

04,09

## Спектральные характеристики различных структурных модификаций $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$

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

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2014 г.)

Исследованы спектральные и структурные характеристики отожженных при разных температурах поликристаллов бората лютеция, легированного  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ ), в широком диапазоне концентраций европия. Установлены условия, при которых можно получать  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  в фазе кальцита и ватерита. Обнаружено кардинальное различие между спектрами возбуждения основных полос свечения кальцита и ватерита  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ . Исследовано влияние концентрации Eu на структуру  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ . Установлено, что при концентрациях европия, больших 15 at.%, вне зависимости от температуры отжига, образуется только структура ватерита.

Таким образом, изменяя концентрацию  $\text{Eu}^{3+}$  и температуру отжига  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  можно направленно получать определенную структурную модификацию, а следовательно и управлять спектральными характеристиками этого соединения.

### 1. Введение

В работах [1–4] установлено однозначное соответствие между структурными состояниями молибдатов европия  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (ЕМО) и гадолиния, легированного европием  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)$  (ГМО:Eu), и их спектральными характеристиками: каждой структурной модификации соответствует характерный только для нее спектр люминесценции. Это обстоятельство позволяет направленным образом управлять спектральными характеристиками ЕМО и ГМО:Eu путем изменения структурного состояния этих образцов.

В работе [5] продемонстрирован другой вариант управления спектральными характеристиками литий-боратных стекол, содержащих европий и алюминий (ЛБС). Обнаружено немонотонное изменение спектральных характеристик ЛБС, отожженных при разных температурах. После отжига образца при 800–900°C наблюдаются полосы люминесценции 588 и 590.5 nm, характерные для  $\text{Eu}(\text{VO}_2)_3$ . Отжиг при 1050°C приводит к возникновению свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 613$  и 618 nm, характерного для европий-алюминиевого бората  $\text{Al}_3\text{Eu}(\text{VO}_3)_4$ .

В ряде работ наблюдалось соответствие между структурным состоянием и спектральными характеристиками  $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$  [6–8]. В спектре свечения кальцитной модификации бората лютеция максимумы фотолюминесценции наблюдаются при  $\lambda_{\text{max}} = 365$  и 400 nm, а для ватеритной модификации — при  $\lambda_{\text{max}} = 395$  и 425 nm.

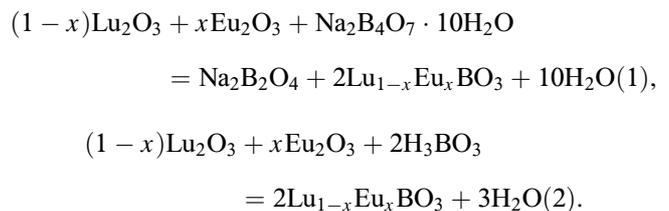
Исследование спектров люминесценции бората лютеция, легированного европием, при УФ возбуждении показало, что для кальцитной модификации  $\text{LuVO}_3:\text{Eu}$  характерно оранжевое свечение, а для ватеритной — красное свечение [9].

В настоящей работе продолжены исследования зависимости спектральных характеристик люминофора от его структурного состояния на примере ортобората

лютеция, легированного европием. Установлено существенное влияние концентрации европия на структурное состояние бората лютеция. Обнаружено кардинальное различие между спектрами возбуждения основных полос свечения кальцита и ватерита  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ .

### 2. Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе поликристаллические образцы  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $0.1 < x < 30$  at.%) синтезировались по реакциям взаимодействия оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората натрия (при  $T = 970^\circ\text{C}$ ) или борного ангидрида (при  $T = 800^\circ\text{C}$ ):



В качестве исходных борсодержащих реагентов использовались бура или борная кислота, которые брались с избытком от стехиометрических количеств, равным 10% и 100% для реакций (1) и (2) соответственно. Предварительно исходные компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением воды. После высушивания водных суспензий полученный порошок отжигался при температуре 500°C в течение одного h для удаления реакционной воды. Далее порошки вновь перетирались и подвергались высокотемпературному отжигу в течение 4 h. После охлаждения полученные продукты отмывались 6% водным раствором соляной кислоты в течение одного h. Поликристаллические порошки

ортоборатов выделялись фильтрацией, промывались и высушивались при 120°C.

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — ксеноновой 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.

Установка, на которой исследовалась рентгенолюминесценция, состояла из рентгеновской трубки БСВ-29 (напряжение 30–40 kV, ток 10–20 mA), светосильного монохроматора фирмы Хитачи, фотоумножителя ФЭУ-106 и усилительной системы. Спектры рентгенолюминесценции исследовались в области длин волн 200–700 nm, спектральная ширина щели 2 nm.

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

### 3. Спектральные и структурные характеристики образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , полученных при 970°C

3.1. Спектры фотолюминесценции. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследованных нами образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , в которых  $x = 0.001, 0.015, 0.032, 0.047$  и  $0.09$ , совершенно идентичны. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры ФЛ бората лютетия, легированного 3.2 и 9 at.% Eu. В спектральном диапазоне 575–630 nm наиболее интенсивными являются полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 589.8$  и  $595.7$  nm, соответствующие электронным переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  [10–12]. При возбуждении образцов светом в коротковолновой области спектра (полоса с переносом заряда, ППЗ [9,12,13]) с  $\lambda_s \sim 250$  nm и в максимуме резонансного возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$ -ионов  $\lambda_l = 393$  nm наблюдаются одни и те же спектры свечения (рис. 1). Следует отметить, что при увеличении концентрации активатора (Eu) отношение интенсивностей полос  $589.8$  и  $595.7$  nm заметно уменьшается от  $\sim 4.3$  до 2.6 (табл. 1).

Радикальные изменения спектров фотолюминесценции происходят в полученных при 970°C образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при концентрациях Eu больших 15 at.% (рис. 2). На рис. 2 приведены спектры ФЛ бората лютетия, легированного 20 и 30 at.% европия. Вместо двух полос, наблюдавшихся ранее в образцах, содержащих менее 15 at.% Eu, в спектрах ФЛ образцов с 20 и 30 at.% Eu наблюдается целый ряд полос. Слабая

