

09,04

Эволюция спектральных и структурных характеристик ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$

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

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 28 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 28 февраля 2021 г.

Принята к публикации 2 марта 2021 г.

Проведены исследования структуры, спектров ИК-поглощения и люминесценции твердых растворов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.15$. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Показано, что ортобораты $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, состоящие из бората лютеция LuVO_3 , имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и бората гадолиния GdVO_3 , имеющего только одну структурную модификацию (ватерит), при $x \leq 0.05$ образуют твердый раствор со структурой кальцита и размером микрокристаллов $15\text{--}20\ \mu\text{m}$. При увеличении x количество фазы ватерита последовательно увеличивается и при $x \geq 0.1$ весь объем образца имеет структуру ватерита. При концентрациях Gd^{3+} $0.05 < x \leq 0.1$ образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ являются двухфазными.

Впервые показано, что при $x > 0.05$ фаза ватерита появляется как в объеме крупных микрокристаллов ($15\text{--}20\ \mu\text{m}$), так и в виде мелких микрокристаллов ($1\text{--}2\ \mu\text{m}$).

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

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51045.037

1. Введение

Однозначное соответствие между спектрами свечения боратов редкоземельных элементов и их структурным состоянием позволяет направленным образом управлять спектральными характеристиками боратов путем изменения их структуры [1–9]. Так как бораты могут быть использованы в качестве эффективных люминофоров для светодиодных источников света, то изучение способов направленного изменения их спектральных характеристик представляет значительный интерес.

Существенные различия в спектрах люминесценции различных структурных модификаций наблюдаются для боратов редкоземельных элементов, легированных ионами Eu^{3+} . В спектрах люминесценции образцов $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$, имеющих структуру кальцита, наблюдаются две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и $595.7\ \text{nm}$ (электронный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) [2,4,5]. Спектр люминесценции ватеритной модификации $\text{REVO}_3:(\text{Eu})$, где RE — Lu, Y, Gd содержит три полосы: в области длин волн $588\text{--}596\ \text{nm}$ (электронный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), $608\text{--}613$ и $624\text{--}632\ \text{nm}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) [1,2,4,10].

Значительные изменения спектров люминесценции ионов Eu^{3+} при изменении структурного состояния боратов редкоземельных элементов позволяют использовать в этих соединениях ионы Eu^{3+} в качестве структурно-чувствительных и оптически активных меток для идентификации их структуры. Как известно, RE^{3+} — ионы (в том числе и Eu^{3+}) чувствительны к ближайшему окружению [11,12]. Поэтому по изменению

спектральных характеристик RE^{3+} -ионов можно судить об изменении их локального окружения даже тогда, когда дальний порядок (определенная структурная модификация) отсутствует.

Следует особо отметить, что внедрение в образец ионов Eu^{3+} позволяет следить за его структурным состоянием как в объеме, так и на поверхности образца. В работах [13–15] 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 кристалла можно получить, возбуждая люминесценцию ионов Eu^{3+} светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} в области прозрачности кристалла ($\lambda_{\text{ex}} \sim 394$ и $\sim 466\ \text{nm}$, электронные переходы $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ и $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ соответственно) [1,2,13–15].

Возбуждение свечения редкоземельных ионов светом с энергией, находящейся в области интенсивного поглощения образца, позволяет получить информацию о локальном окружении ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое кристалла. Для исследованных в настоящей работе ортоборатов, содержащих Eu^{3+} , область длин волн, при которых наблюдается интенсивное поглощение, находится при $\lambda = 225\text{--}275\ \text{nm}$ (полоса с переносом заряда (ППЗ)) [1,2,13–16].

Использование этой, разработанной нами, методики исследования локального окружения редкоземельного

иона позволило получить информацию о формировании структуры на поверхности и в объеме микрокристаллов в твердом растворе $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ [9].

В работе [9] установлено, что твердый раствор $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$, состоящий из бората лютеция (LuVO_3), имеющего две устойчивые структурные модификации — ватерит (пр. гр. $C2/c$) и кальцит (пр. гр. $R\bar{3}c$), 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 проведенные в работе [9] исследования люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при возбуждении в полосе с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$) и при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) показали, что структурные преобразования в ортоборатах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ при увеличении концентрации ионов In^{3+} начинаются в приповерхностном слое микрокристаллов этих образцов:

- 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 и в объеме образца.

В работах [4,5] показано, что твердые растворы, состоящие из бората лютеция (LuVO_3), имеющего, как отмечалось, две устойчивые структурные модификации (ватерит и кальцит) и боратов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$ и Y), имеющих только одну структурную модификацию — ватерит [17–19], при $x > 0.15-0.2$, синтезированные при $T = 970-1100^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuVO_3), кристаллизуются в структуре ватерита. Представляется целесообразным провести исследование структурных преобразований на поверхности и в объеме микрокристаллов $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ при увеличении концентрации RE^{3+} .

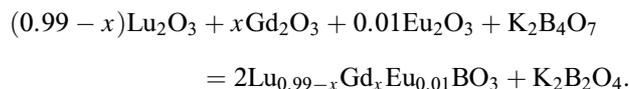
В настоящей работе проведены исследования влияния Gd^{3+} на структуру, ИК-спектры и спектры люминесценции твердого раствора $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при возбуждении поверхности и объема микрокристаллов этого соединения при $0 \leq x \leq 0.15$. Полученная информация дала возможность определить локализацию образующейся новой фазы при изменении x .

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортобората лютеция, легированного Gd^{3+} и Eu^{3+} , были синтезированы взаимодействием оксидов редкоземельных элементов

с расплавом тетрабората калия по реакции



Количество тетрабората калия, взятое в реакцию, обеспечивало 10–20% избыток борсодержащего реагента относительно стехиометрического. Исходными соединениями для синтеза ортобората лютеция были тетраборат калия $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, оксиды Lu_2O_3 , Eu_2O_3 и Gd_2O_3 , азотная кислота. Все использованные химические вещества соответствовали квалификации „ЧДА“. Ионы Lu^{3+} , Eu^{3+} и Gd^{3+} вводили в реакцию в виде водных растворов нитратных солей, которые получали растворением исходных оксидов редких земель в азотной кислоте. Синтез микрокристаллических порошков ортобората лютеция проводился следующим образом. Взвешенное количество кристаллического тетрабората калия (гидрата) и водные растворы нитратов редких земель помещали в керамическую чашку и тщательно перемешивали. Полученную водную суспензию нагревали на плитке и при осторожном кипении отгоняли воду. После чего полученный продукт отжигали при температуре 600°C в течение 20 min для удаления остаточной влаги и разложения нитратных солей. Твердый продукт перетирали в агатовой ступке и полученный порошок переносили в керамический тигель объемом 5 ml для высокотемпературного отжига в течение 2 h 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 водной суспензии с последующей промывкой и сушкой продукта на фильтре. Полученные порошки поликристаллов ортоборатов окончательно сушились на воздухе при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 0.5 h.

