

09,04

Влияние индия на спектральные и структурные характеристики $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$

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

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 30 июля 2020 г.

В окончательной редакции 30 июля 2020 г.

Принята к публикации 30 июля 2020 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения и спектров люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$. Показано, что твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$, состоящий из бората лютеция (LuVO_3), имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и ортоборта индия (InVO_3), имеющего только одну структурную модификацию — кальцит, при $x = 0.1$ кристаллизуется практически во всем объеме в структуре кальцита. Впервые показано, что структурные преобразования в ортоборатах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при увеличении концентрации ионов In^{3+} начинаются в приповерхностном слое микрокристаллов этих образцов. При увеличении x количество фазы кальцита последовательно увеличивается и в объеме образца, а для состава $\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ структуру кальцита имеет 98% объема образца.

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

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50215.162

1. Введение

Одним из наиболее эффективных методов направленного изменения спектральных характеристик боратов редкоземельных ионов, имеющих несколько структурных модификаций, является изменение их структурного состояния, так как каждому структурному состоянию соответствует определенный спектр свечения [1–7]. Поэтому изучение способов направленного управления структурным состоянием, а значит и спектральными характеристиками боратов редкоземельных элементов, представляет значительный интерес, так как бораты могут быть использованы в качестве эффективных люминофоров для светодиодных источников света.

Борат лютеция (LuVO_3) имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит, который образуется при синтезе LuVO_3 при $T = 750\text{--}850^\circ\text{C}$, и кальцит, образующийся при $T = 970\text{--}1100^\circ\text{C}$. Бораты ReVO_3 , где $\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y имеют только одну структурную модификацию — ватерит [8–10]. В работах [4,5] показано, что твердые растворы $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{VO}_3$ ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y) при $x > 0.15\text{--}0.2$, синтезированные при $T = 970\text{--}1100^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuVO_3), кристаллизуются в структуре ватерита.

Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} , используемых в настоящей работе в качестве оптически активных и структурно чувствительных центров свечения, в кальцитной и ватеритной модификациях боратов редкоземельных ионов кардинально отличаются. В спектре люминесценции бората лютеция, легированного евро-

пием, имеющего структуру кальцита, наблюдаются две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и ~ 596 nm (оранжевое свечение) [1,2,4]. Спектр люминесценции ватеритной модификации $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$ содержит три полосы в области длин волн 588–596 nm, 608–613 и 624–632 nm (красное свечение), состоящие из нескольких узких линий [1,2,4].

В работе [8] обнаружено влияние небольших концентраций Ce^{3+} (~ 0.5 at.%) на количество фазы кальцита в двухфазных образцах, содержащих изначально преимущественно фазу ватерита ($\sim 90\%$). Полученные при 970°C образцы $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ содержат $\sim 92\%$ ватерита и $\sim 8\%$ кальцита. В то же время, синтезированные при 970°C соединения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ содержат $\sim 30\%$ фазы кальцита. Таким образом, дополнительное легирование образцов $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ небольшим количеством церия (0.5 at. % Ce^{3+}) приводит к значительному (более чем в 3 раза) увеличению фазы кальцита. Отжиг при 970°C образцов $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, полученных при 850°C и содержащих $\sim 90\%$ ватерита и $\sim 10\%$ кальцита, также приводит к значительному увеличению доли кальцита (до $\sim 30\%$). В спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm) в этих образцах наряду с характерной для ватеритной модификации полосой 369 nm появляется полоса 340 nm, соответствующая кальцитной модификации. Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, содержащих $\sim 30\%$ кальцитной фазы, почти в 2 раза выше, чем в образцах, имеющих структуру ватерита. Таким образом, изменяя соотношение между количеством фаз кальцита и ватерита

в соединении $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, можно в диапазоне длин волн 330–380 nm изменять спектр возбуждения и повышать интенсивность зеленого свечения ($\lambda_{\text{max}} = 542.3 \text{ nm}$) ионов Tb^{3+} .

Следует отметить, что добавление 0.5 at.% церия в однофазные образцы бората лютетия, содержащие 20 at.% Tb и имеющие структуру ватерита, не изменяет их структурного состояния. Синтезированные при 970°C образцы $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$ являются однофазными и имеют структуру ватерита [8].

Влияние небольших добавок ионов Ce^{3+} на структуру двухфазных боратов лютетия, имеющих преимущественно кальцитную модификацию, обнаружено в работе [11]. Дополнительное легирование ионами Ce^{3+} в количестве 0.5–1 at.% двухфазных образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ ($7 < y < 0.12$), в которых доля фазы ватерита не превышает ~20%, приводит к существенному уменьшению количества ватерита. Легирование образцов $\text{Lu}_{0.895}\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$, содержащих 87% кальцита и 13% ватерита, одним at.% Ce^{3+} приводит к уменьшению доли ватерита до 1.5%.

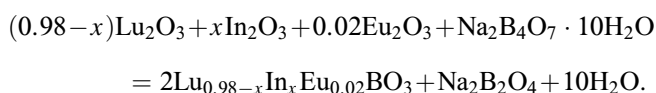
В работе [11] показано, что ионы Ce^{3+} можно использовать в качестве структурно чувствительных и оптически активных меток при анализе структурного состояния боратов редкоземельных элементов, так как спектры возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} , находящихся в кальцитной и ватеритной модификациях LuVO_3 , имеют максимумы, в значительной степени отдаленные друг от друга (~340 и ~370 nm). Для идентификации структурного состояния ортоборатов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ можно также использовать ионы Tb^{3+} , так как высокая эффективность переноса энергии от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} в ортоборатах $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ определяет высокую интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в полосах, соответствующих возбуждению ионов Ce^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \sim 340$ и $\sim 370 \text{ nm}$) [11].

Представляется целесообразным проведение исследований структуры и спектральных характеристик твердого раствора бората лютетия, имеющего два структурных состояния, и бората индия, имеющего только одну структурную модификацию — кальцит [12–14]. В настоящей работе проведены исследования влияния In^{3+} на структуру, ИК-спектры, спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$.