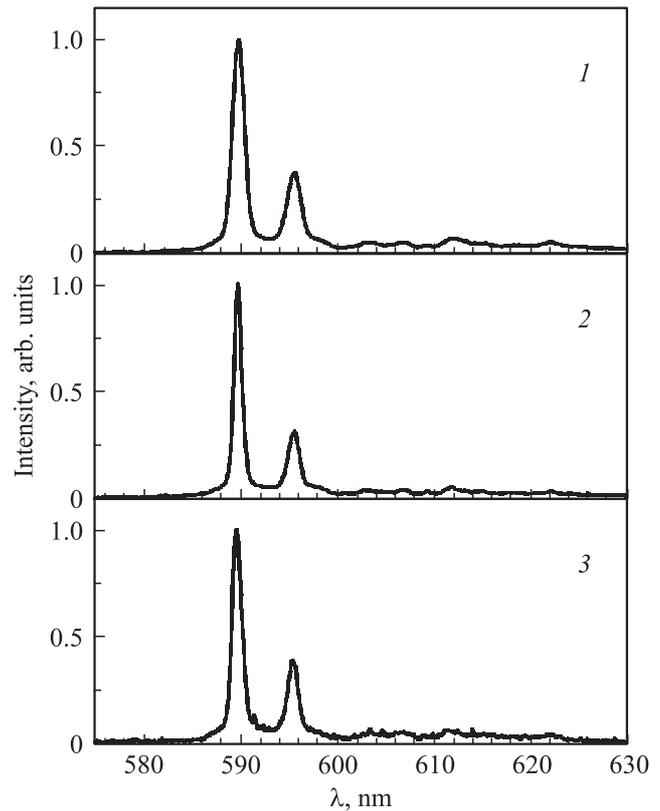


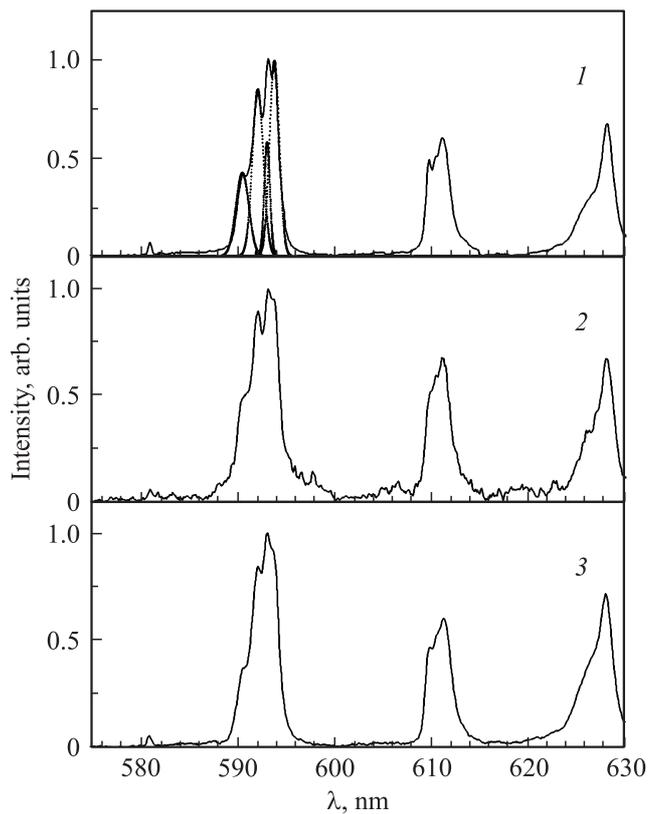
Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , полученных при 970°C. 1 —  $x = 0.032$ , возбуждение светом с  $\lambda_{\text{ex}} = 393$  nm; 2 —  $x = 0.032$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 252$  nm; 3 —  $x = 0.09$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 258.6$  nm.

полоса 581 nm (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ) и ряд линий, сгруппированных в три полосы (рис. 2): 590.7, 592.3, 593.3 и 593.8 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ); 610, 610.5 и 611.2 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ); 626.2 и 628 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) [10–12]. В первой группе, а также во всем спектре, наиболее интенсивной является полоса 593.3 nm, во второй — 611.2 nm, а в третьей — 628 nm. Спектры фотолюминесценции этих образцов идентичны при возбуждении светом в области ППЗ и при резонансном возбуждении ( $\lambda_{\text{max}} = 394$  nm) (рис. 2).

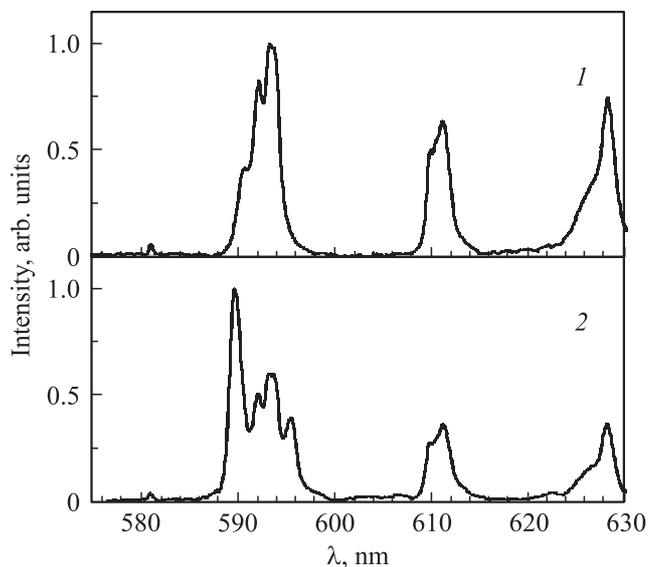
Таблица 1. Интенсивности фотолюминесценции (в относительных единицах) образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , полученных при 970°C

$\text{Eu}^{3+}$ , at.%	0.1	1.5	3.2	4.7	9	15
$I_{\lambda_s}$	701	1926	4468	5516	8755	2188
$I_{\lambda_l}$		32	145	188	735	525
$I_{589.8}/I_{595.7}$	4.3	4.2	3	2.8	2.6	2.5
$\lambda_s$ , nm	245	250	252	253	258.6	258

Примечание.  $I_{\lambda_s}$  — интенсивность свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 598.8$  nm при возбуждении светом  $\lambda_s$ ,  $I_{\lambda_l}$  — интенсивность свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 598.8$  nm при возбуждении светом  $\lambda_l = 394$  nm,  $I_{589.8}/I_{595.7}$  — отношения интенсивностей полос с  $\lambda_{\text{max}} = 589.8$  и  $595.7$  nm при возбуждении в полосе с переносом заряда.  $\lambda_s$  — длина волны, при которой наблюдается максимум в спектре возбуждения полосы 589.8 nm.



**Рис. 2.** То же, что и на рис. 1. 1 —  $x = 0.3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm, пунктирные линии — разложение полосы 588–596 nm на составляющие; 2 —  $x = 0.2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 243$  nm; 3 —  $x = 0.2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm.



**Рис. 3.** То же, что и на рис. 1. 1 —  $x = 0.15$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm; 2 —  $x = 0.15$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 243$  nm.

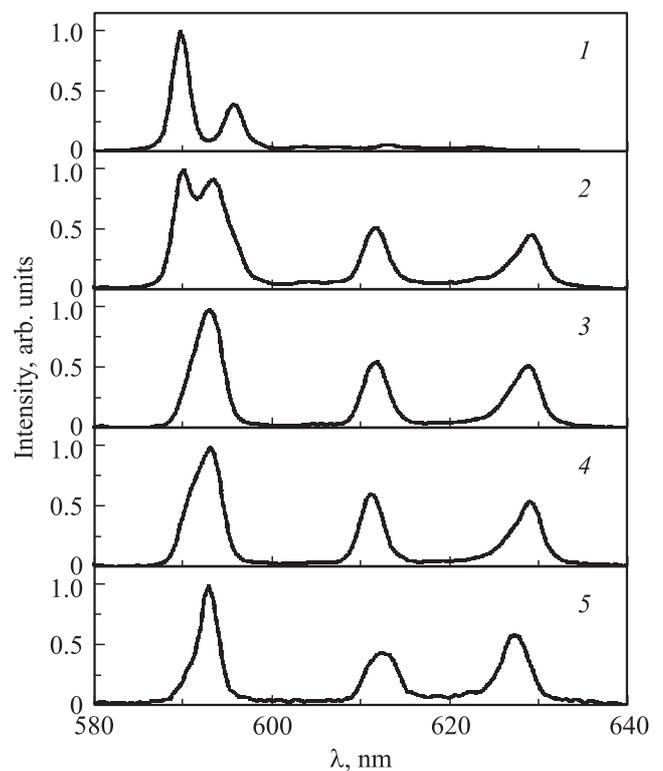
Иная картина наблюдается для образцов бората лютетия, содержащего 15 at.% Eu, при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{max}} = 394$  и в максимуме полосы с переносом заряда (рис. 3). При резонансном возбуждении

( $\lambda_{\text{max}} = 394$  nm)  $\text{Eu}^{3+}$ -ионов в спектре фотolumинесценции  $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$  наблюдаются такие же полосы, как и в спектре бората лютетия, содержащего 20 at.% Eu и более (рис. 2).

Спектр фотolumинесценции бората лютетия, легированного 15 at.% Eu, при возбуждении светом, соответствующим максимуму ППЗ (рис. 3 (2)), является суперпозицией спектров ФЛ, наблюдавшихся в  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  при концентрации Eu 0.1–9 at.% (полосы 589.8 и 595.7 nm, рис. 1) и при 20–30 at.% (рис. 2).