Для выяснения влияния скорости охлаждения продукта после высокотемпературного отжига на морфологию получившихся микрокристаллов ортобората лютеция охлаждение проводилось в двух режимах: быстрое и медленное охлаждение.

При быстром охлаждении тигель с продуктом после выдержки при 970°C сразу извлекался из печи и остывал на воздухе. Время охлаждения продукта до 750°C , то есть до температуры затвердевания расплава, составляло не более 3 min.

В режиме медленного охлаждения тигель с продуктом оставался в печи, температура которой после двухчасовой выдержки при 970°C снижалась по программе с постоянной скоростью, при этом время охлаждения продукта до 750°C составило 20 h.

Для фракционного разделения порошка ортоборатов по размерам микрокристаллов был использован седиментационный метод в водной среде.

2.2. Методы исследований

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

ИК-спектры поглощения образцов измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне $400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Для измерений порошки поликристаллов перетирались в агатовой ступке, а затем тонким слоем наносились на кристаллическую шлифованную подложку KBr. Измерение спектров таких образцов проводилось в вакуумированном отсеке прибора. С помощью ИК-микроскопа NuRegion Фурье-спектрометра в спектральном диапазоне $600\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$ с поля $50 \times 50 \mu\text{m}$ также были измерены спектры пропускания микрокристаллов, помещенных на кристаллическую пластинку CaF_2 .

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 $200\text{--}1000 \text{ nm}$, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности $200\text{--}800 \text{ nm}$) и усилительной системой. Монохроматор МДР-4 использовался для изучения спектров возбуждения люминесценции образцов, монохроматор МДР-6 применялся для изучения спектров люминесценции.

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

3. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений приведены на рис. 1. Фазовый состав образцов приведен в таблице. Образцы составов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.05$ являются однофазными и имеют структуру кальцита (PDF 72-1053) — ромбоэдрическую, $R\bar{3}c$ (пр. гр. № 167), $Z = 6$. В диапазоне концентраций Gd^{3+} $0.05 < x \leq 0.1$ твердый раствор $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ является двухфазным — наряду со структурой кальцита наблюдается фаза ватерита — моноклинная, $C2/c$ (пр. гр. № 15), $Z = 12$ [20]. Количество фазы ватерита растет с увеличением концентрации ионов Gd^{3+} . При концентрациях Gd^{3+} 6.5, 8 и 10 at.% образцы содержат 25, 77 и 94% фазы ватерита соответственно (таблица). При $x > 0.1$ соединение $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ снова становится однофазным и имеет структуру ватерита.

Зависимости объемов элементарных ячеек кальцитной и ватеритной фаз ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.15$, приведенные к $Z = 6$, представлены на

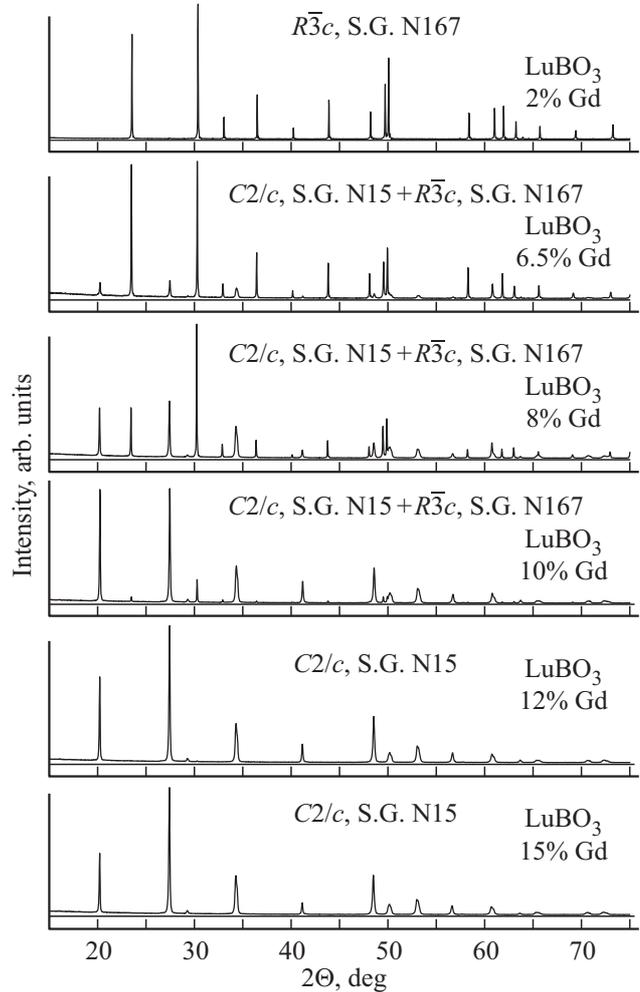


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.15$).

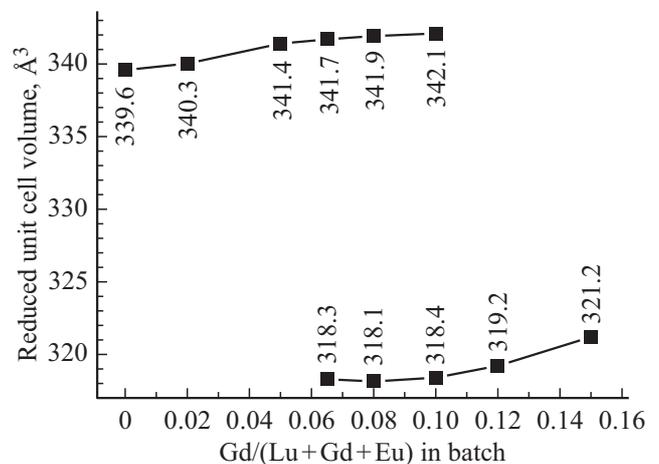


Рис. 2. Объемы элементарных ячеек фаз $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$), приведенные к $Z = 6$, Å^3 .