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортобората лютетия, легированного In^{3+} и Eu^{3+} , были синтезированы взаимодействием оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората натрия по реакции



Борсодержащий реагент брался с 10%-ным избытком от стехиометрических количеств. Предварительно исходные компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением воды. После высушивания водных суспензий полученный порошок отжигался при температуре 500°C в течение часа для удаления воды. Далее порошки вновь перетирались, из них прессованием изготавливались таблетки, которые подвергались высокотемпературному отжигу в течение 2 h при $T = 780^\circ\text{C}$. Для получения кальцитной модификации LuVO_3 образцы отжигались при $T = 970^\circ\text{C}$. Полученные продукты обрабатывались водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 wt.% в течение 0.2 h. Выделение поликристаллов ортоборатов проводилось фильтрованием полученной суспензии с последующей промывкой и сушкой продукта на фильтре. Полученные порошки поликристаллов ортоборатов окончательно сушились на воздухе при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 1 h.

2.2. Методы исследований

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

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

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

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

Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений представлены на рис. 1. Фазовый состав образцов приведен в табл. 1. В образце состава

Таблица 1. Влияние концентрации In^{3+} на содержание фаз кальцита и ватерита в ортоборатах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$

Состав	фаза кальцита (S.G. № 167), %	фаза ватерита (S.G. № 15), %
$\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	6	94
$\text{Lu}_{0.95}\text{In}_{0.03}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	12	88
$\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	41	59
$\text{Lu}_{0.93}\text{In}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	57	43
$\text{Lu}_{0.92}\text{In}_{0.06}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	79	21
$\text{Lu}_{0.905}\text{In}_{0.075}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	92	8
$\text{Lu}_{0.897}\text{In}_{0.083}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	95	5
$\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	98	2
$\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	100	0

$\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ доминирует фаза ватерита (94%) пространственная группа $C2/c$ (пр. гр. № 15) [15]. При легировании $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ индием в количестве 3, 4, 6 и 8.3 at.% образцы содержат кальцит [PDF 72-1053] и ватерит, причем при увеличении концентрации ионов In^{3+}

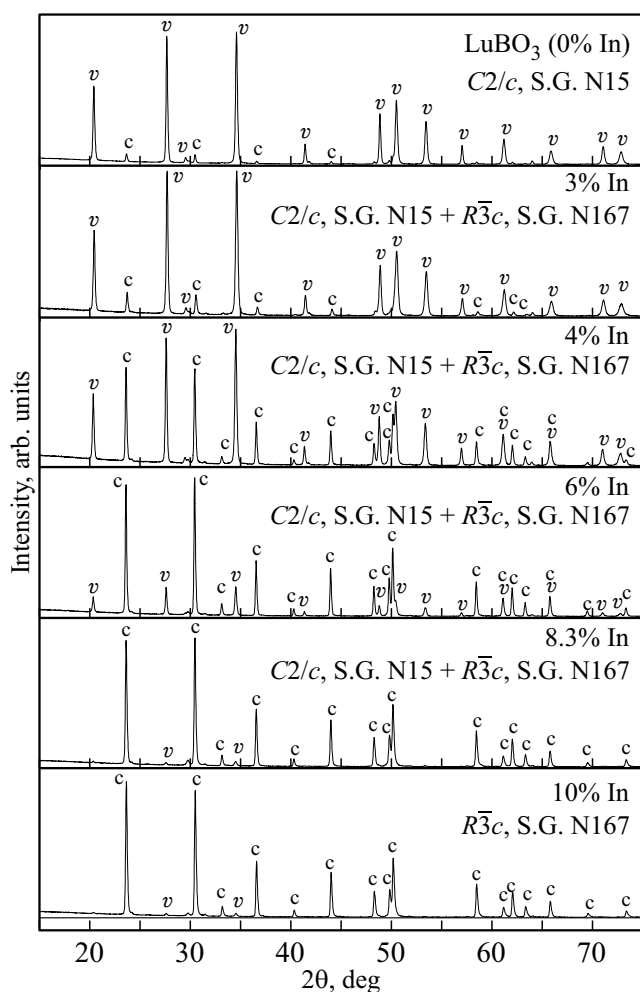


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$).

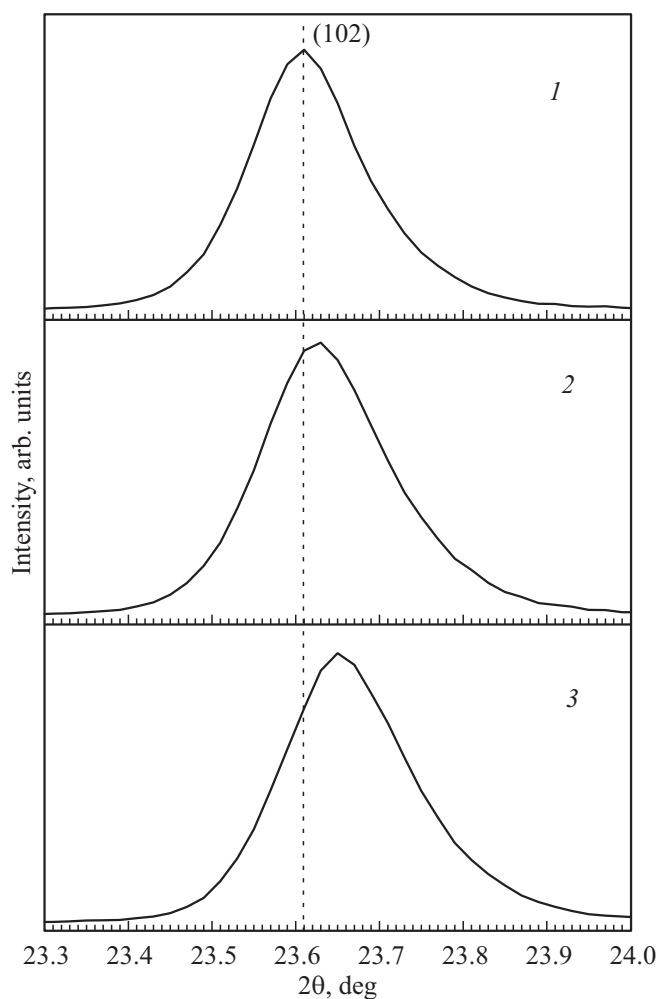


Рис. 2. Положение дифракционного пика (102) для составов: 1 — $\text{Lu}_{0.92}\text{In}_{0.06}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 2 — $\text{Lu}_{0.897}\text{In}_{0.083}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 3 — $\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$.

количество ватерита уменьшается, а кальцита растет. При концентрации легирующей добавки индия 10 at.% образец является практически однофазным и имеет структуру кальцита (содержит всего 2% ватерита).