**3.2. Спектры рентгенолюминесценции.** Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) образцов бората лютетия, легированного 0.1, 1.5, 3.2, 4.7 и 9 at.% европия, полученных при 970°C, совпадают между собой. На рис. 4 (1) приведен спектр РЛ образца, содержащего 9 at.% Eu. Наиболее интенсивными являются полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 590$  и  $\sim 596$  nm. Спектры РЛ  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  ( $0.001 \leq x \leq 0.09$ ), идентичны спектрам фотolumинесценции этих образцов (рис. 4 (1), 2).

В спектрах рентгенолюминесценции бората лютетия, легированного 20 и 30 at.% Eu, наблюдаются полосы в области длин волн 588–597, 608–613 и 623–631 nm (рис. 4 (3)). Сравнение спектров рентгено- и фотolumинесценции для  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  ( $x = 0.2, 0.3$ ) показывает, что они практически совпадают (рис. 4 (3) и 2). Однако из-за худшего спектрального разрешения линии тонкой структуры полос, наблюдающиеся в спектре ФЛ, не проявляются в спектре РЛ. Следует отметить, что слабая

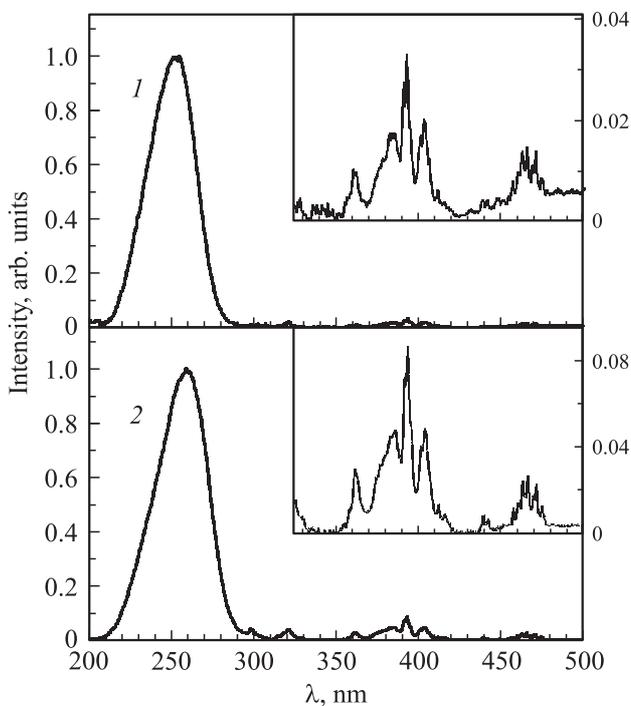


**Рис. 4.** Спектры рентгенолюминесценции образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  (1–4) и  $\text{EuBO}_3$  (5).  $x$ : 1, 4 — 0.09, 2 — 0.15, 3 — 0.3. Температура отжига, °C: 1–3 — 970, 4 — 800.

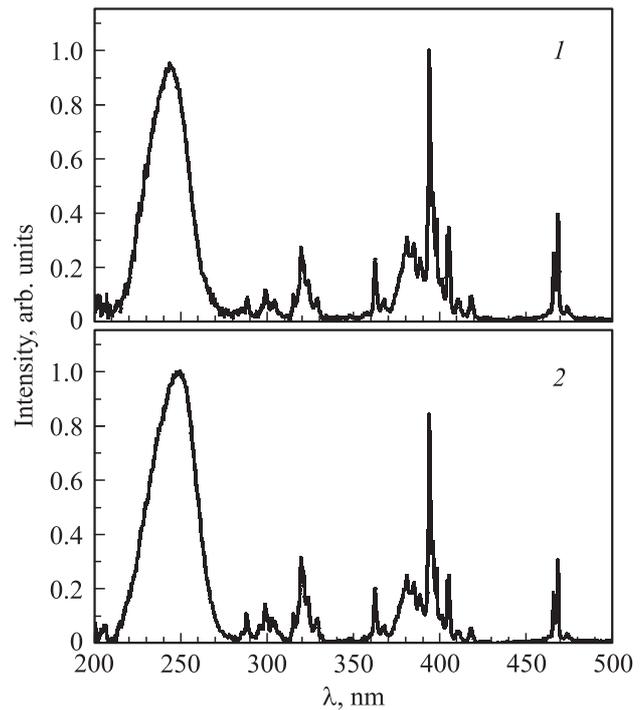
полоса с  $\lambda_{\max} \sim 581$  nm наблюдавшаяся в спектре ФЛ, присутствует и в спектре РЛ, однако ее интенсивность в  $\sim 30$  раз меньше полосы с  $\lambda_{\max} \sim 593$  nm, поэтому она не видна в масштабе рис. 4.

Спектр рентгенолюминесценции бората лютетия, легированного 15 at.% Eu, содержит полосы с  $\lambda_{\max} \sim 590, 593, 612$  и  $629$  nm (рис. 4(2)). Полоса 590 nm наблюдается в спектрах РЛ образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , ( $0.001 \leq x \leq 0.09$ ). Все остальные полосы характерны для  $\text{LuVO}_3$ , легированного 20 и 30 at.% европия (рис. 4(3)). Таким образом, спектр РЛ  $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{VO}_3$ , как и спектр фотолуминесценции этого образца при возбуждении светом в максимуме ППЗ, является суперпозицией спектров, характерных для образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при ( $0.001 \leq x \leq 0.09$ ) и  $x = 0.2, 0.3$  (рис. 1, 2). Отсутствие в спектре рентгенолюминесценции  $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{VO}_3$  полосы с  $\lambda_{\max} \sim 596$  nm, наблюдающейся в спектрах РЛ и ФЛ бората лютетия, содержащего менее 9 at.% Eu, связано с тем, что она перекрывается с более интенсивной полосой 593 nm.

3.3. Спектры возбуждения люминесценции. Спектры возбуждения наиболее интенсивной полосы свечения ( $\lambda_{em} = 589.8$  nm) бората лютетия, легированного 3.2 и 9 at.% европия, представлены на рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции с  $\lambda_{\max} = 589.8$  и  $595.7$  nm совпадают. Аналогичные спектры наблюдаются для образцов, содержащих 0.1, 1.5 и 4.7 at.% Eu. В спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) по-



**Рис. 5.** Спектры возбуждения люминесценции с  $\lambda_{\max} = 589.8$  nm образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , полученных при  $970^\circ\text{C}$ .  $x$ : 1 — 0.032, 2 — 0.09. На вставках — увеличенные в 20 (1) и 8 (2) раз фрагменты спектра в диапазоне 325–500 nm. Относительные значения интенсивностей для вставок — справа.



**Рис. 6.** Спектры возбуждения люминесценции с  $\lambda_{\max} = 593.3$  nm образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , полученных при  $970^\circ\text{C}$ ,  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3.

лученных при  $970^\circ\text{C}$  образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при  $0.0001 \leq x \leq 0.09$  наблюдается широкая коротковолновая полоса в области длин волн 220–290 nm (полоса с переносом заряда — ППЗ) и ряд узких полос в области длин волн 290–500 nm (рис. 5), соответствующих резонансному возбуждению  $\text{Eu}^{3+}$ -ионов. Как следует из рис. 5, в образцах бората лютетия, содержащих 3.2 и 9 at.%  $\text{Eu}^{3+}$ , интенсивность полосы с переносом заряда в  $\sim 30$  и  $12$  раз соответственно превосходит интенсивность полосы с  $\lambda_{\max} = 393$  nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). Наличие доминирующей коротковолновой полосы является важной особенностью СВЛ этих образцов. В табл. 1 представлена зависимость интенсивности свечения (в относительных единицах) в полосе 589.8 nm при возбуждении светом в ППЗ ( $\lambda_s$ ) и  $\lambda_l = 393$  nm от концентрации Eu. Максимальная интенсивность свечения наблюдается при концентрации Eu = 9 at.%. Следует отметить, что положение максимума коротковолновой полосы возбуждения ( $\lambda_s$ ) свечения с ( $\lambda_{em} = 589.8$  и  $595.7$  nm) смещается в область больших длин волн при увеличении концентрации европия от 0.1 до 9 at.% (табл. 1).