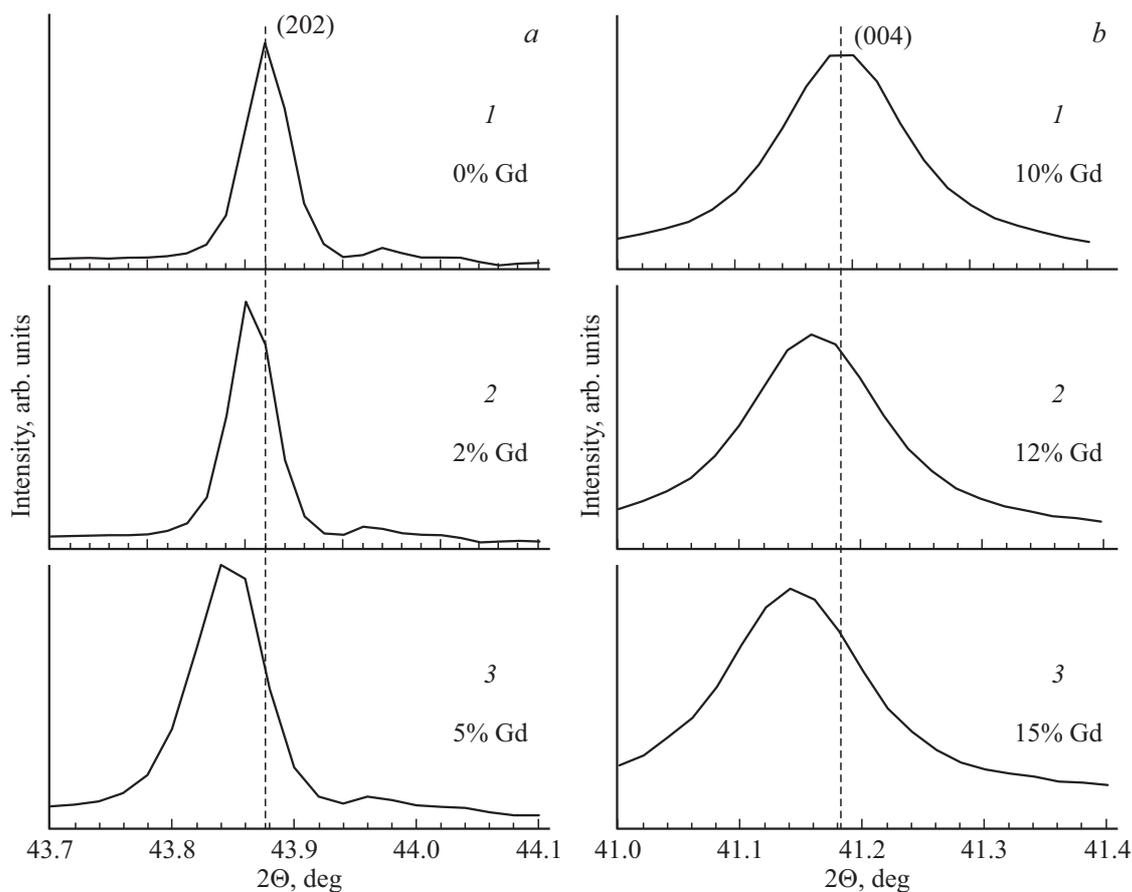


Рис. 3. Положение дифракционных пиков (202) для кальцитной и (004) для ватеритной модификаций $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. *a)* 1 — $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{Lu}_{0.97}\text{Gd}_{0.02}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. *b)* 1 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{Lu}_{0.87}\text{Gd}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

рис. 2. Замещение ионов Lu^{3+} ионами Gd^{3+} сопровождается увеличением объема элементарной ячейки, так как ионный радиус Gd^{3+} (0.971 Å) больше ионного радиуса Lu^{3+} (0.867 Å) [21]. Таким образом, образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в диапазоне концентраций Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0.05$ имеют структуру кальцита, при $x > 0.1$ — структуру ватерита, а при $0.05 < x \leq 0.10$ являются двухфазными.

Следует отметить, что фазовый состав ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ существенно зависит от режима охлаждения образца. Например, быстро охлажденный образец $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержит 23% кальцита и 77% ватерита, в то время как медленно охлажденный содержит 62% кальцита и 38% ватерита (таблица).

На рис. 3, *a, b* представлены положения дифракционных линий (202) кальцитной фазы при $0 \leq x \leq 0.05$ и (004) ватеритной фазы при $x > 0.1$. Сдвиг линий в область меньших углов с увеличением концентрации гадолиния в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ обусловлен увеличением параметров решетки при вхождении в решетку кальцита LuBO_3 ионов гадолиния, имеющих больший ионный радиус, чем ионы лютеция. Следует отметить, что в образцах $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, наблюдался сдвиг

дифракционного пика (102) кальцитной фазы в область больших углов с увеличением концентрации индия в образцах [9,22]. Такое смещение обусловлено уменьшением параметров решетки при замещении ионов Lu^{3+} , имеющих ионный радиус (0.867 Å) на имеющие меньший ионный радиус ионы In^{3+} (0.843 Å) [21].

4. Морфология образцов

В образцах $\text{Lu}_{0.99}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в диапазоне концентраций Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0.05$, имеющих согласно данным рентгенофазового анализа структуру кальцита (таблица), наблюдаются крупные микрокристаллы размером $\sim 15\text{--}20\ \mu\text{m}$ (рис. 4, *a, b*). При увеличении концентрации гадолиния, наряду с крупными, появляются мелкие микрокристаллы размером $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ (рис. 4, *c, d, e, f, g*). С ростом концентрации ионов Gd^{3+} количество мелких микрокристаллов увеличивается, а крупных уменьшается, при этом растет количество фазы ватерита (таблица). В образцах $\text{Lu}_{0.87}\text{Gd}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру ватерита, наряду с подавляющим большинством мелких микрокристаллов, присутствуют крупные микрокристаллы, име-