На рис. 2 показан сдвиг линии (102) кальцитной фазы в область больших углов с увеличением концентрации индия в образцах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ с $x = 0.06, 0.083$ и 0.1 . Такое смещение соответствует уменьшению параметров решетки при вхождении ионов индия в решетку кальцита LuBO_3 и обусловлено тем, что ионный радиус In^{3+} (0.843 Å) меньше ионного радиуса Lu^{3+} (0.867 Å) [16]. Аналогичный эффект наблюдался в работе [17] для образцов $\text{LuBO}_3 + \text{InBO}_3$ при концентрациях InBO_3 от 20 до 40 at.%.

4. Морфология образцов

Как видно из рис. 3, а в ортоборатах $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, содержащих, согласно данным рентгенофазового ана-

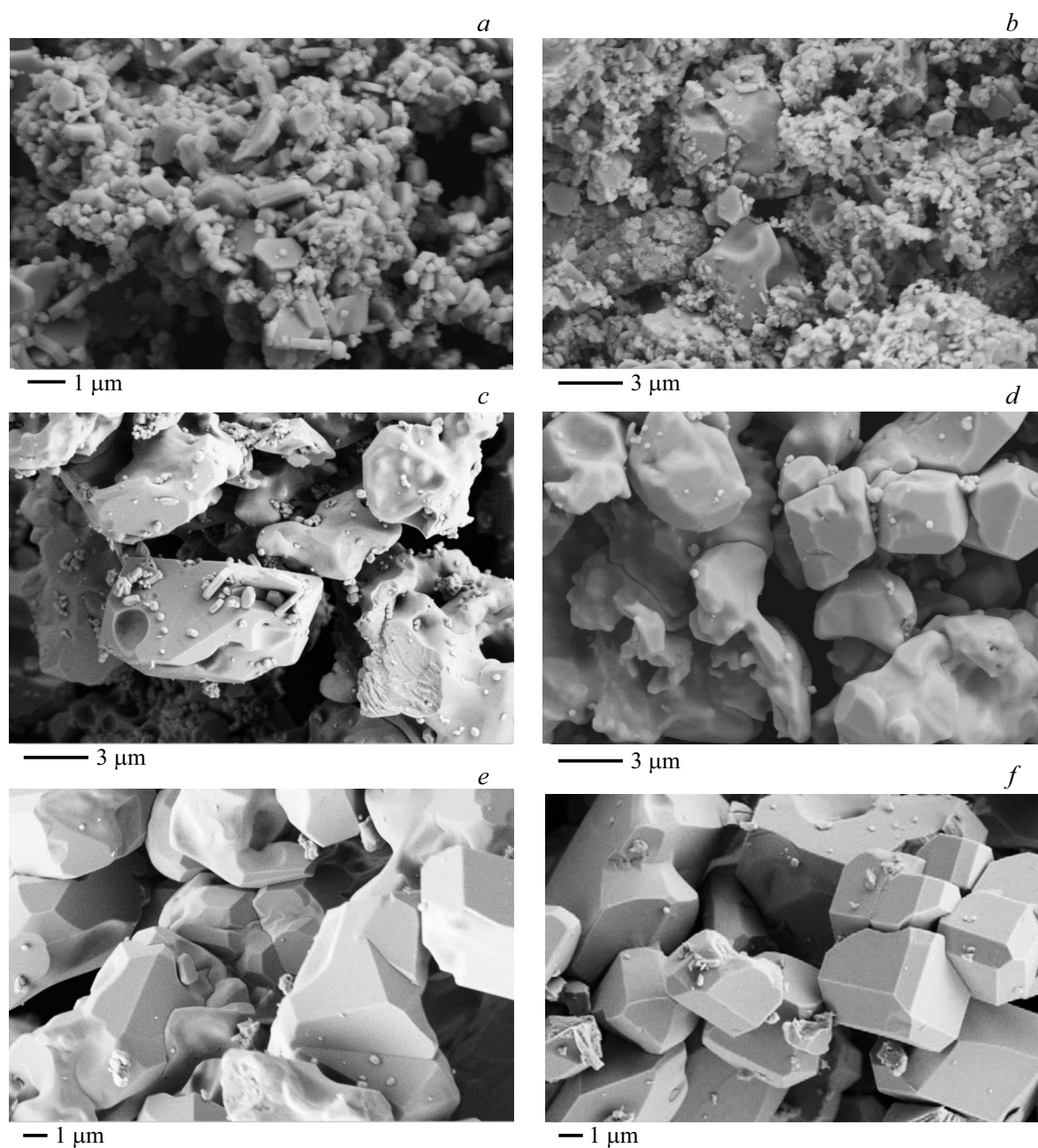


Рис. 3. Морфология образцов. *a* — $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, *b* — $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, *c* — $\text{Lu}_{0.92}\text{In}_{0.06}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, *d* — $\text{Lu}_{0.905}\text{In}_{0.075}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, *e* — $\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, *f* — $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$.

лиза, 94% ватерита и 6% кальцита (табл. 1), наблюдаются микрокристаллы размером $\sim 0.3\text{--}1\ \mu\text{m}$. Такие же микрокристаллы наблюдаются в образцах $\text{Lu}_{0.95}\text{In}_{0.03}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, содержащих 12% ватерита и 88% кальцита. В соединениях $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, содержащих 59% ватерита и 41% кальцита наряду с подавляющим количеством мелких микрокристаллов наблюдаются отдельные более крупные микрокристаллы размером $\sim 3\ \mu\text{m}$ (рис. 3, *b*). При увеличении концентрации индия количество крупных микрокристаллов растет с увеличением доли фазы кальцита. В каче-

стве примера на рис. 3, *c, d* и *e* приведена морфология образцов $\text{Lu}_{0.92}\text{In}_{0.06}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_{0.905}\text{In}_{0.075}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, содержащих 79, 92 и 98% кальцита соответственно. В образцах $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, имеющих структуру кальцита (табл. 1), наблюдаются хорошо ограниченные микрокристаллы размером $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *f*).

