная интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  наблюдается при концентрации  $Ce^{3+}$  0.5 at.% и незначительно уменьшается при концентрации  $Ce^{3+}$  0.12–0.5 at.%. Поэтому можно предположить, что в образцах  $Lu_{0.91-2x}Ce_xTb_{0.09}Eu_xVO_3$  оптимальная концентрация ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  находится также в интервале 0.12–0.5 at.%.

Спектры люминесценции (СЛ) ортоборатов  $Lu_{0.91-2x}Ce_xTb_{0.09}Eu_xVO_3$  при  $0.12 \leq x \leq 0.5$  при возбуждении в полосе возбуждения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 340$  nm) содержат полосы, характерные для свечения ионов  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , замещающих ионы  $Lu^{3+}$  в кальцитной модификации  $LuVO_3$ . В качестве примера на рис. 8 приведен спектр люминесценции ортобората  $Lu_{0.905}Ce_{0.0025}Tb_{0.09}Eu_{0.0025}VO_3$  при  $\lambda_{ex} = 340$  nm. Он содержит широкие полосы с  $\lambda_{max} \sim 370$  и  $\sim 407$  nm ( $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ), соответствующие свечению  $Ce^{3+}$ , полосы 488; 497 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ) и 541.8; 549.5 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), обусловленные свечением  $Tb^{3+}$ , а также полосы с  $\lambda_{max} = 589.8$  и 595.7 nm, характерные для свечения ионов  $Eu^{3+}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ). Таким образом, возникновение свечения ионов  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в соединении  $Lu_{0.91-2x}Ce_xTb_{0.09}Eu_xVO_3$  при возбуждении в полосе поглощения ионов  $Ce^{3+}$  свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения вначале от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ , а затем от ионов  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  по схеме  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ .



**Рис. 8.** Спектр люминесценции ортобората  $Lu_{0.905}Ce_{0.0025}Tb_{0.09}Eu_{0.0025}VO_3$ ,  $\lambda_{ex} = 340$  nm.

**Таблица 4.** Зависимости интенсивности свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $I_{\text{Ce}}$ ),  $\text{Tb}^{3+}$  ( $I_{\text{Tb}}$ ) и  $\text{Eu}^{3+}$  ( $I_{\text{Eu}}$ ) в соединении  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  от концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$

Ce, at. %	0.05	0.12	0.2	0.25	0.5
Eu, at. %	0.05	0.12	0.2	0.25	0.5
$I_{\text{Ce}}(\lambda = 407 \text{ nm})$ , arb. units.	92	115	125	120	102
$I_{\text{Tb}}(\lambda = 541.8 \text{ nm})$ , arb. units.	1718	4093	5009	4796	3254
$I_{\text{Eu}}(\lambda = 589.8 \text{ nm})$ , arb. units.	1199	3081	4261	4646	889

Интенсивности основных полос свечения соединений  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  приведены в табл. 4. Как видно из таблицы, увеличение концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к росту интенсивностей свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ( $I_{\text{Tb}}$ ) ( $\lambda_{\text{max}} = 541.8 \text{ nm}$ ) и  $\text{Eu}^{3+}$  ( $I_{\text{Eu}}$ ) ( $\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$ ). Максимальная интенсивность свечения  $\text{Tb}^{3+}$   $I_{\text{Tb}} = 5009 \text{ arb. units.}$  наблюдается при концентрациях  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  0.2 at.%, а наибольшая интенсивность свечения  $\text{Eu}^{3+}$   $I_{\text{Eu}} = 4646 \text{ arb. units.}$  — при концентрациях  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  0.25 at.%. При дальнейшем увеличении концентраций церия и европия интенсивности свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  уменьшаются, при этом интенсивность свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  изменяется незначительно. Наличие в некоторых соединениях  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  небольшого количества фазы ватерита приводит к возникновению в спектрах люминесценции этих образцов слабых полос в диапазоне длин волн 600–635 nm, соответствующих свечению ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , находящихся в ватеритной модификации бората лютетия. Таким образом, в спектре люминесценции ортоборатов  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при  $0.0005 < x < 0.005$  наблюдается синее, зеленое и оранжево-красное свечение, соотношение между интенсивностями которых изменяется при изменении концентраций ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