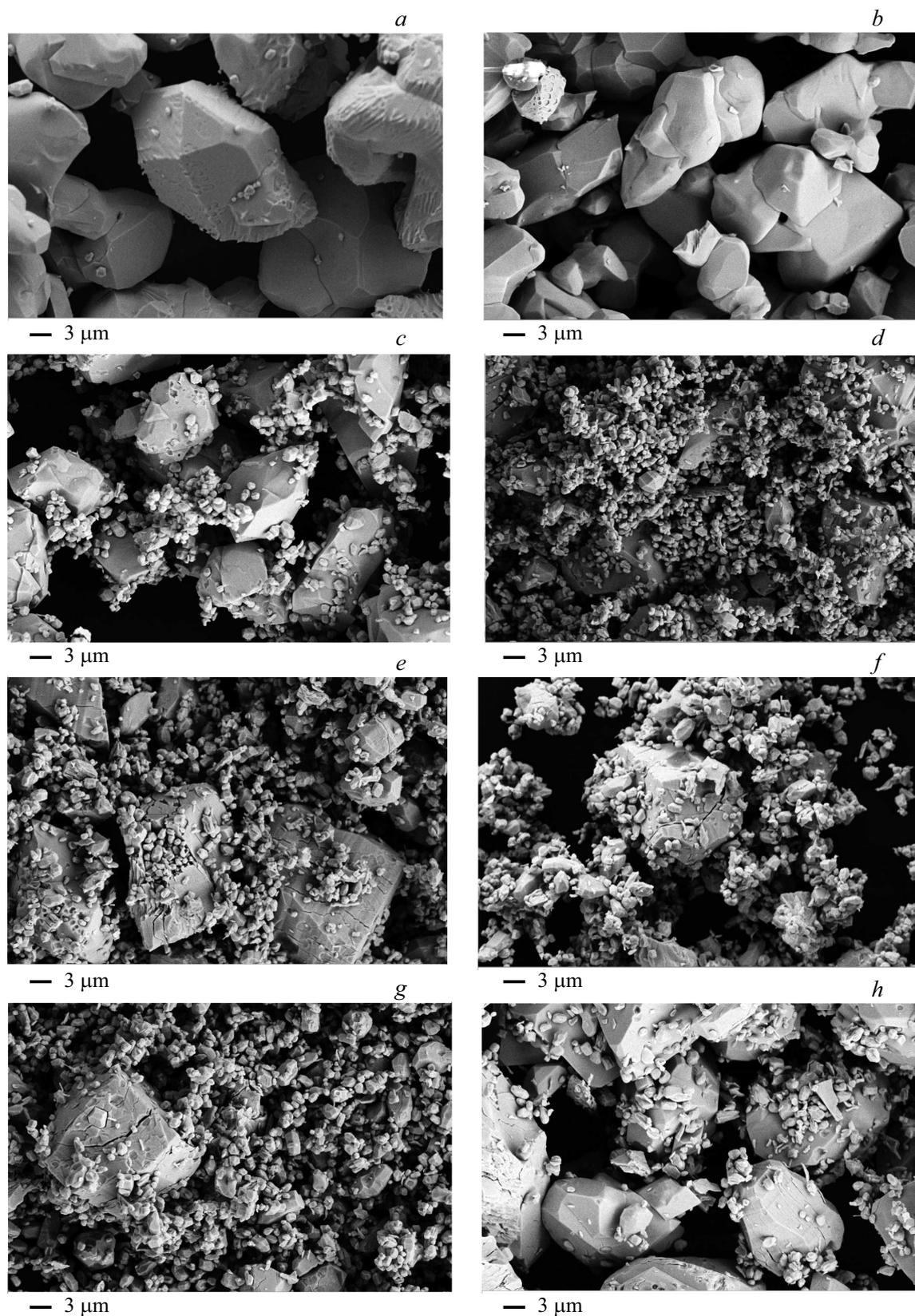


Рис. 4. Морфология образцов: *a* — $\text{Lu}_{0.97}\text{Gd}_{0.02}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *b* — $\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *c* — $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *d* — $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *e* — $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *f* — $\text{Lu}_{0.897}\text{Gd}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *g* — $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *h* — $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (медленное охлаждение); *k* — $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (мелкая фракция); *l* — $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (крупная фракция); *m* — $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (крупная фракция); *n* — $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (медленное охлаждение крупная фракция).

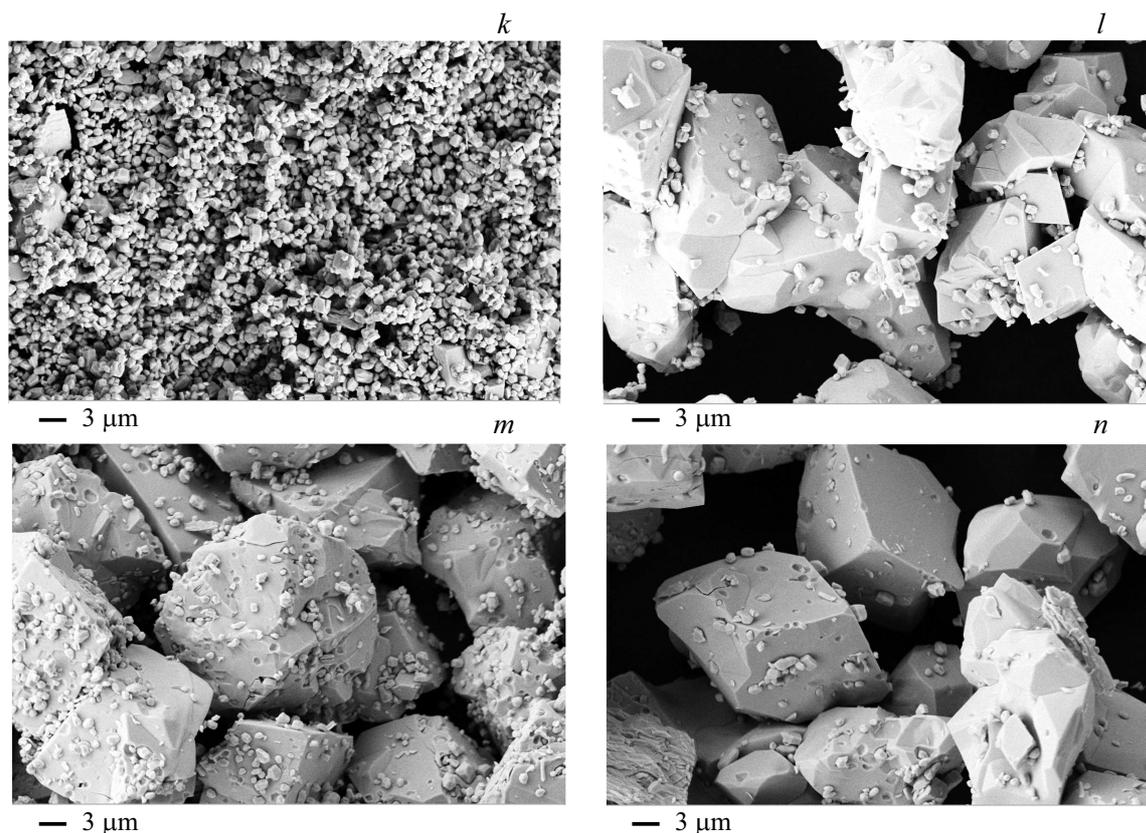


Рис. 4 (продолжение).

ющие нарушения сплошности (трещины). Следует отметить, что соотношение между количеством мелких и крупных микрокристаллов существенно зависит от скорости охлаждения образца. При медленном охлаждении количество мелких микрокристаллов существенно меньше, чем при быстром охлаждении образца (рис. 4, *h, d*).

Для получения информации о структуре мелких и крупных микрокристаллов в соединениях $\text{Lu}_{0.99}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в настоящей работе проводилась сепарация порошков методом седиментации образцов, содержащих 6.5 и 8 at.% ионов Gd^{3+} . Фазовый состав крупной и мелкой фракций этих образцов приведен в таблице. Как видно из таблицы, мелкая фракция микрокристаллов 1–2 μm , полученная при сепарации образца $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержит подавляющее количество фазы ватерита (91%) (рис. 4, *k*).