СВЛ наиболее интенсивных полос (593.3, 611.2 и 628 nm) бората лютетия, легированного 20 и 30 at.% Eu, также содержат широкую коротковолновую полосу (ППЗ) с максимумом  $\sim 243$  и  $248$  nm соответственно и ряд узких резонансных полос, наиболее интенсивная из которых находится при  $\lambda = 394$  nm (рис. 6). В образцах, содержащих 20 и 30 at.% Eu, интенсивности полос с переносом заряда ( $I_s$ ) и полосы с  $\lambda_{\max} = 394$  nm

( $I_l$ ) примерно одинаковы, отношение  $I_s/I_l$  равно  $\sim 0.94$  и 1.14 соответственно. В то же время, как отмечалось ранее, в борате лютеция, легированном 0.1–9 at.% Eu в спектре возбуждения люминесценции интенсивность полосы с переносом заряда ( $\lambda_{\text{max}} \sim 250$  nm) более чем в 10 раз выше интенсивностей всех остальных полос. Это является самым кардинальным различием между СВЛ бората лютеция, содержащего меньше 9 и больше 15 at.% Eu. Существенные различия СВЛ наблюдаются и в области длин волн, соответствующих резонансному возбуждению ионов европия. В образцах бората лютеция, содержащих 20 и 30 at.% европия, наибольшую интенсивность в области длин волн 450–480 nm имеют две линии с  $\lambda_{\text{max}} = 466.2$  и 468.5 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ) (рис. 6). В то же время, в образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  при  $0.0001 \leq x \leq 0.09$  в этой области спектра наблюдается целый ряд полос, имеющих сравнимую интенсивность (рис. 5). Кроме того, спектры возбуждения люминесценции образцов, содержащих меньше 9 и больше 15 at.% Eu, отличаются как тонкой структурой полос в области длин волн 350–420 nm, так и положением наиболее интенсивных полос, максимумы которых находятся при 393 и 394 nm соответственно (рис. 5, 6).

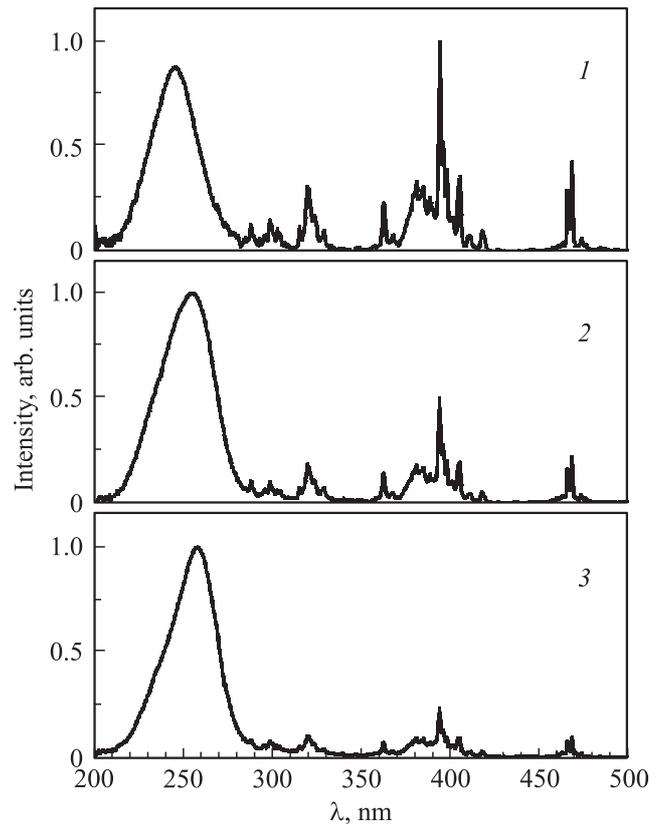
В табл. 2 представлена зависимость относительной интенсивности свечения в полосе 593.3 nm при возбуждении в максимуме ППЗ ( $\lambda_s$ ) и резонансном возбуждении светом с  $\lambda_l = 394$  nm. Максимальная интенсивность свечения наблюдается при концентрации Eu = 20 at.%. Увеличение концентрации Eu приводит также к сдвигу в область больших длин волн положения максимума коротковолновой полосы ( $\lambda_s$ ) в спектре возбуждения свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 593.3$  nm (табл. 2).

В борате лютеция, легированном 15 at.% Eu, спектры возбуждения люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 593.3$ , 595.7 и 589.8 nm представлены на рис. 7. Спектр возбуждения свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 593.3$  nm более близок к СВЛ бората лютеция, содержащего 20 и 30 at.% европия — интенсивности коротковолновой и длинноволновой полос практически одинаковы, (рис. 7 (1) и 6). В спектре возбуждения свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 595.7$  и 589.8 nm образцов  $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$  интенсивности полос с переносом заряда ( $\lambda_{\text{max}} = 254.7$  и 257.4 nm) в  $\sim 2$  и  $\sim 4$  раза соответственно выше интенсивности полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 394$  nm.

**Таблица 2.** Интенсивности фотолюминесценции (в относительных единицах) образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , полученных при 970°C

Eu <sup>3+</sup> , at.%	15	20	30	100
$I_{\lambda_s}$	1451	2160	950	540
$I_{\lambda_l}$	1648	2298	831	552
$\lambda_s$ , nm	243	243	248	260.6

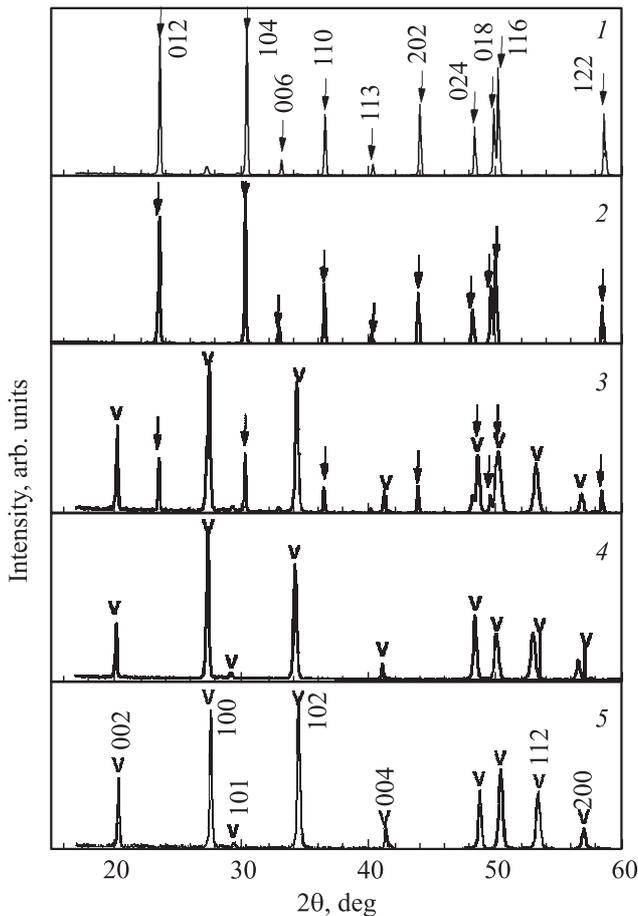
Примечание.  $I_{\lambda_s}$  — интенсивность свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 593.3$  nm при возбуждении светом  $\lambda_s$ ,  $I_{\lambda_l}$  — интенсивность свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 593.3$  nm при возбуждении светом  $\lambda_l = 394$  nm,  $\lambda_s$  — длина волны, при которой наблюдается максимум в полосе с переносом заряда при возбуждении свечения с  $\lambda_{\text{max}} = 593.3$  nm.



**Рис. 7.** Спектры возбуждения люминесценции образцов  $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$ , полученных при 970°C.  $\lambda_{\text{max}}$ , nm: 1 — 593.3, 2 — 595.7, 3 — 589.8.