Следует отметить, что интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{ex}} \sim 340 \text{ nm}$  в образцах  $\text{Lu}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ , содержащих 0.5, 0.25, 0.2, и 0.12 at. %  $\text{Ce}^{3+}$ , составляет 9087, 8487, 8204 и 7066 arb. units. соответственно (табл. 3, рис. 7, а). Суммарная интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в образцах  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , содержащих 0.5, 0.25, 0.2, и 0.12 at. %  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , составляет 4143, 9442, 9270 и 7174, соответственно (табл. 4). Таким образом, суммарная интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в образцах, содержащих 0.25, 0.2, и 0.12 at. %  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , оказалась даже несколько выше, чем интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в соединениях  $\text{Lu}_{0.91-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ , в которых не происходит переноса заряда от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ . Такая высокая интенсивность свечения ионов тербия и европия в ортоборатах  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  связана с высокой эффективностью переноса энергии электронного возбуждения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  и от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ .

Следует отметить, что для составов  $\text{Y}_{0.493}\text{Ce}_{0.002}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.005}\text{VO}_3$  [35],  $\text{Y}_{1.48}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{SiO}_5$  [37],  $\text{Gd}_{0.68}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}$  [38] наблюдалось значительное усиление красного свечения при возбуждении в полосе поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 365 \text{ nm}$ ).

Значительное усиление оранжевого свечения в соединениях  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $0.0005 < x < 0.005$ ) относительно соединений  $\text{Lu}_{1-2x}\text{Ce}_x\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при возбуждении светом в полосе поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ) наблюдается и в настоящей работе.

Спектр возбуждения основной полосы свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (589.8 nm) в соединении  $\text{Lu}_{0.996}\text{Ce}_{0.002}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$  представлен на рис. 5 спектр 6. Как видно из этого рисунка интенсивность свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении в резонансной полосе  $I_{\text{Eu}}$  ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 394 \text{ nm}$  ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ )) очень мала  $\sim 10 \text{ arb. units.}$  В то же время интенсивность свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в соединении  $\text{Lu}_{0.906}\text{Ce}_{0.002}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$  при возбуждении в полосе возбуждения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 340 \text{ nm}$ ) составляет 4261 arb. units., что более чем в  $\sim 100$  раз превосходит интенсивность свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при резонансном возбуждении. Подобный процесс наблюдался, как отмечалось во введении, в соединениях  $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb})$  [23–25]. Интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при возбуждении этих образцов светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 340 \text{ nm}$ ) более чем в  $\sim 40$  раз превосходила интенсивность свечения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при их резонансном возбуждении ( $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$ ). Такое значительное увеличение интенсивности свечения тербия обусловлено высокой эффективностью переноса энергии электронного возбуждения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$ , которая составляет  $\sim 80\%$ . Аналогичная причина, вероятно, лежит в основе многократного увеличения интенсивности свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении в полосе, соответствующей максимуму возбуждения свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , по сравнению с интенсивностью резонансного возбуждения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Проведено определение координат цветности СИЕ ( $x$ ,  $y$ ) (на цветовой диаграмме МКО 1931 г.) для ортоборатов, имеющих наибольшую интенсивность свечения при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{ex}} \sim 360 \text{ nm}$ :

$\text{Lu}_{0.90}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.005}\text{VO}_3$  —  $x = 0.3373$ ,  $y = 0.5418$ ,  
 $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.0025}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0025}\text{VO}_3$  —  $x = 0.4706$ ,  $y = 0.4865$ ,  
 $\text{Lu}_{0.906}\text{Ce}_{0.002}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.002}\text{VO}_3$  —  $x = 0.3459$ ,  $y = 0.5204$ ,  
 $\text{Lu}_{0.9076}\text{Ce}_{0.0012}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0012}\text{VO}_3$  —  $x = 0.4306$ ,  $y = 0.5177$ .