Таким образом, на основании исследований фазового состава мелкой фракции соединения $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ можно предположить, что в соединениях $\text{Lu}_{0.99}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ микрокристаллы, размер которых составляет 1–2 μm , имеют структуру ватерита.

На рис. 4, *l, m, n* представлена крупная фракция сепарированных порошков быстро охлажденных соединений $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (*l*), $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{x0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (*m*) и медленно охлажденного соединения $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (*n*). Оценка соотношения объемов

Влияние концентрации Gd^{3+} на содержание фаз кальцита и ватерита в ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Состав	Фаза кальцита (S.G. № 167), %	Фаза ватерита (S.G. № 15), %
$\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	100	0
$\text{Lu}_{0.97}\text{Gd}_{0.02}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	100	0
$\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	99	1
$\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	75	25
$\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	23	77
$\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	6	94
$\text{Lu}_{0.897}\text{Gd}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	0	100
$\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	0	100
* $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ крупная фракция	86	14
* $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ крупная фракция	9	91
* $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ мелкая фракция	77	23
¹ $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ крупная фракция	62	38
* ¹ $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}^{0.01}\text{BO}_3$ крупная фракция	74	26

Примечание. * Образцы, подвергнутые сепарации.

¹ Медленный отжиг образца.

мелких и крупных микрокристаллов на этих рисунках показала, что количество мелких микрокристаллов, представляющих фазу ватерита, составляет 1–2, 3–4 и ~1% соответственно. В то же время, согласно данным рентгенофазового анализа, количество фазы ватерита в этих образцах значительно больше и составляет 14, 23 и 26% соответственно (таблица). Это свидетельствует о том, что крупные микрокристаллы (15–20 μm) являются двухфазными и содержат фазы ватерита и кальцита.

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 5 представлены спектры ИК-поглощения $\text{Lu}_{0.99}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($x = 0.02, 0.065, 0.08, 0.1, 0.12$ и 0.15); спектры (1–6). По данным рентгенофазового анализа образцы $\text{Lu}_{0.97}\text{Gd}_{0.02}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (спектр 1) и $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (спектр 6) являются одно-

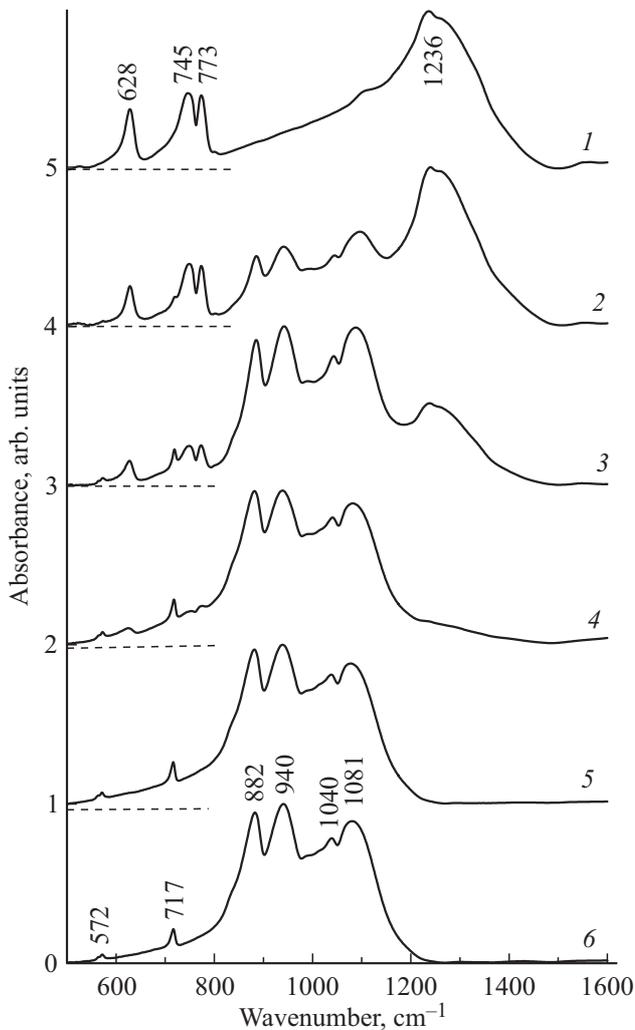


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1 — $\text{Lu}_{0.97}\text{Gd}_{0.02}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{Lu}_{0.897}\text{Gd}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

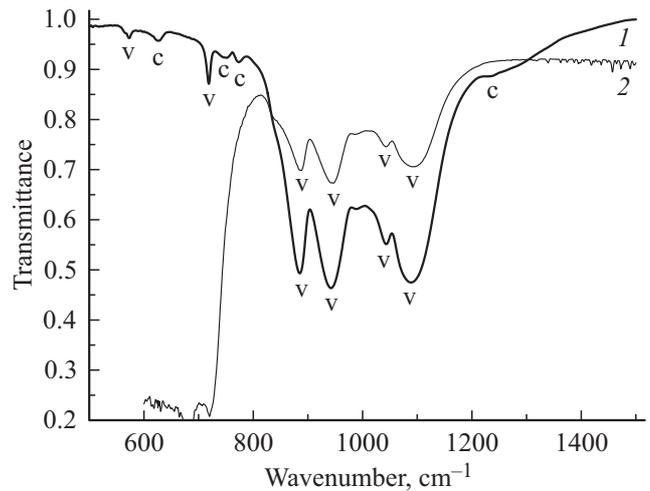


Рис. 6. Спектры пропускания мелкой фракции двухфазного образца $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$: 1 — вакуумированный отсек спектрометра; 2 — измерение с помощью микроскопа.

фазными и имеют структуры кальцита и ватерита, в которых атомы бора имеют тригональную и тетраэдрическую координацию, соответственно. В спектре 1 наблюдаются линии поглощения с максимумами 628, 745, 773, 1236 cm^{-1} , обусловленные колебаниями связей В–О в структуре кальцита [5,23–25]. В спектре 6 линии поглощения 572, 717, 882, 940, 1040 и 1081 cm^{-1} также обусловлены колебаниями связей В–О и характерны для образцов со структурой ватерита [1,5,23–25]. Спектры 2, 3 и 4 описывают двухфазные образцы составов $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ соответственно и включают линии поглощения обеих фаз. Спектр 5 образца $\text{Lu}_{0.87}\text{Gd}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ идентичен спектру 6, поскольку образец является также однофазным со структурой ватерита.