5. Результаты ИК-спектроскопии

Ортобораты редкоземельных элементов ReBO_3 ($\text{Re} = \text{Nd}\text{--}\text{Lu}$) в зависимости от редкоземельного эле-

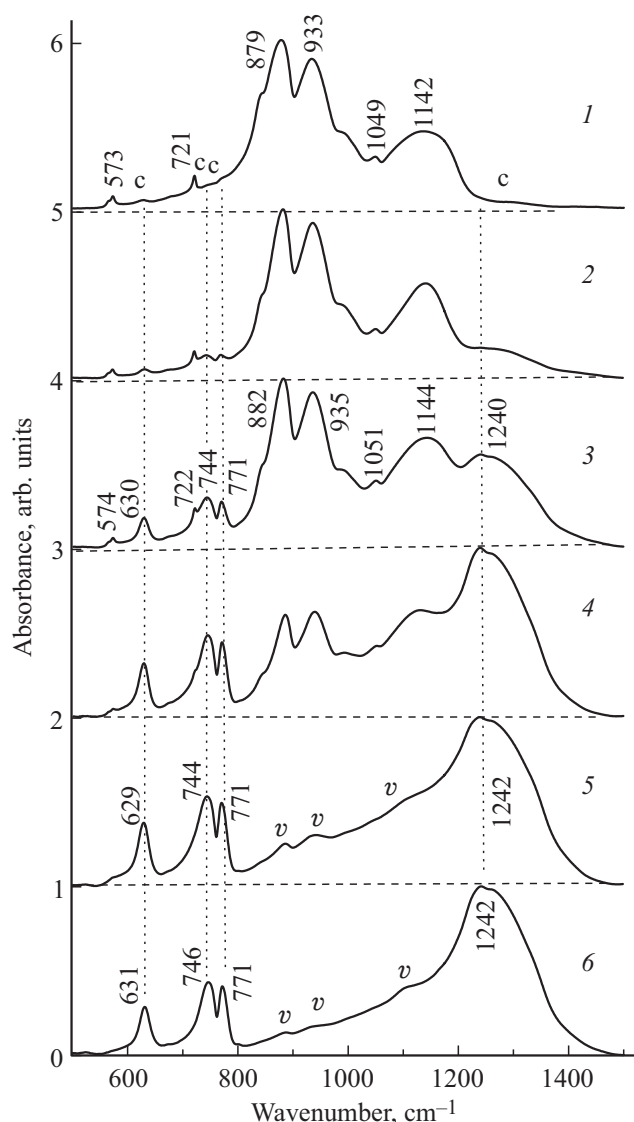


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения ортоборатов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$. 1 — $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 2 — $\text{Lu}_{0.95}\text{In}_{0.03}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 3 — $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 4 — $\text{Lu}_{0.92}\text{In}_{0.06}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 5 — $\text{Lu}_{0.897}\text{In}_{0.083}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 6 — $\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$.

мента Re имеют различные кристаллические структуры (кальцит, арагонит, ватерит), в которых атом бора может быть окружен 3 или 4 атомами кислорода. Применение метода ИК-спектроскопии для исследования структурного состояния этих соединений и твердых растворов на их основе позволяет получать прямую информацию о координации атомов бора, а следовательно, и о кристаллической структуре соединения. Ортоборат лютеция занимает особое место в этом ряду, поскольку имеет две кристаллические модификации, в которых атом бора имеет тригональное окружение (кальцит) и тетраэдрическое (ватерит). Для LuBO_3 со структурой кальцита экспериментально наблюдаемое ИК-поглощение, обусловленное валентными колебаниями связей В–О,

находится вблизи 1300 cm^{-1} [18,19]. Если LuBO_3 имеет структуру ватерита, это поглощение смещено в область более низких частот примерно на 250 cm^{-1} [1,5,18,19].

На рис. 4 приведены спектры ИК-поглощения соединений $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, где $x = 0, 0.03, 0.04, 0.06, 0.083$ и 0.1 (спектры 1–6). В ИК-спектре поглощения $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (рис. 4, спектр 1) наблюдаются интенсивные линии $573, 721, 879, 933, 1049$ и 1142 cm^{-1} , которые в соответствии с [1,5,18,19] характерны для LuBO_3 со структурой ватерита. Кроме линий фазы ватерита в спектре присутствуют широкие слабые линии, обозначенные на спектре 1 как „с“. Согласно данным рентгенофазового анализа образец состава $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, полученный методом твердофазного синтеза при $T = 780^\circ\text{C}$ (температуре существования низкотемпературной фазы ватерита), имеет преимущественно структуру ватерита (94%) и содержит небольшое количество фазы кальцита (6%). В ИК-спектрах образцов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, содержащих 3.0, 4.0 и 6.0 at.% индия (рис. 4, спектры 2, 3, 4), наблюдается увеличение относительной интенсивности линий „с“ и уменьшение их полуширины, при этом максимумы линий хорошо обозначаются. Их спектральное положение ($630, 744, 771$ и 1240 cm^{-1} , спектр 3) характерно для колебаний связей В–О в фазе кальцита LuBO_3 (тригональная координация атомов бора) [18,19]. В то же время относительная интенсивность линий поглощения фазы ватерита уменьшается, что хорошо видно из сравнения спектров 1 и 4. В ИК-спектрах образцов $\text{Lu}_{0.897}\text{In}_{0.083}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (спектры 5 и 6) наблюдаются интенсивные линии поглощения кальцита $631, 746, 771$ и 1242 cm^{-1} и едва заметные линии фазы ватерита (обозначено „v“). Согласно данным рентгенофазового анализа фаза кальцита в образцах, содержащих 8.3 и 10 at.% индия составляет 95 и 98% соответственно (табл. 1).

Таким образом, методом ИК-спектроскопии можно наблюдать трансформацию структуры соединения $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ из ватерита в кальцит при увеличении концентрации индия.

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции

Для изучения спектральных характеристик твердых растворов ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$, свечение которых при фотовозбуждении отсутствует, целесообразно использовать структурно чувствительные и оптически активные Re^{3+} -ионы („метки“), свечение которых находится в области прозрачности всех структурных модификаций образца. Для $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{BO}_3$ таким требованиям, несомненно, удовлетворяют ионы Eu^{3+} , основные максимумы свечения которых находятся в области длин волн $580\text{--}630\text{ nm}$, а ширины запрещенных зон кальцитной и ватеритной модификаций LuBO_3 равны ~ 6.4 и 7 eV соответственно [20].

Как известно, Re^{3+} -ионы (в том числе и Eu^{3+}) чувствительны к ближайшему окружению [21,22]. Поэтому по изменению спектральных характеристик Re^{3+} -ионов можно судить об изменении их локального окружения, даже тогда, когда дальний порядок (определенная структурная модификация) отсутствует.

