

09,04

Структурные, спектральные характеристики ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и перенос энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+}

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

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

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 14 июля 2022 г.

В окончательной редакции 7 августа 2022 г.

Принята к публикации 8 августа 2022 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, спектров люминесценции (СЛ) и спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) синтезированных при 970°C ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. Увеличение x приводит к последовательному возникновению трех структурных состояний этих соединений. При $0 \leq x \leq 0.2$ ортобораты имеют структуру арагонита, затем при $0.2 < x < 0.89$ становятся двухфазными и содержат фазы арагонита и ватерита. При $0.89 \leq x \leq 0.99$ соединения имеют структуру ватерита. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Показано, что в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, как и в $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$ (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) в СВЛ и полоса в области длин волн $577\text{--}582 \text{ nm}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) в СЛ этих соединений могут служить индикаторами структурного состояния образца. В СЛ образцов, содержащих фазы арагонита и ватерита, впервые одновременно наблюдались две полосы, соответствующие этим структурам. Установлено, что свечение ионов Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, возникающее при возбуждении образца светом в полосах поглощения ионов Tb^{3+} , обусловлено переносом энергии электронного возбуждения от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} . Эффективность этого процесса в образцах $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющих структуру арагонита, составляет 86%.

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

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53654.438

1. Введение

Ряд фундаментальных характеристик полиморфных соединений, используемых в качестве люминофоров и материалов для светодиодов, зависит от их структурного состояния. Например, ширина запрещенной зоны (E_g) образцов LuVO_3 , имеющих структуру ватерита и кальцита, составляет 7.0 и 6.4 eV соответственно [1,2]. Различный спектральный состав фотолюминесценции ватеритной и кальцитной модификаций $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ обуславливает характерное для этих структур красное и оранжевое свечение, соответственно [3–7]. Существенные различия наблюдаются и в спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) различных структурных модификаций этих соединений [4–7]. СВЛ наиболее интенсивных полос свечения $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ содержат полосу переноса заряда (ППЗ) с максимумом при $\sim 238 \text{ nm}$ для структуры ватерита и при $\sim 250 \text{ nm}$ — для кальцита, а также резонансные полосы ионов Eu^{3+} , наиболее интенсивной из которых является полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 394 \text{ nm}$. Кардинальное различие СВЛ ватеритной и кальцитной фаз $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ заключается в соотношении интенсивностей ППЗ и резонансных полос. В СВЛ ортобората $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$, имеющего структуру ватерита, амплитуда ППЗ ($\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$) в $\sim 1.3\text{--}1.5$ раза интенсивнее полосы 394 nm , в то время как в СВЛ кальцитной

модификации этих образцов ППЗ более чем в 30 раз превосходит наиболее интенсивную резонансную полосу ($\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$). В ортоборатах $\text{InVO}_3(\text{Eu})$, имеющих структуру кальцита, ППЗ также более чем в 30 раз интенсивнее полосы 394 nm . Наличие доминирующей полосы переноса заряда в СВЛ является важной характеристикой кальцитной модификации соединений ReVO_3 , где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{In}$ [4–7].

В спектре люминесценции боратов редкоземельных ионов, легированных Tb^{3+} — $\text{ReVO}_3(\text{Tb})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$ наибольшую интенсивность имеют узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 542.3 \text{ nm}$ для ватеритной модификации и $\lambda_{\text{max}} = 541.8$ и 549.5 nm для кальцитной модификации, соответствующие переходу ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ [4,8–10].

В спектре возбуждения люминесценции кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Tb})$ наблюдаются четыре полосы в коротковолновой области спектра с $\lambda_{\text{ex}} = 235.7, 260.2, 273.5$ и 284.3 nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) и узкая резонансная полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$ (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$). Амплитуда наиболее интенсивной коротковолновой полосы (235.7 nm) примерно на порядок выше амплитуды полосы 378.5 nm . Спектр возбуждения люминесценции ватеритной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Tb})$ значительно отличается от СВЛ кальцитной структуры. Он состоит из двух широких коротковолновых полос с $\lambda_{\text{ex}} = 242$ и 285 nm ($4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) и ряда узких полос в области

длин волн 300–375 nm, наиболее интенсивные из которых находятся при 304, 317, 354, 361, 363.5, 370.6, 374, 378.5, 382.8 nm и отдельно расположенной полосы 488.6 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$) [4,8–10].