На рис. 6 приведены спектры пропускания мелкой фракции двухфазного образца $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, состоящей преимущественно из микрокристаллов размером 1–2 μm (рис. 4, *k*), которая по результатам рентгеноструктурного анализа содержит 91% ватерита и 9% кальцита. Спектр мелкой фракции образца $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (спектр 1), полученный в вакуумированном отсеке спектрометра, содержит линии поглощения, обусловленные колебаниями связей В–О как в фазе ватерита, так и в фазе кальцита (помечены на рисунке символами „v“ и „c“), причем линии кальцита существенно слабее, чем линии ватерита, в полном соответствии с данными рентгеноструктурного анализа. Спектр 2 получен с помощью микроскопа с поля $50 \times 50 \mu\text{m}$, в котором находились только микрокристаллы размером 1–2 μm . Микрокристаллы располагались на подложке CaF_2 . Как видно из рисунка, в спектре 2 присутствуют линии поглощения только одной фазы — ватерита. Следов кальцитной фазы в спектре не наблю-

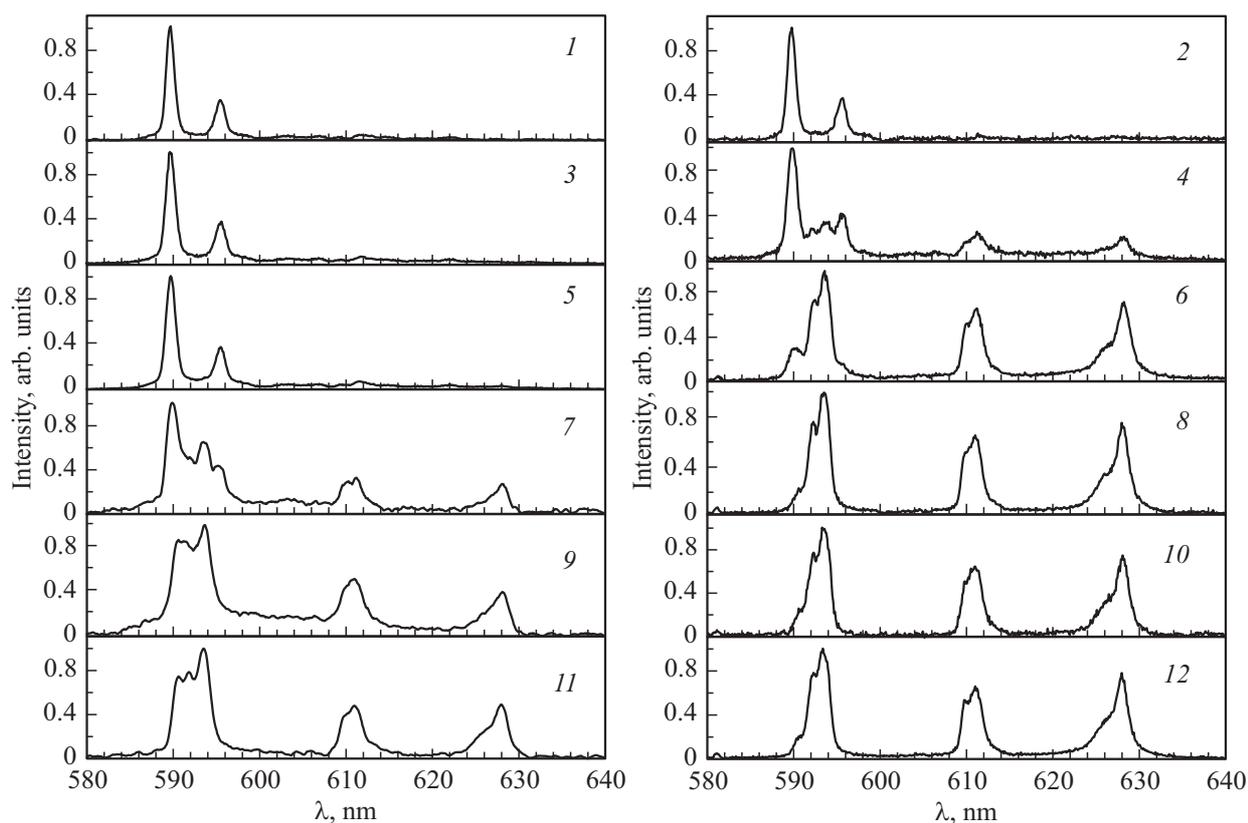


Рис. 7. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2 — $\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; крупные фракции микрокристаллов, полученные в результате сепарации $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (3, 4) и медленно охлажденных $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (5, 6); 7, 8 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9, 10 — $\text{Lu}_{0.87}\text{Gd}_{0.12}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 11, 12 — $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 1, 3, 5 и 7 — $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm; 9 и 11 — $\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm; 2, 4, 6, 8, 10 и 12 — $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

дается. Появление множества слабых пиков поглощения в области волновых чисел выше 1300 cm^{-1} обусловлено присутствием паров воды в воздухе. Падение пропускания в области ниже 800 cm^{-1} обусловлено поглощением подложки CaF_2 .

Таким образом, методом ИК-спектроскопии получены прямые доказательства того факта, что мелкие микрокристаллы размером $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ имеют структуру ватерита.

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции

6.1. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Спектры люминесценции (СЛ) соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}$ ($x = 0.05, 0.065, 0.08, 0.1, 0.12$ и 0.15) при возбуждении светом, соответствующим резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm), и в максимуме полосы с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} \sim 250\text{--}240$ nm) представлены на рис. 7. Спектры люминесценции образцов, содержащих 0–5 at.% ионов Gd^{3+} , идентичны. На рис. 7, спектры 1 и 2, представлены спектры образцов при концентрации ионов Gd^{3+}

5 at.%. Как видно из рис. 7, спектры люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm), и объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) совпадают. Они содержат полосы с λ_{max} 589.8 и 595.7 nm (электронный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), характерные для кальцитной модификации этого образца. Согласно данным рентгенофазового анализа соединение $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.05$ действительно имеет структуру кальцита (таблица).

При концентрации ионов Gd^{3+} , больших 10 at.%, СЛ приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm) и объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) содержат полосы в области длин волн 588–596 nm (электронный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 608–613 и 624–632 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), характерные для ватеритной модификации бората лютетия, легированного европием (рис. 7, спектры 9, 10, 11 и 12). Как отмечалось, согласно данным рентгенофазового анализа, образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x > 0.1$, имеют структуру ватерита (таблица).