Оптически активными в Re^{3+} являются переходы между $4f^n$ -состояниями. Как известно, эти переходы запрещены по четности, однако запрет частично снимается внешним кристаллическим полем, благодаря чему эти электронные переходы оказываются возможными. Энергия взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем значительно больше, чем ширины линий, обусловленных переходами между $4f^n$ -состояниями [21,22]. Поэтому при изменении локальной симметрии вокруг ионов Re^{3+} наблюдаются существенные изменения их спектральных характеристик. Внедрение в образец оптически активных и структурно-чувствительных меток (ионов Eu^{3+}) позволяет следить за его структурным состоянием, как в объеме, так и на поверхности образца. В работах [23–25] показано, что если ближний порядок вокруг ионов Eu^{3+} во всем образце одинаков, о чем свидетельствует совпадение спектров люминесценции (СЛ) приповерхностного слоя образца и его объема, то образец является однофазным.

Информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в объеме образца можно получить, возбуждая люминесценцию редкоземельных ионов светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} в области прозрачности образца ($\lambda_{\text{ex}} \sim 394$ и ~ 466 nm, электронные переходы ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ соответственно) [1,2,23,24].

Возбуждение свечения редкоземельных ионов светом с энергией, находящейся в области интенсивного поглощения образца, позволяет получить информацию о локальном окружении ионов Re^{3+} в приповерхностном слое кристалла. Для исследованных в настоящей работе образцов, содержащих Eu^{3+} , область длин волн, при которых наблюдается интенсивное поглощение, находится при $\lambda = 225\text{--}275$ nm (полоса с переносом заряда (ППЗ)) [1,26,27].

Следует отметить, что при рентгенофазовом анализе образцов мы получаем информацию о структуре образца, усредненную по его объему, определяемому глубиной проникновения рентгеновского излучения, которая составляет в наших экспериментах ~ 10 μm . Так как максимальный размер исследуемых в настоящей работе микрокристаллов равен ~ 5 μm (рис. 2), то при рентгенофазовом анализе мы получаем информацию о структуре всего образца. В то же время, структуры на поверхности и в объеме образца могут существенно отличаться [23,25]. Поэтому использование оптически активных и структурно-чувствительных меток, которые дают возможность исследования структуры приповерхностного слоя и объема образца $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ в зависимости от концентрации In^{3+} , позволяет получать

более полную информацию об изменении структурного состояния исследуемых соединений.

6.1. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$

Спектры люминесценции кальцитной и ватеритной модификаций $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ представлены на рис. 5 (спектры 1 и 2). Наиболее интенсивными для кальцитной модификации бората лютетия, легированного европием, являются полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm (электронный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) [1,2,4]. При возбуждении образца светом в максимуме резонансного возбуждения Eu^{3+} ионов $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) и в коротковолновой области спектра (полоса с переносом заряда, ППЗ) ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm) наблюдаются одни и те же спектры свечения [4]. В спектре люминесценции ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ наиболее интенсивными являются полосы $588\text{--}596$ nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), $608\text{--}613$ и $624\text{--}632$ nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), каждая из которых состоит из нескольких узких полос [4]. В первой группе, а также во всем спектре, наиболее интенсивной является полоса

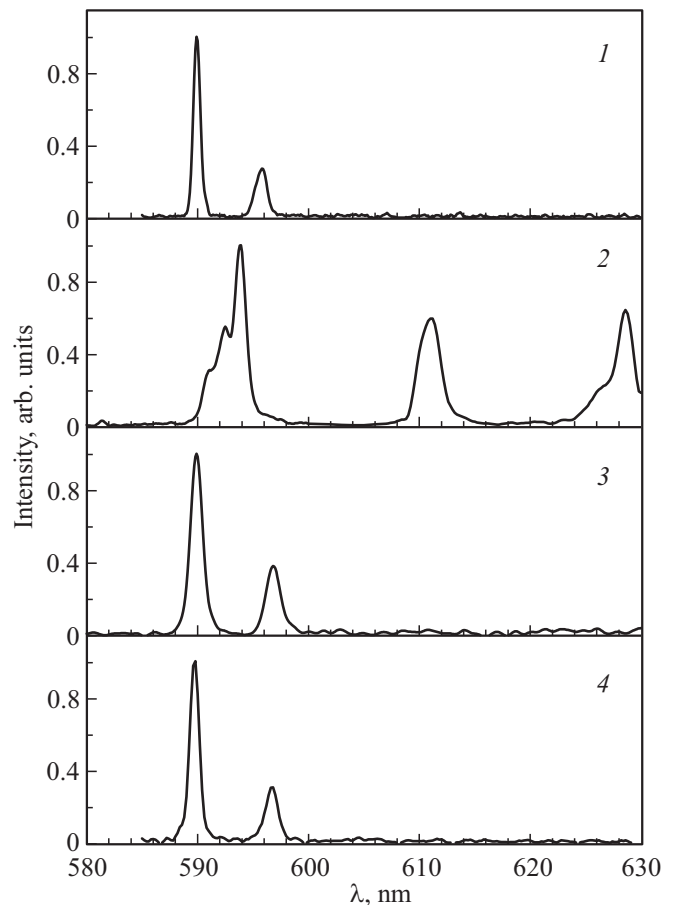


Рис. 5. Спектры люминесценции ортоборатов. 1 — кальцитная модификация $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 2 — ватеритная модификация $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 3, 4 — $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$. 1, 2, 3 — $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm, 4 — $\lambda_{\text{ex}} = 238$ nm.