В то же время, как отмечалось, в образцах, содержащих 0.1–9 at.% Eu, в СВЛ с  $\lambda_{\text{max}} = 589.8$  nm интенсивность полосы с переносом заряда более чем в 10 раз превосходит интенсивность полосы 394 nm (рис. 5). Такое различие связано с тем, что при возбуждении образца, содержащего 15 at.% европия, светом в области максимума ППЗ, наблюдаются полосы свечения, характерные для  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  как при концентрациях Eu 0.1–9 at.% ( $\lambda = 589.8$  и 595.7 nm, рис. 1), так и при 20–30 at.% Eu ( $\lambda = 588$ –596 nm, рис. 2). Эти две группы полос перекрываются, и на спектр возбуждения полос 589.8 и 595.7 nm накладывается СВЛ полос в интервале длин волн 588–596 nm.

3.4. Рентгеноструктурные исследования. На дифрактограммах отожженных при 970°C образцов бората лютеция, содержащих 0.1, 1.5, 3.2, 4.7 и 9 at.% европия, наблюдаются максимумы, соответствующие кальцитной модификации  $\text{LuBO}_3$  (рис. 8 (1, 2)). Дифракционная картина кардинально изменяется для образцов  $\text{LuBO}_3$ , легированных 20 и 30 at.% европия (рис. 8 (4)). Эти образцы имеют структуру ватерита. Причем при концентрации Eu 30 at.% наблюдается заметное смещение линий к меньшим углам, что наиболее ярко проявляется при больших  $\theta$  (рис. 8 (4)). Сдвиг линий к меньшим углам свидетельствует об увеличении параметров решетки в образцах  $\text{Lu}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{BO}_3$ , что



**Рис. 8.** Дифрактограммы образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ .  $x$ : 1 — 0.015, 2, 5 — 0.09, 3 — 0.15, 4 — 0.3. Температура отжига образцов, °С: 1–4 — 970, 5 — 800. ↓ — кальцит  $\text{LuBO}_3$ ; v — ватерит  $\text{LuBO}_3$ .

следует ожидать при изоморфном замещении  $\text{Lu}^{3+}$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , поскольку ионный радиус  $\text{Eu}^{3+}$  (0.095 нм) больше ионного радиуса  $\text{Lu}^{3+}$  (0.085 нм).

Дифрактограммы полученных при 970°С образцов  $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{BO}_3$  содержат рефлексы, характерные как для фазы ватерита, так и для фазы кальцита (рис. 8 (3)), причем в этих образцах ватерит составляет ~ 60–65% объема образца.

#### 4. Спектральные и структурные характеристики образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , полученных при 800°С

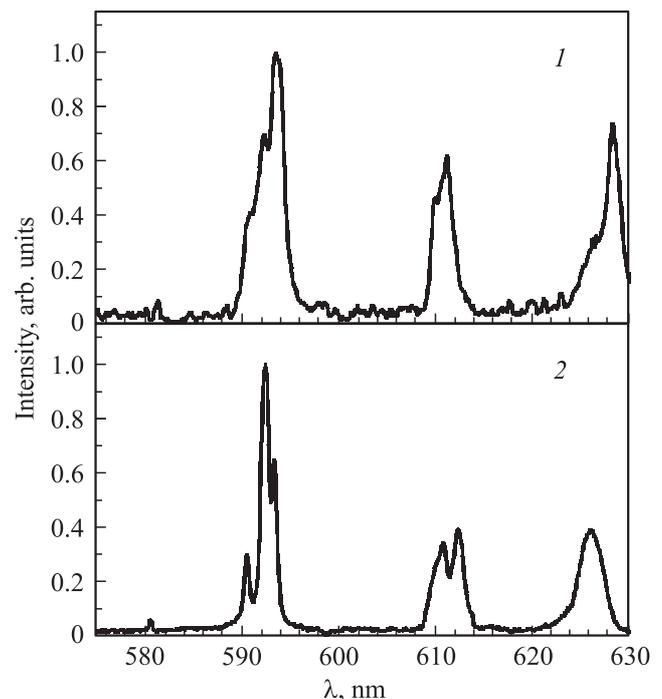
4.1. Спектры фото- и рентгенолюминесценции. Спектры фотolumинесценции (ФЛ) полученных при 800°С образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , содержащих 1.5, 4.8, 9, 12, 16, 20 и 30 at.% Eu, совпадают. На рис. 9 (1) в качестве примера представлен спектр (ФЛ) бората лютетия, легированного 9 at.% Eu. Он содержит слабую полосу с  $\lambda_{\text{max}} = 581$  нм и полосы в области длин волн 590–595; 608–612 и 625–630 нм. Каждая

**Таблица 3.** Интенсивности фотolumинесценции (в относительных единицах) образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , полученных при 800°С (обозначения те же, что в табл. 2)

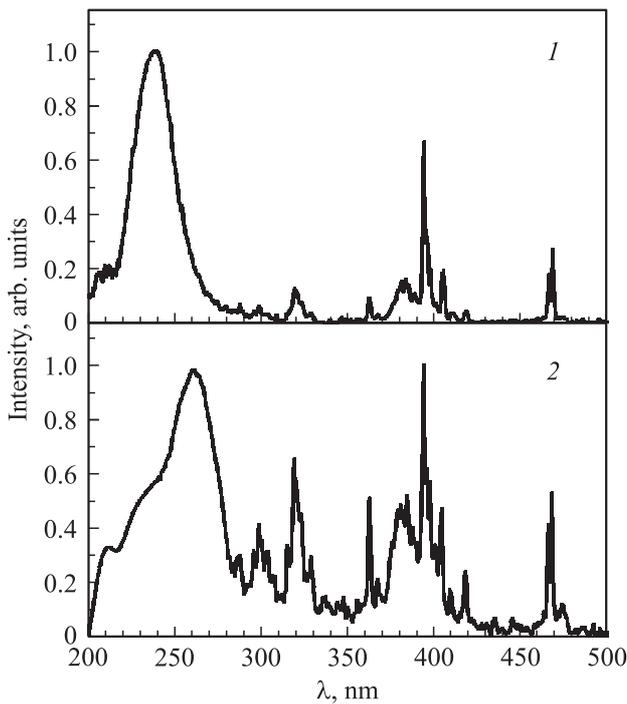
$\text{Eu}^{3+}$ , at.%	1.5	4.8	9	12	16	20	30
$I_{\lambda_s}$	162	333	462	416	318	268	79
$I_{\lambda_l}$	62	259	311	328	289	265	46
$\lambda_s$ , nm	234	235	238	240	242	244	248

из этих полос состоит из нескольких узких линий. Спектры люминесценции полученных при 800°С образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  совпадают со спектрами полученных при 970°С образцов бората лютетия, легированных 20 и 30 at.% Eu (рис. 9 (1), 2). Зависимости амплитуды самой интенсивной полосы 593.3 нм от концентрации активатора при возбуждении светом в максимуме ППЗ ( $\lambda = 234$ –248 нм) и при резонансном возбуждении  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 394$  нм) представлены в табл. 3. Максимальная интенсивность свечения наблюдается при концентрации Eu = 9 и 12 at.% для ППЗ и 394 нм соответственно.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) исследованных нами полученных при 800°С образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , содержащих 1.5–30 at.% Eu, совпадают. На рис. 4 (4) в качестве примера приведен спектр РЛ бората лютетия, легированного 9 at.% Eu. Как и в спектре ФЛ этого образца, наиболее интенсивными являются полосы 593, 611 и 628 нм. Спектры ФЛ и РЛ полученных при 800°С образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$



**Рис. 9.** Спектры фотolumинесценции. 1 — образцы  $\text{Lu}_{0.81}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$ , полученные при 800°С; 2 —  $\text{EuBO}_3$ . Возбуждение светом  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  нм.