Как показано в разделах 3, 4 и 5 настоящей статьи, образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.05 < x \leq 10$ являются двухфазными. Мелкие микрокристаллы размером $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$, имеют структуру ватерита, а крупные микрокристаллы ($15\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$) являются двух-

фазными. Для установления структуры приповерхностного слоя и объема крупных микрокристаллов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ в настоящей работе были проведены исследования спектров люминесценции крупных микрокристаллов, полученных в результате сепарации образцов, содержащих 6.5 и 8 at.% ионов Gd^{3+} . Спектры люминесценции крупных микрокристаллов образца $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащего 86% кальцита и 14% ватерита (таблица), при возбуждении приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$) содержат полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm , характерные для кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (рис. 7, спектр 3). В то же время, спектр люминесценции объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) содержит как полосы, характерные для кальцитной модификации (589.8 и 595.7 nm), так и полосы, соответствующие ватеритной структуре этих микрокристаллов (рис. 7, спектр 4). В спектре люминесценции объема крупных микрокристаллов образца $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) доминируют полосы $588\text{--}596$, $608\text{--}613$ и $624\text{--}632 \text{ nm}$, характерные для ватеритной модификации бората лютетия, легированного европием (рис. 7, спектр 6). О том, что в объеме образца все же сохраняется кальцитная модификация, свидетельствует наличие в СЛ слабых полос с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm (рис. 8). В то же время, в спектре люминесценции приповерхностного слоя крупных микрокристаллов $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$), доминируют полосы 589.8 и 595.7 nm , соответствующие кальцитной фазе бората лютетия, легированного Eu^{3+} (рис. 7, спектр 5). Согласно данным рентгенофазового анализа крупная фракция образцов $\text{Lu}_{0.91}\text{Gd}_{0.08}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержит 74% кальцита и 26% ватерита (таблица).

В СЛ объема образцов, содержащих 10 at.% Gd^{3+} , наблюдаются только полосы, характерные для ватеритной модификации бората лютетия (рис. 7, спектр 7). При этом СЛ приповерхностного слоя содержит как полосы, характерные для фазы кальцита, так и для фазы ватерита (рис. 7, спектр 8).

Таким образом, при увеличении концентрации ионов Gd^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ в объеме крупных микрокристаллов, имеющих структуру кальцита при $x > 0.05$, появляется фаза ватерита, которая при дальнейшем увеличении концентрации ионов Gd^{3+} появляется также и на поверхности образца. При концентрации ионов Gd^{3+} больше 12 at.% образец является однофазным, так как и в объеме, и на поверхности образца наблюдаются спектры люминесценции, характерные только для фазы ватерита [13–15].

Интересно отметить, что, как показано в работе [9], в легированном индием ортоборате лютетия, который имеет структуру ватерита, при увеличении концентрации ионов In^{3+} фаза кальцита возникает в приповерхностном слое микрокристаллов, в то время как объем образца все еще имеет структуру ватерита. Можно было бы ожидать, что зарождение новой фазы в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, вне зависимости от исходного структурного состояния образца, будет происходить с

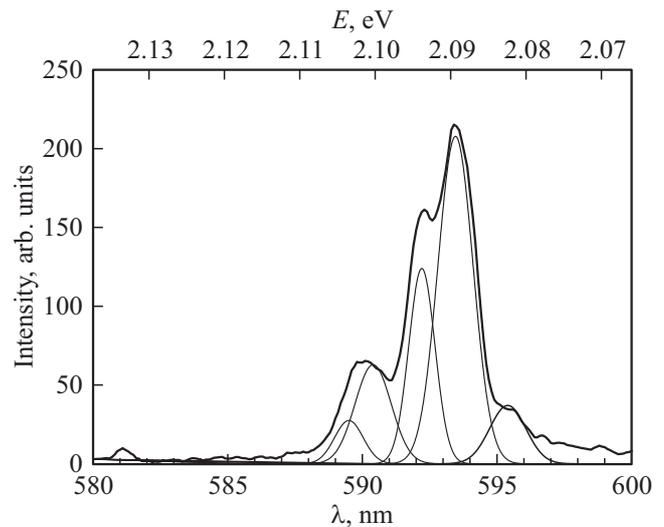


Рис. 8. Разложение полосы $588\text{--}596 \text{ nm}$ (рис. 7, спектр 6) на составляющие. При разложении спектра использовалась энергетическая шкала, после разложения спектра осуществлялся переход от eV к nm.

его поверхности. Однако приведенные экспериментальные данные по исследованию фазообразования в соединениях $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ не подтверждают это предположение.

Образование фазы ватерита в объеме микрокристаллов со структурой кальцита не будет сопровождаться возникновением механических напряжений, препятствующих этому процессу, поскольку плотность кристаллов бората лютетия со структурой ватерита больше плотности кристаллов со структурой кальцита [18].

Таким образом, из-за различных плотностей кальцитной и ватеритной фаз образование кальцита в образцах, имеющих исходную структуру ватерита, происходит вначале в приповерхностных областях образца, в то время как образование ватерита в исходной кальцитной модификации осуществляется вначале в объеме микрокристалла.

В настоящей работе показано, что образцы твердых растворов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.05$ представляют собой крупные микрокристаллы со структурой кальцита, при $x > 0.05$ в образцах появляется фаза ватерита как в виде мелких микрокристаллов размером $1\text{--}2 \mu\text{m}$, так и внутри крупных микрокристаллов ($15\text{--}20 \mu\text{m}$), при $x > 0.1$ весь образец состоит из микрокристаллов со структурой ватерита.

Следует отметить, что при рентгенофазовом анализе мы получаем усредненную по объему образца информацию о его структуре, поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения и максимальный размер исследованных микрокристаллов близки и составляют $\sim 10\text{--}15 \mu\text{m}$ (рис. 4). В то же время, как отмечалось ранее, структуры на поверхности и в объеме образца могут существенно отличаться [13–15]. Поэтому исполь-

зование оптически активных и структурно-чувствительных меток, которые дают возможность исследования структуры приповерхностного слоя и объема образца $\text{Lu}_{0.98-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ в зависимости от концентрации Gd^{3+} , позволяет получать более полную информацию об изменении структурного состояния исследуемых соединений.

6.2. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивных полос свечения кальцитной и ватеритной модификаций $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ представлены на рис. 9. СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$) кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.94-x}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержит интенсивную коротковолновую полосу ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$) (полосу с переносом заряда ППЗ) и слабые резонансные полосы иона Eu^{3+} — 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) и $466\text{--}470 \text{ nm}$ (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) (рис. 9, спектр 1). Спектры возбуждения люминесценции полос 589.8 и 595.7 nm совпадают.

Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения $\lambda_{\text{max}} = 593.3 \text{ nm}$ ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.84-x}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержит полосу с переносом заряда ($\lambda_{\text{max}} \sim 240 \text{ nm}$) и резонансные полосы 394 , 466 и $\sim 468.5 \text{ nm}$ (рис. 9, спектр 2). Важно отметить кардинальное различие представленных на рис. 9 спектров возбуждения основных полос люминесценции кальцитной и ватеритной фаз. В СВЛ кальцитной фазы $\text{Lu}_{0.94-x}\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ интенсивность коротковолновой полосы ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$) более чем в 20 раз превосходит наиболее интенсивную резонансную полосу ($\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$). В то же время, в СВЛ ортобората $\text{Lu}_{0.84-x}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющего структуру ватерита, амплитуда ППЗ ($\lambda_{\text{max}} \sim 240 \text{ nm}$) примерно лишь в 1.5–2 раза интенсивнее полосы 394 nm .

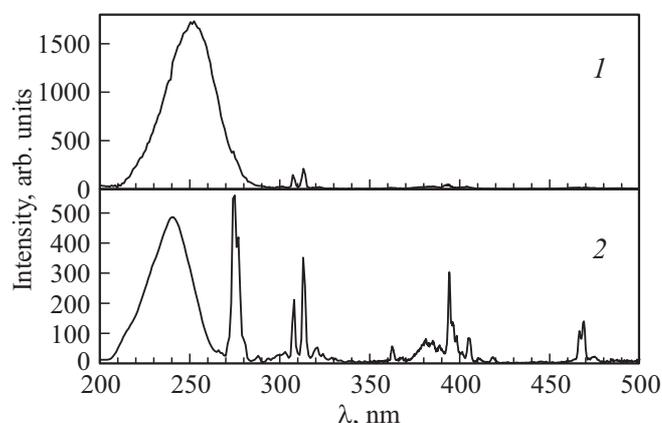


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов. 1. Крупная фракция микрокристаллов, полученная в результате сепарации $\text{Lu}_{0.925}\text{Gd}_{0.065}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 589.7 \text{ nm}$); 2. $\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 593.3 \text{ nm}$).

Радикальные различия между спектрами люминесценции ионов Eu^{3+} , имеющих локальное окружение, соответствующее фазам кальцита и ватерита, а также слабая интенсивность полос люминесценции, характерных для кальцитной модификации соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} , позволяют при возбуждении люминесценции образца светом с $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ получить информацию о наличии в объеме образца ионов Eu^{3+} , имеющих локальное окружение, соответствующее фазе ватерита.

Следует особо отметить, что в СВЛ Eu^{3+} -центров в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ кроме ППЗ и полос резонансного возбуждения ионов Eu^{3+} наблюдается ряд узких полос (рис. 9, спектры 1,2), которые, согласно данным работ [26–28], соответствуют резонансному возбуждению ионов Gd^{3+} , $\lambda_{\text{max}} = 273.5$, 276 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^7\text{I}_j$), 307 и 312.5 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$). Свечение ионов Eu^{3+} при резонансном возбуждении ионов Gd^{3+} обусловлено передачей энергии от ионов Gd^{3+} к ионам Eu^{3+} .

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров поглощения, а также спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема микрокристаллов синтезированных при 970°C ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.15$.

Показано, что с ростом концентрации Gd происходит последовательная смена двух типов кристаллических фаз. В интервале $0 \leq x \leq 0.05$ твердый раствор ортоборатов является однофазным и имеет структуру кальцита (пр. гр. $R\bar{3}c$). При $0.05 < x \leq 0.1$ наряду со структурой кальцита появляется фаза ватерита (пр. гр. $C2/c$), а при $x > 0.1$ твердый раствор является также однофазным со структурой ватерита (пр. гр. $C2/c$).

Установлено, что одновременно со структурой изменяется и морфология микрокристаллов ортоборатов. При $0 \leq x \leq 0.05$ наблюдаются крупные микрокристаллы ($15\text{--}20 \mu\text{m}$), в интервале концентраций ионов Gd^{3+} $0.05 < x \leq 0.1$ наряду с крупными появляются мелкие микрокристаллы ($1\text{--}2 \mu\text{m}$), количество которых растет при увеличении x , а при $x > 0.1$ наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером $1\text{--}2 \mu\text{m}$.

Методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа показано, что микрокристаллы размером $1\text{--}2 \mu\text{m}$ имеют структуру ватерита (пр. гр. $C2/c$).

Установлено, что фаза ватерита в соединении $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при увеличении концентрации Gd^{3+} появляется как в объеме крупных микрокристаллов размером $15\text{--}20 \mu\text{m}$ со структурой кальцита, так и в виде микрокристаллов размером $1\text{--}2 \mu\text{m}$.

Бораты редкоземельных элементов, легированные европием, имеют высокую интенсивность свечения,

являются химически и радиационно стойкими, имеют высокую теплопроводность. Поэтому соединение $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.05 \leq x \leq 0.15$ 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**, 6, 697 (2007).
- [2] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 14, 4336 (2008).
- [3] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. *ФТТ* **55**, 2, 336 (2013).
- [4] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1, 19 (2015).
- [5] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 8, 1558 (2015).
- [6] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **58**, 3, 564 (2016).
- [7] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **59**, 6, 1150 (2017).
- [8] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **62**, 11, 1888 (2020).
- [9] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **62**, 12, 2110 (2020).
- [10] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 12, 2672 (2008).
- [11] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель*. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [12] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [13] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 8, 1458 (2006).
- [14] 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).
- [15] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын. *ЖЭТФ* **137**, 5, 867 (2010).
- [16] D. Hreniak, E. Zych, L. Kepinski, W. Streck. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1, 111 (2003).
- [17] J. Hölsä. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 1–2, 257 (1987).
- [18] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 9–10, 1030 (1961).
- [19] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 2, 261 (1997).
- [20] Zhi-Jun Zhang, Teng-Teng Jin, Meng-Meng Xu, Qing-Zhen Huang, Man-Rong Li, Jing-Tai Zhao. *Inorg. Chem.* **54**, 969 (2015).
- [21] А.Г. Рябухин. *Изв. Челябинского науч. центра* **4**, 33 (2000).
- [22] Y. Wu, D. Ding, F. Yang, S. Pan, G. Ren. *Mater. Res. Bull.* **47**, 1, 106 (2012).
- [23] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. RES. Natl. Bur. Std.* **65A**, 3, 173 (1961).
- [24] J.P. Laperches, P. Tarte. *Spectrochim. Acta* **22**, 7, 1201 (1966).
- [25] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 2, 110 (2002).
- [26] Е.В. Мальчукова, А.И. Непомнящих, В. Boizot, Т.С. Шамирзаев, G. Petite. *ФТТ* **52**, 9, 1789 (2010).
- [27] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 1–3, 16 (1998).
- [28] G.H. Dicke, H.M. Crosswhite. *Appl. Opt.* **2**, 7, 675 (1963).

Редактор Т.Н. Василевская