## 7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{Lu}_{0.91-2x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при  $0.0005 < x < 0.005$ . Показано, что в соединениях

$Lu_{1-2x}Ce_xEu_xVO_3$  при  $x \leq 0.0005$  переноса заряда от  $Ce^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  (metal–metal charge transfer (ММСТ)) по схеме  $Ce^{3+} + Eu^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + Eu^{2+}$ , который приводит к гашению люминесценции  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , не происходит. Проведена оценка „порогового“ расстояния между ионами  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  ( $R_{СТ}$ ), больше которого переноса заряда между этими ионами не происходит ( $R_{СТ} \sim 26 \text{ \AA}$ ).

Предложен способ ослабления процесса ММСТ в ортоборатах, содержащих  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , в основе которого лежит уменьшение до оптимальных значений концентраций ионов  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ .

Установлено, что в соединениях  $Lu_{1-2x}Ce_xEu_xVO_3$  интенсивность свечения ионов  $Ce^{3+}$  максимальна при  $x = 0.002-0.0025$ . В соединениях  $Lu_{0.91-x}Ce_xTb_{0.09}VO_3$  максимальная интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{max} = 541.8 \text{ nm}$ ) ( $I_{Tb} = 9087 \text{ arb. units.}$ ) наблюдается при  $x = 0.005$ . В то же время, в диапазоне  $0.002 \leq x \leq 0.005$   $I_{Tb}$  уменьшается всего лишь на  $\sim 10\%$  (табл. 3).

Показано, что в соединениях  $Lu_{0.91-2x}Ce_xTb_{0.09}Eu_xVO_3$  максимальная интенсивность свечения ионов  $Tb^{3+}$  ( $I_{Tb} = 5009 \text{ arb. units.}$ ) наблюдается при концентрациях  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  0.2 at.%, а максимальная интенсивность свечения ионов  $Eu^{3+}$  ( $I_{Eu} = 4646 \text{ arb. units.}$ ) — при концентрациях  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  0.25 at.%. Диапазон концентраций церия и европия 0.2–0.25 at.%, является оптимальным для получения максимальной интенсивности свечения ионов  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ .

Учитывая высокую интенсивность свечения, радиационную и химическую стойкость боратов, их высокую теплопроводность, соединение  $Lu_{0.91-2x}Ce_xTb_{0.09}Eu_xVO_3$  при  $0.002 \leq x \leq 0.005$  можно рассматривать в качестве эффективного люминофора для светодиодов.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП ИФТТ РАН за исследование морфологии образцов и их характеризацию методом ИК-спектроскопии, В.Н. Личмановой и А.А. Белобрагину за определение координат цветности.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Hälsä. Inorg. Chim. Acta **139**, 1–2, 257 (1987).
- [2] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. Am. Miner. **46**, 9–10, 1030 (1961).
- [3] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. J. Solid State Chem. **128**, 2, 261 (1997).
- [4] M.J. Weber, S.E. Derenso, C. Dujardin. Proc. of SCINT-95/ Eds P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. Delft, The Netherlands (1996). 325 p.
- [5] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenso, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. **537**, 1–2, 144 (2005).
- [6] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Mearishvily, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. Rad. Measurements **45**, 3–6, 307 (2010).
- [7] Б.И. Заднепровский, В.В. Сосновцев, Д.Г. Перминов, А.А. Меотишвили, Г.И. Воронова. Письма в ЖТФ **35**, 17, 64 (2009).
- [8] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. Opt. Mater. **29**, 6, 697 (2007)
- [9] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. J. Solid State Chem. **181**, 12, 2672 (2008).
- [10] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 8, 1558 (2015).
- [11] J. Yang, C. Li, X. Zhang, Z. Quan, C. Zhang, H. Li, J. Lin. Chem. Eur. J. **14**, 14, 4336 (2008).
- [12] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 1, 19 (2015).
- [13] М.А. Ельяшевич. Спектроскопия редких земель. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [14] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). 195 с.
- [15] E. Nakazawa, S. Shianoya. J. Chem. Phys. **47**, 3211 (1967).
- [16] G. Blasse, V.C. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1994). 233 p.
- [17] V. Di Bartolo, G. Armagan, M. Buoncristiani. Opt. Mater. **4**, 1, 11 (1994).
- [18] M. Inokuti, F. Yirayama. J. Chem. Phys. **43**, 6, 1978 (1965).
- [19] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978). 383 с.
- [20] И.А. Бондарь, А.И. Бурштейн, А.В. Крутиков, Л.М. Мезенцева, В.В. Осико, В.П. Сақун, В.А. Смирнов, И.А. Щербачков. ЖЭТФ **81**, 96 (1981).
- [21] С.К. Секацкий, В.С. Летохов. Письма в ЖЭТФ **63**, 5, 311 (1996).
- [22] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R.J. Wiglus. Dalton Trans. **41**, 19, 5824 (2012).
- [23] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. ФТТ, **58**, 3, 564 (2016).
- [24] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. ФТТ **59**, 6, 1150 (2017).
- [25] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. ФТТ **61**, 1, 123 (2019).
- [26] Y. Jin, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, G. Ju, Z. Yang. Physica B **436**, 105 (2014).
- [27] Z.J. Hang, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao. Mater. Sci. Eng. B **145**, 1–3, 34 (2007).
- [28] W.W. Holloway, M. Kestigian, R. Newman. Phys. Rev. Lett. **11**, 10, 458 (1963).
- [29] J. Yang, G. Li, C. Peng, C. Li, C. Zhang, Y. Fan, Z. Xu, Z. Cheng, J. Lin. J. Solid State Chem. **183**, 2, 451 (2010).
- [30] G. Garsia-Rosales, F. Mersier-Bion, R. Drot, G. Lagarde, J. Rogues, E. Simoni. J. Lumin. **132**, 5, 1299 (2012).
- [31] X. Zhang, Z. Zhao, X. Zhang, A. Marathe, D.B. Cordes, B. Weeks, J. Chaudhuri. J. Mater. Chem. C **1**, 43, 7202 (2013).

- [32] J. Thakur, D. P. Dutta, H. Bagla, A.K. Tyagi. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 2, 696 (2012).
- [33] G. Blasse, A. Bril. *J. Chem. Phys.* **47**, 6, 1920 (1967).
- [34] G. Blasse. *Phys. Status Solidi A* **75**, 1, K41 (1983).
- [35] A.A. Setlur. *Electrochem. Solid-State Lett.* **15**, 6, J25 (2012).
- [36] D. Wen, J. Shi. *Dalton Trans.* **42**, 47, 16621 (2013).
- [37] X. Zhang, L. Zhou, Q. Pang, J. Shi, M. Gong. *J. Phys. Chem. C* **118**, 14, 7591 (2014).
- [38] X. Zhang, L. Zhou, Q. Pang, M. Gong. *Opt. Mater.*, **36**, 7, 1112 (2014).
- [39] X. Zhang, X. Fu, J. Song, M.-L. Gong. *Mater. Res. Bull.* **80**, 177 (2016).
- [40] W.-R. Liu, Y.-C. Chiu, C.-Y. Tung, Y.-T. Yeh, S.-M. Jang, T.-M. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, 9, J252 (2008).
- [41] Zhi-Jun Zhang, Teng-Teng Jin, Meng-Meng Xu, Qing-Zhen Huang, Man-Rong Li, Jing-Tai Zhao. *Inorg. Chem.* **54**, 3, 969 (2015).
- [42] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 7, 933 (2021).
- [43] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **65A**, 3, 173 (1961).
- [44] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 2, 110 (2002).
- [45] А.Г. Рябухин. *Изв. Челябинского науч. центра* **4**, 33 (2000).
- [46] J.L. Bernstein, E.T. Keve, S.C. Abrahams. *J. Appl. Cryst.* **4**, 284 (1971).

*Редактор Т.Н. Василевская*