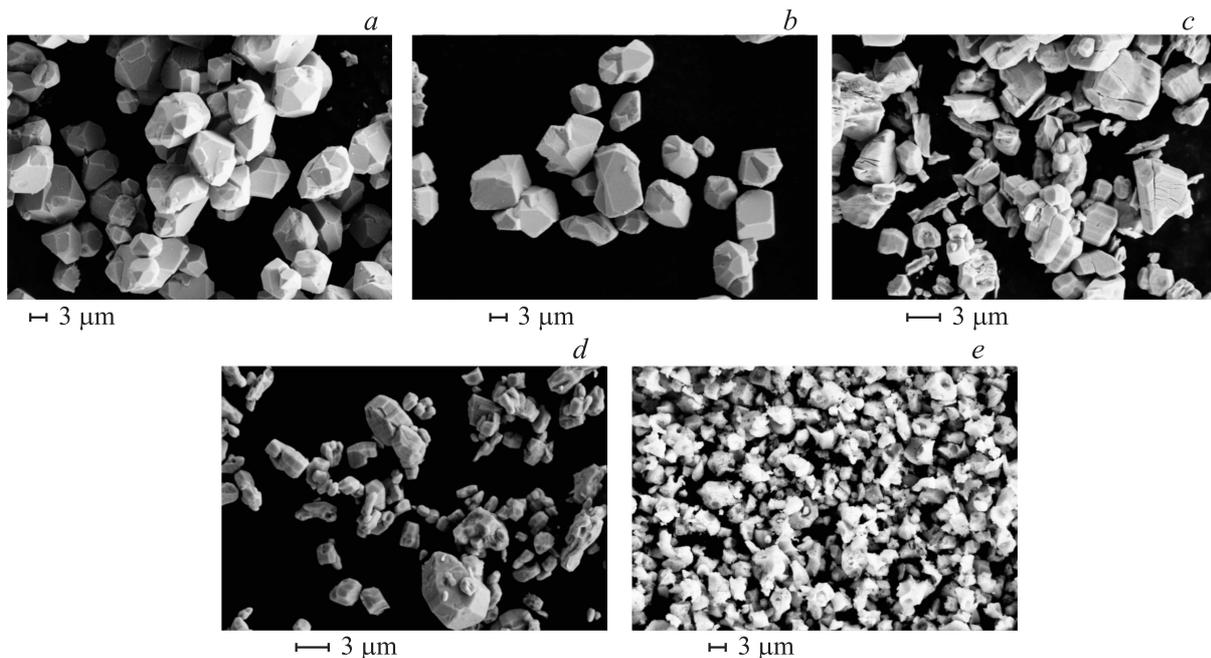
**Рис. 10.** Спектры возбуждения люминесценции. 1 — образцы  $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$ , полученные при  $800^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 593.3 \text{ nm}$ ; 2 —  $\text{EuBO}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 592.4 \text{ nm}$ .

совпадают также со спектрами фотолюминесценции полученных при  $970^\circ\text{C}$  образцов бората лютетия, содержащего 20 и 30 атомных процентов европия (рис. 4 (4), 9 (1), 2).

Следует отметить, что спектры фото- и рентгенолюминесценции, а также спектры возбуждения люминесценции полученных при  $800^\circ\text{C}$  образцов не зависят от того, получены ли они способом I (реакция оксидов РЗЭ с бурой), либо по способу II (реакция оксидов РЗЭ с расплавом борного ангидрида).

4.2. Спектры возбуждения люминесценции. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) полученных при  $800^\circ\text{C}$  образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ , как и спектры люминесценции, совпадают при всех, исследованных нами концентрациях европия. На рис. 10 (1) представлен СВЛ  $\text{Lu}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{BO}_3$ , полученного при  $800^\circ\text{C}$ . Он содержит широкую полосу (полоса с переносом заряда — ППЗ) с  $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$  и ряд резонансных полос в интервале длин волн 350–425 и 460–475 nm. Наиболее интенсивными являются резонансные линии 394, 466 и 468.5 nm. Спектральное положение полос в спектрах возбуждения люминесценции полученных при  $800^\circ\text{C}$  образцов бората лютетия при всех исследованных нами концентрациях Eu и полученных при  $970^\circ\text{C}$  образцов бората лютетия, легированных 20 и 30 at.% Eu совпадают (рис. 10 (1), 6).

Следует отметить, что интенсивность свечения  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  при возбуждении в ППЗ ( $\lambda_{\text{max}} \sim \sim 234\text{--}238 \text{ nm}$ ) в 1.5 раза выше, чем при резонансном возбуждении (рис. 10 (1)). В то же время, как отмечалось выше, интенсивности этих полос в образцах бората лютетия, содержащих 20 и 30 at.% Eu и полученных при  $970^\circ\text{C}$ , практически одинаковы (рис. 6). Зависимости интенсивности полосы 593.3 nm от концентрации активатора при возбуждении светом в максимуме ППЗ и при резонансном возбуждении ( $\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$ ) представле-



**Рис. 11.** Морфология образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ .  $x$ : a — 0.015; b — 0.09; c — 0.15; d — 0.3; e — 0.2. Температура отжига,  $^\circ\text{C}$ : a–d — 970, e — 800.

ны в табл. 3. Максимальная интенсивность свечения, которая наблюдается при концентрации  $\text{Eu} = 9 \text{ at.}\%$  при возбуждении в полосе с переносом заряда, в  $\sim 4.5$  раза ниже, чем для полученного при  $970^\circ\text{C}$  образца, содержащего  $20 \text{ at.}\%$   $\text{Eu}$  (табл. 3, 2). Следует отметить, что положение резонансных полос в спектре возбуждения люминесценции не зависит от концентрации  $\text{Eu}$ , в то время как максимум коротковолновой полосы сдвигается в область больших длин волн от  $234$  до  $248 \text{ nm}$  при увеличении концентрации европия от  $1.5$  до  $30 \text{ at.}\%$  (табл. 3).

Дифрактограммы полученных при  $800^\circ\text{C}$  образцов бората лютетия, независимо от содержания европия, идентичны и соответствуют модификации ватерита (рис. 8 (5)).

## 5. Морфология кристаллов

Полученные при  $970^\circ\text{C}$  кристаллы  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  (при  $x < 0.15$ ) имеют структуру кальцита и хорошо огранены (рис. 11, *a, b*). При больших концентрациях  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0.2-0.3$ ) кристаллы имеют структуру ватерита и сохраняют огранку, однако она становится менее выраженной (рис. 11, *d*). При концентрации европия  $15 \text{ at.}\%$  кристаллы бората лютетия, содержащие смесь двух фаз, имеют нечеткую огранку (рис. 11, *c*).

Иная морфология наблюдается у кристаллов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , полученных при  $800^\circ\text{C}$ , и имеющих структуру ватерита. Они не имеют явно выраженной огранки при всех исследованных нами концентрациях европия (рис. 11, *e*).

## 6. Обсуждение экспериментальных результатов

Как известно, борат лютетия ( $\text{LuVO}_3$ ) имеет две устойчивые структурные модификации: гексагональную — ватерит (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc (C_6^2)$ ) и ромбоэдрическую — кальцит (пр. гр.  $R(-3)c (D_{63d})$ ) [14–16]. В то же время,  $\text{EuVO}_3$  имеет только одну структурную модификацию — ватерит [15]. Ион лютетия в структуре кальцита окружен шестью атомами кислорода (симметрия  $S_6$ ). Для структуры ватерита существует два типа окружения редкоземельных ионов с симметрией более низкой, чем  $S_6$  [16].

Согласно выполненным в настоящей работе рентгеноструктурным исследованиям, только образцы  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , содержащие меньше  $15 \text{ at.}\%$   $\text{Eu}$ , полученные при  $970^\circ\text{C}$ , имеют структуру кальцита. Отжиг при  $970^\circ\text{C}$  образцов бората лютетия, легированных  $20 \text{ at.}\%$  и большим количеством европия, приводит к образованию модификации ватерита. Структура ватерита в этих образцах сохраняется и после отжига при  $T = 1100^\circ\text{C}$ . Образцы бората лютетия, полученные при  $800^\circ\text{C}$ , имеют структуру ватерита при любом содержании европия. Таким образом, поликристаллы  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при

содержании  $\text{Eu} x \geq 0.2$  имеют только одну структурную модификацию — ватерит. Какова причина исчезновения полиморфизма в  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при  $x \geq 0.2$ ?