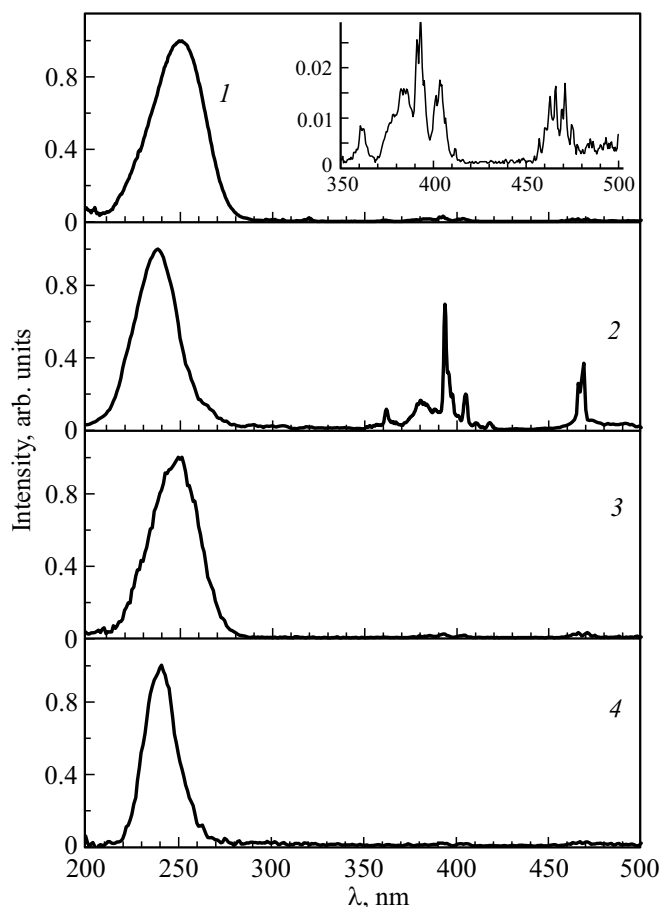


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов. 1 — кальцитная модификация $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$), 2 — ватеритная модификация $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 593.3 \text{ nm}$), 3 — $\text{Lu}_{0.905}\text{In}_{0.075}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$), 4 — $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$).

593.3 nm, во второй — 611.2 nm, а в третьей — 628 nm. Также, как и в кальцитной модификации, спектры люминесценции ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ идентичны при резонансном возбуждении Eu^{3+} ионов ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) и при возбуждении светом в области ППЗ ($\lambda_{\text{ex}} \sim 238 \text{ nm}$).

В спектре люминесценции образцов $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, имеющих только одну структурную модификацию — кальцит, наблюдаются две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и 597 nm , как при возбуждении образца в области ППЗ ($\lambda_{\text{ex}} \sim 238 \text{ nm}$), так и при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) (рис. 5, спектры 3, 4).

В то же время, в исследованном в работах [13,14] спектре люминесценции (СЛ) $\text{InBO}_3(\text{Eu})$ полоса 597 nm наблюдается в виде плеча, что, скорее всего, связано с недостаточно высоким спектральным разрешением, используемым при регистрации СЛ в этих работах.

Спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивной полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$) кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ содержит интенсивную коротковолновую полосу ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$) (по-

лосу с переносом заряда) и слабые резонансные полосы иона Eu^{3+} — 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) и $466\text{--}470 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) (рис. 6, спектр 1). Спектры возбуждения люминесценции полос 589.8 и 595.7 nm совпадают.

На рис. 6, спектр 2, представлен спектр возбуждения люминесценции полосы свечения $\lambda_{\text{max}} = 593.3 \text{ nm}$ ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$. Он содержит полосу с переносом заряда ($\lambda_{\text{max}} \sim 238 \text{ nm}$) и резонансные полосы 394 , 466 и $\sim 468.5 \text{ nm}$. Важно отметить кардинальное различие спектров возбуждения люминесценции основных полос люминесценции кальцитной и ватеритной фаз бората лютетия, легированного европием. В СВЛ кальцитной фазы $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ интенсивность коротковолновой полосы ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$) более чем в 30 раз превосходит наиболее интенсивную резонансную полосу ($\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$). В то же время, в СВЛ ортобората $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, имеющего структуру ватерита, амплитуда ППЗ ($\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$) только лишь в ~ 1.5 раза интенсивнее полосы 394 nm . В спектре возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ортобората $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$) (рис. 6, спектр 4) наибольшую интенсивность имеет полоса с переносом заряда ($\lambda_{\text{max}} \sim 238 \text{ nm}$), а интенсивность резонансной полосы $\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$, также как и в СВЛ кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (рис. 6, спектр 1), более чем в 30 раз меньше интенсивности ППЗ.

6.2. Спектральные характеристики ортоборатов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$

Спектры люминесценции (СЛ) соединений $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($x = 0.03, 0.04, 0.06, 0.083$ и 0.1) при возбуждении светом, соответствующим резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) и в максимуме полосы с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} \sim 250 \text{ nm}$) представлены на рис. 7. Как видно из рис. 7, спектр 2, уже при концентрации ионов In^{3+} 3 at.% в СЛ приповерхностного слоя образца ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$), наряду с полосами, характерными для ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, появляются линии с $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и 596 nm , характерные для кальцитной модификации этого образца. В то же время, СЛ объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) совпадает со спектром ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (рис. 7, спектр 1). Образцы $\text{Lu}_{0.95}\text{In}_{0.03}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, согласно данным рентгенофазового анализа содержат 12% кальцита и 88% ватерита (табл. 1). В образцах $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ СЛ приповерхностного слоя содержит только полосы Eu^{3+} , характерные для кальцитной модификации бората лютетия ($\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и 596 nm) (рис. 7, спектр 4). В то же время при возбуждении объема образцов, содержащих 4 at.% ионов In^{3+} , в СЛ наблюдаются такие же полосы, как и в ватеритной структуре $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (рис. 7, спектр 3). Эти образцы содержат 41% кальцита и 59% ватерита (табл. 1). При концентрации ионов In^{3+}