В соединениях, содержащих несколько оптически активных редкоземельных ионов, может осуществляться процесс переноса энергии электронного возбуждения от одного центра (донора — D) к другому (акцептору — A). Перенос энергии электронного возбуждения происходит не путем процесса эмиссии — адсорбции фотона, а в результате безызлучательного переноса энергии вследствие кулоновского взаимодействия между донором и акцептором (ферстеровский механизм переноса энергии). Для осуществления процесса переноса энергии необходимо выполнение двух условий: 1) спектр излучения донора (D) должен находиться в спектральном диапазоне поглощения акцептора (A); 2) расстояние между донором и акцептором должно быть не больше („порогового“) расстояния R . Следует заметить, что перенос энергии в разных соединениях осуществляется при расстояниях между донором и акцептором в диапазоне $R = 5–50 \text{ \AA}$ [3,11–16]. Результатом реализации процесса переноса энергии от донора к акцептору является возникновение свечения акцептора при возбуждении образца в полосе поглощения донора. В результате этого процесса интенсивность свечения акцептора A может существенно возрасти по сравнению с интенсивностью свечения A при его резонансном возбуждении [3,11]. Перенос энергии электронного возбуждения исследовался для целого ряда соединений, легированных различными редкоземельными ионами.

В работах [17–20] показано, что интенсивность свечения ионов Tb^{3+} (I_{Tb}) в соединениях $ReBO_3(Se, Tb)$, где $Re = Lu, Y, Gd$, при возбуждении светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов Ce^{3+} ($\lambda_{ex} \sim 340$ и ~ 370 nm для кальцитной и ватеритной модификаций соответственно), более чем в ~ 40 раз превосходит I_{Tb} при резонансном возбуждении ионов Tb^{3+} ($\lambda_{ex} = 378.5$ nm). Такое значительное увеличение интенсивности свечения ионов тербия связано с высокой эффективностью переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} ($\eta \sim 80\%$) в этих соединениях [17–19]. Следует обратить внимание на то, что эффективность переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} в соединении $Ba_3Gd(PO_4)_3(Se, Tb)$ $\eta \sim 79\%$ [21] близка к величинам η для легированных церием и тербием боратов лютеция, иттрия и гадолиния. Максимальное („пороговое“) расстояние (R), при котором может осуществляться процесс переноса возбуждения от церия к тербию, для боратов $YBO_3(Se, Tb)$ и $LuBO_3(Se, Tb)$ равно ~ 16 и $\sim 18 \text{ \AA}$ соответственно [17–20]. Следует отметить, что величина R для соединения $Ba_3Gd(PO_4)_3(Se, Tb)$ составляет $\sim 16 \text{ \AA}$ [21]. Близкие значения „пороговых“ расстояний, на которых осуществляется перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} , а также величин эффективности переноса энергии от Ce^{3+} к

Tb^{3+} для разных соединений свидетельствует о том, что процесс переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} практически не зависит от матрицы, в которой находятся ионы церия и тербия.

В то же время, в этих соединениях наблюдается сильная зависимость интенсивности свечения ионов Tb^{3+} (I_{Tb}) от их концентрации: I_{Tb} уменьшается \sim в 2 раза относительно максимального значения при увеличении концентрации Tb^{3+} до $\sim 20 \text{ at.}\%$ [19,20].

Перенос энергии электронного возбуждения от ионов Tb^{3+} к Eu^{3+} наблюдался в ряде соединений: в молибдатах [22] и вольфраматах [23] редкоземельных элементов, в образцах $Tb(OH)_3(Eu)$, $SrTiO_3(Tb, Eu)$ [24,25], ортоборатах $YBO_3(Tb + Eu)$ [26] и $MeBO_3(Tb, Eu)$, где $Me = La, Gd, In$ [27]. Наиболее высокая эффективность переноса энергии (η) от Tb^{3+} к Eu^{3+} наблюдалась в образцах $Tb(OH)_3:Eu^{3+}$. При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} от 0.03 до 3 mol.% величина η повышается в этих образцах от 67 до 99% [24].