В работе [15] показано, что ортобораты ряда редкоземельных элементов ( $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$  и др.) имеют только одну структуру — ватерит. В образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при изоморфном замещении значительного числа ионов  $\text{Lu}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  устойчивой может оказаться только одна структурная модификация — ватерит. Это предположение подтверждается экспериментально как спектральными исследованиями, так и данными рентгеноструктурного анализа (рис. 2 и 8 (4)).

Основные полосы в спектре люминесценции кальцита находятся при  $\lambda = 589.8$  и  $595.7 \text{ nm}$  (рис. 1). Интенсивность коротковолновой полосы в несколько раз выше длинноволновой. В спектре ватерита наиболее интенсивными являются три сравнимые по амплитуде полосы при  $\lambda \sim 590-595$ ;  $608-612$  и  $625-630 \text{ nm}$ , каждая из которых состоит из нескольких узких линий. Самыми интенсивными в каждой из трех полос являются линии  $593.3$ ,  $611.2$  и  $628 \text{ nm}$  (рис. 2 и 9 (1)).

Как известно, оптически активными в редкоземельных ионах  $\text{Re}^{3+}$  являются переходы между  $4f^n$ -состояниями. Эти переходы запрещены по четности, однако запрет частично снимается внешним кристаллическим полем [10]. Число уровней, возникающих в результате снятия  $(2J + 1)$ -кратного вырождения уровней мультиплета свободного иона РЗЭ, зависит от симметрии кристаллического поля: так как симметрия окружения ионов  $\text{Re}^{3+}$  в ватеритной модификации  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ниже, чем в кальцитной структуре, то и количество линий, наблюдающихся в спектре люминесценции ватерита больше, чем в кальците (рис. 1, 2). Как видно из рис. 2, в спектре фотолюминесценции ватеритной модификации  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  в спектральной области  $588-596 \text{ nm}$  наблюдаются не менее 4 линий, соответствующих электронному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Такое количество линий возможно только в том случае, если  $\text{Eu}^{3+}$ -ионы находятся по крайней мере в двух неэквивалентных положениях, так как максимально возможное число полос, соответствующих переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , для  $\text{Re}^{3+}$ -ионов, занимающих только одну позицию, равно 3. Так как ионы  $\text{Eu}^{3+}$  изоморфно замещают ионы  $\text{Lu}^{3+}$ , то в ватеритной модификации  $\text{LuVO}_3$  ионы  $\text{Lu}^{3+}$  также находятся в двух неэквивалентных положениях, что является дополнительным подтверждением данных структурных исследований [9, 16].

Важно отметить кардинальное различие спектров возбуждения основных полос люминесценции кальцитной и ватеритной фаз бората лютетия, легированного европием. В СВЛ кальцита интенсивность коротковолновой полосы ( $\sim 250 \text{ nm}$ ) (полосы с переносом заряда) более чем в 10 раз превосходит наиболее интенсивную резонансную полосу ( $393 \text{ nm}$ ). В то же время в СВЛ бората лютетия–ватерита, полученного при  $970^\circ\text{C}$  и содержащего более  $15 \text{ at.}\%$   $\text{Eu}$ , амплитуды ППЗ и  $394 \text{ nm}$  практически одинаковы, а в полученных

при  $800^\circ\text{C}$  образцах коротковолновая полоса только лишь в  $\sim 1.5$  раза интенсивнее длинноволновой полосы (рис. 5, 6 и 10 (1)). Следует отметить, что интенсивность наиболее интенсивной полосы кальцита  $589.8\text{ nm}$  при возбуждении  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  в полосе с переносом заряда (ППЗ) увеличивается при росте концентрации европия в пределах существования этой модификации (кальцита) (до  $9\text{ at.}\%$  Eu) (табл. 1). Максимум самой интенсивной полосы ватерита  $593.3\text{ nm}$  при возбуждении в ППЗ наблюдается при  $20\text{ at.}\%$  Eu (табл. 2). Ее интенсивность в  $\sim 4$  раза меньше полосы кальцита  $589.8\text{ nm}$  при  $9\text{ at.}\%$  Eu. При резонансном возбуждении ( $393\text{ nm}$ ) интенсивность полосы  $589.8\text{ nm}$  растет с увеличением концентрации Eu (табл. 1). Однако максимальная интенсивность при резонансном возбуждении ватерита при содержании европия  $20\text{ at.}\%$  (полоса  $593.3\text{ nm}$ ) в  $\sim 3$  раза выше интенсивности свечения кальцита ( $589.8\text{ nm}$ ) при  $9\text{ at.}\%$  Eu.

Максимальная интенсивность свечения ватерита  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $593.3\text{ nm}$ ), полученного при  $800^\circ\text{C}$  и  $9\text{ at.}\%$  Eu при возбуждении в ППЗ, в несколько раз ( $\sim 3$ ) меньше свечения ватерита, полученного при  $970^\circ\text{C}$  бората лютетия, содержащего  $20\text{ at.}\%$  Eu (табл. 2 и 3).

Так как борат европия имеет одну структурную модификацию — ватерит, то представляется целесообразным провести сравнение спектральных характеристик образцов  $\text{EuVO}_3$  и  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , имеющих структуру ватерита. Спектры фото- и рентгенолюминесценции, а также спектры возбуждения люминесценции синтезированного нами бората европия представлены на рис. 4 (5), 9 (2) и 10 (2). В спектре ФЛ  $\text{EuVO}_3$ , как и в образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , имеющих структуру ватерита, наблюдается три полосы, каждая из которых состоит из нескольких узких линий (рис. 9 (2)). Согласно литературным данным, тонкая структура трех полос в спектрах люминесценции боратов, имеющих структуру ватерита, наблюдалась и в легированных европием боратах других РЗЭ, например в  $\text{YVO}_3(\text{Eu})$  и  $(\text{Y,Gd})\text{VO}_3(\text{Eu})$  [17, 18].

Следует отметить небольшие различия между спектрами фотолюминесценции  $\text{EuVO}_3$  и  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , имеющих структуру ватерита (рис. 9 (2), 2). Спектр фотолюминесценции  $\text{EuVO}_3$  содержит слабую полосу  $580.6\text{ nm}$ , а также узкие полосы  $590.5$ ,  $592.4$ ,  $593.3$ ,  $610.7$ ,  $612.3$  и  $626\text{ nm}$ . Наиболее интенсивными являются полосы  $592.4$ ,  $612.3$  и  $626\text{ nm}$ .

В спектрах рентгенолюминесценции бората европия, как и в спектрах ФЛ, наблюдаются одни и те же полосы, однако, как и для образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , из-за худшего спектрального разрешения не все узкие линии, которые наблюдаются в спектрах ФЛ, видны в спектрах РЛ (рис. 4 (5), 9 (2)).

В спектре возбуждения люминесценции  $\text{EuVO}_3$  наблюдается широкая полоса с максимумом при  $\lambda = 260.6\text{ nm}$ , соответствующая полосе с переносом заряда [13], а также ряд узких резонансных линий (рис. 10 (2)). Наиболее интенсивными являются линии с  $\lambda_{\text{max}} = 362.5$ ;  $394$ ;  $466$  и  $468\text{ nm}$ , соответствующие электронным переходам  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ;  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ;

${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  соответственно [10–12]. Как видно из рис. 10 (2), амплитуды полосы с переносом заряда и самой интенсивной резонансной полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 394\text{ nm}$  примерно одинаковы, как и в имеющих структуру ватерита полученных при  $970^\circ\text{C}$  образцах бората лютетия, содержащих  $20$  и  $30\text{ at.}\%$  Eu. Сопоставление спектров возбуждения основных полос свечения образцов  $\text{EuVO}_3$  и  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , показывает, что положения резонансных линий в СВЛ этих соединений практически полностью совпадают (рис. 10 и 6). В то же время полоса с переносом заряда (ППЗ) в борате лютетия ( $\lambda_{\text{max}} = 260.6\text{ nm}$ ) заметно смещена в красную сторону по отношению к ППЗ в образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , имеющих структуру ватерита (рис. 10 (2), 6, табл. 2 и 3).