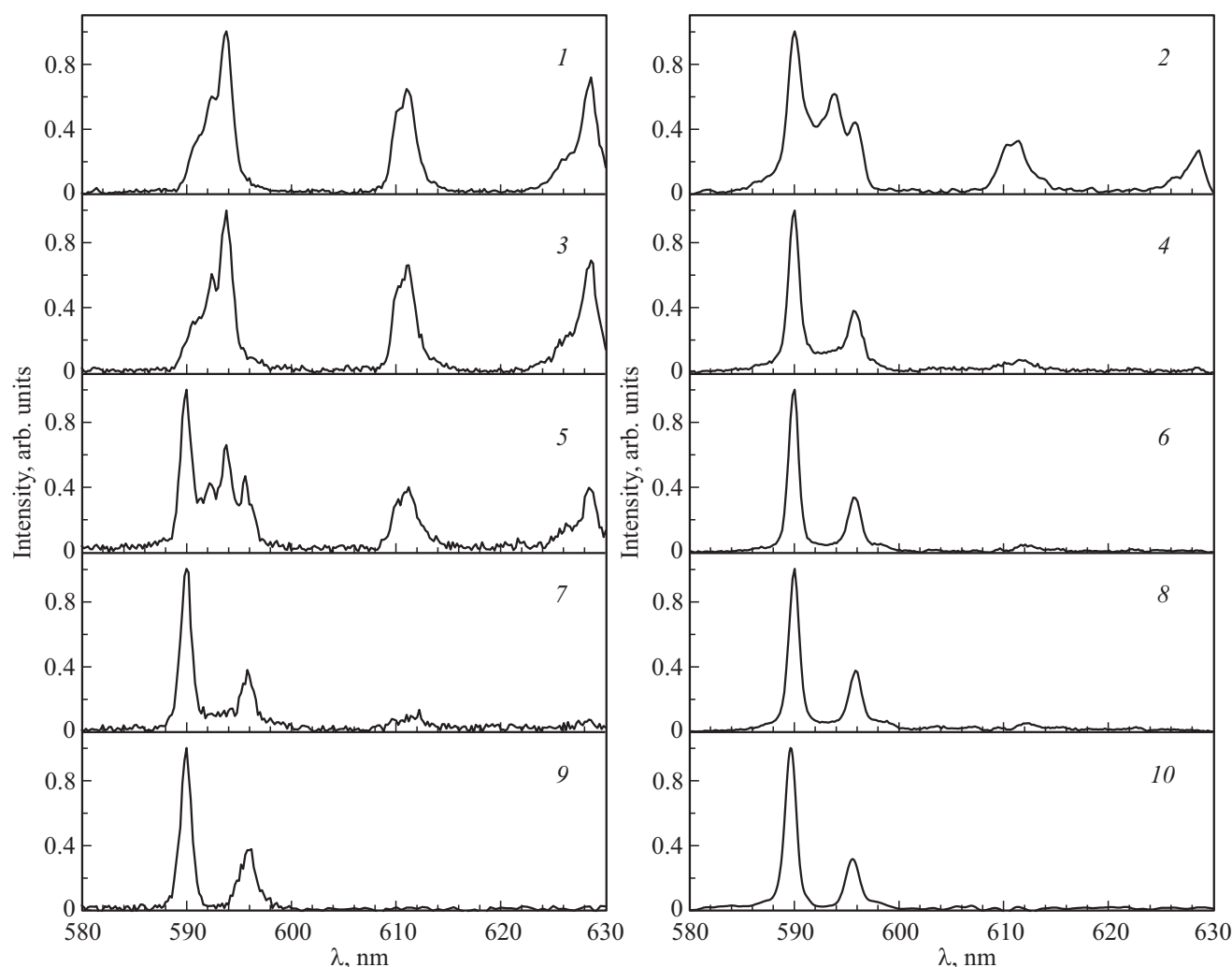


Рис. 7. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$. 1, 2 — $\text{Lu}_{0.95}\text{In}_{0.03}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 3, 4 — $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 5, 6 — $\text{Lu}_{0.93}\text{In}_{0.06}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 7, 8 — $\text{Lu}_{0.905}\text{In}_{0.075}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 9, 10 — $\text{Lu}_{0.88}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, 1, 3, 5, 7 и 9 — $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, 2, 4, 6, 8 и 10 — $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$.

5 и 6 at.% полосы люминесценции, характерные для кальцитной модификации, наблюдаются не только при возбуждении приповерхностного слоя образца, но также и при возбуждении объема образца (рис. 7, спектры 5, 6). Однако в этих образцах СЛ объема образца содержит также полосы, характерные для ватеритной модификации бората лютеция (рис. 7, спектр 5). Количество фазы кальцита в этих образцах равно 57 и 79% соответственно (табл. 1). Спектры люминесценции $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ при $x \geq 0.075$ при возбуждении приповерхностного слоя и объема образца содержат только полосы $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и 596 nm , характерные для ионов Eu^{3+} в кальцитной модификации бората лютеция (рис. 7, спектры 7, 8, 9, 10). В этих образцах, согласно данным рентгенофазового анализа, содержится более 91% кальцитной фазы. Важно отметить, что наблюдается корреляция между спектрами люминесценции и структурой соединений $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$.

Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения соединения $\text{Lu}_{0.905}\text{In}_{0.075}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 590 \text{ nm}$) содержит интенсивную коротковолновую полосу ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$) (полосу с переносом заряда) и слабые резонансные полосы иона Eu^{3+} 394 и 466–470 nm (рис. 6, спектр 3). Этот спектр практически совпадает со СВЛ кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (рис. 6, спектр 1).

Таким образом, использование ионов Eu^{3+} в качестве структурно-чувствительных и спектрально активных меток позволяет проследить за изменением локальной симметрии вокруг Eu^{3+} в приповерхностном слое и в объеме образца при увеличении концентрации ионов In^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и более подробно изучить процесс влияния индия на структурные характеристики этих соединений. При концентрации ионов In^{3+} 3 at.% в приповерхностном слое микрокристаллов этих образцов, наряду с ватеритной возникает кальцитная модификация. При 4 at.% ионов In^{3+} ближайшее

окружение вокруг ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое соответствует фазе кальцита, в то время как в объеме образца все еще наблюдается только фаза ватерита. При концентрации индия 5 и 6 at.% изменение структурного состояния начинается и в объеме образца, а при 8–10 at.% In^{3+} весь образец (и приповерхностный слой, и объем образца) имеет структуру кальцита.

В настоящей работе показано влияние ионов In^{3+} на структурную модификацию твердого раствора ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$. Образцы, синтезированные при $T = 780^\circ\text{C}$ (температуре существования низкотемпературного ватерита LuVO_3), при $x > 0.08–0.1$ имеют структуру кальцита, в тоже время известно, что кальцитная модификация LuVO_3 образуется при более высоких температурах ($T \sim 1000^\circ\text{C}$), а ортоборат InVO_3 имеет только одну структурную модификацию — кальцит. Т.е. при небольшой концентрации ионов In^{3+} (~ 10 at.%) твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ становится однофазным: он имеет только одну структурную модификацию — кальцит. Этот процесс подобен тому, который был обнаружен в работах [4,5]. Действительно, твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{VO}_3$, состоящий из двух ортоборатов — LuVO_3 и ReVO_3 ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y), имеющих одну структурную модификацию — ватерит, при $x > 0.15–0.2$ кристаллизуется при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцита LuVO_3) в структуре ватерита. Ортоборат $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{VO}_3$ при $x > 0.15–0.2$ имеет только одну структурную модификацию — ватерит.

Интересно отметить, что в работе [17] при исследовании образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$, полученных в температурной области существования высокотемпературного ватерита LuVO_3 (1500°C), методами рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа была обнаружена перестройка кристаллической структуры $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ из ватерита в кальцит при концентрации индия 20 at.% и более. Следует обратить внимание на то, что изменение структурного состояния в полученных при 1500°C образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ (ватерит — кальцит) осуществляется при концентрациях индия в ~ 2 раза выше, чем в исследованных в настоящей работе образцах $\text{Lu}_{0.098-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$, полученных при температуре 780°C — температуре существования низкотемпературного ватерита.

Как отмечалось, в приповерхностном слое соединения $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ на глубине поглощения света с $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm наблюдается свечение, характерное только для кальцитной модификации, в то время как свечение объема этого образца при резонансном возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) соответствует ватеритной структуре. Согласно данным рентгенофазового анализа борат лютеция, легированный 4 at.% In^{3+} , содержит 41% кальцитной фазы, которая согласно данным спектральных исследований сосредоточена в приповерхностном слое. Размер микрокристаллов $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ составляет $\sim 0.3–3$ μm (рис. 2, b). Для образцов с размерами 0.3, 1 и 3 μm толщина приповерхностного слоя, который содержит 41% объема образца, составляет $d = 0.02,$

Таблица 2. Коэффициент поглощения света, соответствующего максимуму ППЗ для микрокристаллов $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$

Размер микрокристалла, 10^{-4} cm	$d,$ 10^{-6} cm	$J/J_0,$ %	$\alpha,$ 10^5 cm^{-1}
0.3 × 0.3 × 0.3	2	99	23
		90	11
1 × 1 × 1	6.7	99	6.8
		90	3.4
3 × 3 × 3	20	99	2.3
		90	1.1

Примечание. d — толщина приповерхностного слоя, который содержит 41% объема образца, J/J_0 — величина поглощения света в приповерхностном слое образца.

0.067 и 0.2 μm и практически не зависит от формы образца (куб, многогранник, шар,). Интенсивность света, прошедшего через поверхностный слой образца, равна $J = J_0 e^{-\alpha d}$, где α — коэффициент поглощения в полосе 250 nm. Если предположить, что в приповерхностном слое поглощается 90 или 99% света, то коэффициент поглощения α в слое толщиной $d = 0.02, 0.067$ и 0.2 μm будет составлять $(23–1.1) \cdot 10^5$ cm^{-1} (табл. 2). Таким образом, из сопоставления данных спектральных исследований приповерхностного слоя и рентгеноструктурных характеристик образца удастся произвести оценку коэффициента поглощения порошкообразного (непрозрачного) образца $\text{Lu}_{0.94}\text{In}_{0.04}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ в полосе с переносом заряда. Значение $\alpha \sim 10^5–10^6$ cm^{-1} .

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров поглощения, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$.

Установлено, что твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$, состоящий из бората лютеция (LuVO_3), имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и ортобората индия (InVO_3), имеющего только одну структурную модификацию — кальцит, при $x > 0.08–0.1$ кристаллизуется только в структуре кальцита.

Показано, что увеличение концентрации ионов In^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$, синтезированных при 780°C (температуре существования ватерита LuVO_3), приводит к увеличению фазы кальцита. При $x = 0.03, 0.04, 0.06, 0.083$ и 0.1 объемная доля фазы кальцита составляет 12, 41, 79, 95 и 98% соответственно.

Впервые проведены исследования люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при возбуждении в полосе с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm) и при резонансном

возбуждении ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$), которые позволили получить информацию о структуре приповерхностного слоя и объема этих образцов. Исследование спектров люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света позволило установить:

— структурные преобразования в ортоборатах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при увеличении концентрации ионов In^{3+} начинаются в приповерхностном слое микрокристаллов этих образцов,

— при $x \geq 0.04$ приповерхностный слой имеет структуру кальцита,

— при $x = 0.05, 0.06, 0.083$ и 0.1 количество фазы кальцита последовательно увеличивается в объеме образца,

— при $x = 0.1$ структуру кальцита имеет 98% объема образца.

Бораты редкоземельных элементов, легированные европием, имеют высокую интенсивность свечения, являются химически и радиационно стойкими, имеют высокую теплопроводность. Поэтому соединение $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при $0.04 \leq x \leq 0.1$ можно рассматривать в качестве эффективного люминофора для светодиодов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП Института физики твердого тела РАН за исследование образцов методом ИК-спектроскопии, а также их морфологии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 697 (2005).
- [2] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 4336 (2008).
- [3] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. *ФТТ* **55**, 336 (2013).
- [4] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 19 (2015).
- [5] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1558 (2015).
- [6] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **58**, 564 (2016).
- [7] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **59**, 1150 (2017).
- [8] J. Hälsö. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 257 (1987).
- [9] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 1030 (1961).

- [10] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [11] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **62**, 1888 (2020).
- [12] D. Santamaría-Pérez, O. Gomis, J. Angel Sans, H.M. Ortiz, A. Vegas, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, D. Martínez-García, B. García-Domene, André L.J. Pereira, F. Javier Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, F. Piccinelli, M. Bettinelli, C. Popescu. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4354 (2014).
- [13] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Mater. Res. Bull.* **94**, 31 (2017).
- [14] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Solid State Sci.* **67**, 76 (2017).
- [15] Zhi-Jun Zhang, Teng-Teng Jin, Meng-Meng Xu, Qing-Zhen Huang, Man-Rong Li, Jing-Tai Zhao. *Inorg. Chem.* **54**, 969 (2015).
- [16] А.Г. Рябухин. *Изв. Челябинского науч. центра* **4**, 33 (2000).
- [17] Y. Wu, D. Ding, F. Yang, S. Pan, G. Ren. *Mater. Res. Bull.* **47**, 106 (2012).
- [18] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **65A**, 173 (1961).
- [19] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 110 (2002).
- [20] В.С. Левушкина, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. *ФТТ* **56**, 2176 (2014).
- [21] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель*. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [22] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [23] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Синецын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 1458 (2006).
- [24] S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, V.V. Sinitsyn, I.M. Shmyt'ko, B.S. Red'kin, S.S. Khasanov. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55**, 1128 (2008).
- [25] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синецын. *ЖЭТФ* **137**, 867 (2010).
- [26] D. Hrníak, E. Zych, L. Kepinski, W. Strek. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 111 (2003).
- [27] J. Yang, C. Li, X. Zhang, Z. Quan, C. Zhang, H. Li, J. Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 4336 (2008).

Редактор Т.Н. Василевская