Таким образом, из сопоставления спектральных характеристик ватеритной модификации  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  и  $\text{EuVO}_3$  можно сделать вывод, что они близки, хотя и имеются небольшие различия как в спектрах фотолюминесценции, так и в спектрах возбуждения люминесценции.

Как известно,  $\text{Re}^{3+}$ -ионы чувствительны к ближайшему окружению. Поэтому по изменению спектральных характеристик  $\text{Re}^{3+}$ -ионов можно судить об изменении их локального окружения даже тогда, когда дальний порядок (определенная структурная модификация) отсутствует.

В работах [2–4] показано, что если ближний порядок вокруг  $\text{Eu}^{3+}$ -ионов во всем образце одинаков, о чем свидетельствует совпадение спектров люминесценции приповерхностного слоя образца и его объема, то образец является однофазным. Информацию о ближайшем окружении  $\text{Re}^{3+}$ -ионов в объеме образца можно получить, возбуждая люминесценцию редкоземельных ионов светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению  $\text{Re}^{3+}$ -ионов, но в области прозрачности образца. Возбуждение свечения редкоземельных ионов светом с энергией, находящейся в области интенсивного поглощения образца (либо зона — зонного поглощения, либо в области полосы с переносом заряда), позволяет получить информацию о локальном окружении  $\text{Re}^{3+}$ -ионов в приповерхностном слое образца. Для исследованных в настоящей работе образцов область поглощения (полоса с переносом заряда [9,12,13], рис. 5–7, 10) находится при  $\lambda = 225\text{--}275\text{ nm}$ , а область прозрачности — при  $\lambda > 280\text{ nm}$ . Поэтому при возбуждении свечения образца светом с  $\lambda = 248\text{--}270$  и  $394\text{ nm}$  мы получаем информацию о ближайшем окружении  $\text{Re}^{3+}$ -ионов соответственно в приповерхностном слое и в объеме образца.

Как уже отмечалось, спектры люминесценции (СЛ) образцов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $0.001 \leq x \leq 0.09$ ), полученных при  $970^\circ\text{C}$ , и имеющих структуру кальцита, не зависят от длины волны возбуждающего света — СЛ при возбуждении приповерхностного слоя образца ( $\lambda \sim 250\text{ nm}$ ) и его объема ( $\lambda = 393\text{ nm}$ ) совпадают (рис. 1). Не зависят от длины волны возбуждающего света и спектры люминесценции образцов ватеритной модификации легированного европием бората лютетия, полученных

как при 970°C  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  ( $x \geq 0.2$ ), так и при 800°C (при любой концентрации европия) (рис. 2 и 9 (1)). Это обстоятельство указывает на то, что ближайшее окружение  $\text{Eu}^{3+}$ -ионов в этих образцах остается неизменным во всем образце, и такие образцы являются однофазными. Такой вывод подтверждается данными рентгенофазового анализа, согласно которому в перечисленных системах наблюдается одна структурная модификация (рис. 8 (1, 2, 4, 5)).

Спектры люминесценции полученного при 970°C бората лютеция, содержащего 15 at.% европия ( $\text{Lu}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{VO}_3$ ) при возбуждении приповерхностного слоя ( $\lambda = 243$  nm) и объема образца ( $\lambda = 394$  nm) различаются кардинально. При возбуждении образца в полосе с переносом заряда наблюдаются полосы люминесценции, характерные как для структуры кальцита, так и для модификации ватерита, однако при резонансном возбуждении объема образца наблюдается свечение, присущее только ватеритной модификации (рис. 3). Это свидетельствует о неоднородности микрокристаллитов этого образца. В объеме доминирует фаза ватерита, в то время как на поверхности присутствуют две фазы — кальцит и ватерит. О существовании двух фаз в полученных при 970°C образцах бората лютеция, содержащего 15 at.% европия, свидетельствуют исследования рентгенолюминесценции (рис. 4 (2)) и кристаллической структуры этих образцов (рис. 8 (3)).

## 7. Выводы

Таким образом, изменяя концентрацию  $\text{Eu}^{3+}$  в соединении  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  можно направленно получать определенную структурную модификацию соединения, а значит управлять его спектральными характеристиками.

Установлены условия, при которых можно получать  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  в фазе кальцита и ватерита. Структуру кальцита имеют образцы  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при  $x < 0.15$ , полученные при 970°C. Обнаружено, что при концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  20 at.% и более образцы  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ , полученные при 970°C (температуре существования кальцитной фазы  $\text{LuVO}_3$ ), имеют структуру ватерита.

На основании спектральных исследований установлено, что в ватеритной модификации  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  для ионов  $\text{Re}^{3+}$  существуют по крайней мере две неэквивалентные позиции.

В спектре возбуждения основных полос свечения кальцита ультрафиолетовая (УФ) полоса (полоса с переносом заряда,  $\lambda_{\text{max}} \sim 250$  nm) более чем в 10 раз превосходит интенсивности всех остальных полос, в то время как в СВЛ ватерита амплитуды УФ-полосы и самой интенсивной резонансной полосы ( $\lambda_{\text{max}} = 394$  nm) близки.

При увеличении концентрации Eu в образцах  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  положение максимума УФ-полосы в спектре возбуждения люминесценции основных полос свечения сдвигается в область больших длин волн для образцов, имеющих как структуру кальцита, так и структуру ватерита (табл. 1–3).

Максимальная интенсивность свечения кальцита в полосе  $\lambda_{\text{max}} = 589.8$  nm ( $I_c$ ), наблюдаемая в образцах, легированных  $\sim 9$  at.%  $\text{Eu}^{3+}$  и полученных при 970°C, примерно в 4 раза превышает максимальную интенсивность свечения образцов ватерита ( $\lambda_{\text{max}} = 593.3$  nm), полученных при 970°C и легированных 20 at.%  $\text{Eu}^{3+}$ .

Учитывая высокую интенсивность свечения кальцитной модификации  $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  при ультрафиолетовом возбуждении, а также устойчивость бората лютеция к химическим и радиационным воздействиям, это соединение может рассматриваться в качестве эффективного оранжевого люминофора для светодиодов, излучающих „белый“ свет.

Выражаем благодарность Д.В. Матвееву за исследование морфологии образцов.

## Список литературы

- [1] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. *Opt. Mater.* **20**, 13 (2002).
- [2] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Синецын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 48 (2006).
- [3] 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).
- [4] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синецын. *ЖЭТФ* **137**, 5, 867 (2010).
- [5] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. *ФТТ* **55**, 336 (2012).
- [6] M.J. Weber, S.E. Derenso, C. Dujardin. *Proceedings of SCINT 95 / Eds P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. Delft, The Netherlands* (1996). P. 325.
- [7] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenso, M.J. Weber. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **537**, 144 (2005).
- [8] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meatishvily, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Radiation Measurements* **45**, 3–6, 307 (2010).
- [9] J. Yang, C. Li, X. Zhang, Z. Quan, C. Zhang, H. Li, J. Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 4336 (2008).
- [10] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель*. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [11] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [12] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Optical Materials* **29**, 6, 697 (2005).
- [13] D. Hreniak, E. Zych, L. Kepinski, W. Strek. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 111 (2003).
- [14] J. Hälsö, *Inorg. Chim. Acta* **139**, 257 (1987).
- [15] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Amer. Miner.* **46**, 9–10, 1030 (1961).
- [16] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [17] D. Boyer, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Lum.* **104**, 229 (2003).
- [18] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, B. Caillier, P. Guillot, T. Beaudette, G. Jia, P.A. Tanner, B.-M. Cheng. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6681 (2010).