В работе [27] проведены исследования спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции соединений $La_{0.95-x-y}Tb_xEu_yBO_3$. Концентрацию одного из ионов активатора (x, y) поддерживали в диапазоне от 1 до 4 mol.%, а другой регулировали таким образом, чтобы общий уровень легирования ($x + y$) составлял 5 mol.%. Показано, что в легированных европием и тербием соединениях наблюдается интенсивное свечение ионов Eu^{3+} , в то время как интенсивность свечения ионов Tb^{3+} крайне мала. Это связано, как полагают авторы [6], с передачей энергии от ионов Tb^{3+} к Eu^{3+} .

Перенос энергии от ионов Ce^{3+} к Yb^{3+} в образцах $LaBO_3(Se, Yb)$ исследован в работе [28]. Показано, что эффективность переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Yb^{3+} (η) в соединениях $La_{0.92-y}Ce_{0.08}Yb_yBO_3$ увеличивается при повышении концентрации Yb^{3+} и при $y \sim 0.02$ приближается к насыщению. При $y = 0.02$ и 0.035 величины $\eta \sim 60$ и 70%, соответственно, что указывает на достаточно высокую эффективность переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Yb^{3+} в ортоборатах $LaBO_3(Se, Yb)$.

Борат лютеция ($LuBO_3$) имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит, который образуется при синтезе $LuBO_3$ при $T = 750–850^\circ\text{C}$, и кальцит, образующийся при $T = 970–1100^\circ\text{C}$ [29–31]. В то же время, ортобораты $ReBO_3$ (где $Re = Tb, Eu, Gd, Y$) имеют только одну структурную модификацию — ватерит [29,30,32]. Ортоборат $LaBO_3$ имеет два фазовых состояния: низкотемпературную орторомбическую фазу арагонит (пр. гр. $Pnam$) и высокотемпературную моноклинную фазу (пр. гр. $P2_1/m$), в которую $LaBO_3$ переходит при температуре 1488°C [31–35]. Ион лютеция в структурах кальцита, ватерита и арагонита окружен шестью, восьмью и девятью атомами кислорода соответственно. Ионы бора в структурах кальцита и арагонита имеют тригональную координацию по кислороду — $(BO_3)^{3-}$ [36]. В то же время, в структуре ватерита три

атома бора с тетраэдрическим окружением по кислороду образуют группу $(B_3O_9)^{9-}$ в виде трехмерного кольца [37].

Исследование твердого раствора $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}BO_3$, синтезированного при $T = 970^\circ C$ (температуре существования структуры арагонита $LaBO_3$ и фазы кальцита $LuBO_3$), показало, что с ростом концентрации лютеция происходит последовательная смена трех типов кристаллических фаз: арагонита, ватерита и кальцита. Схематически процесс чередования структурных состояний в соединениях $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}BO_3$ при увеличении концентрации Lu^{3+} можно представить следующим образом:

арAGONIT (при $0 \leq x < 0.15$) \rightarrow
 арагонит + ватерит ($0.15 \leq x \leq 0.8$) \rightarrow
 ватерит ($0.8 < x < 0.88$) \rightarrow
 ватерит + кальцит ($0.88 \leq x < 0.93$) \rightarrow
 кальцит ($0.93 \leq x \leq 0.98$) [38].

Такая же последовательность изменения структурных состояний наблюдается и в ортоборатах $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$ [39], синтезированных при $T = 970^\circ C$ (температуре существования структуры арагонита $PrBO_3$ [40–42]). Отличие заключается лишь в том, что в ортоборатах $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$ однофазный ватерит образуется в более широком интервале концентраций Lu^{3+} ($0.6 < x \leq 0.8$), чем в $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}BO_3$ ($0.8 < x < 0.88$). Таким образом, несмотря на то, что при $T = 970^\circ C$ $ReBO_3$ ($Re = La, Pr$) имеет структуру арагонита, а $LuBO_3$ — кальцита, трансформация структуры ортоборатов $Re_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$ ($Re = La, Pr$) от арагонита к кальциту осуществляется через образование фазы ватерита. В связи с этим обстоятельством в работе [43] проведено исследование соединения, состоящего из ортоборатов, имеющих структуры арагонита ($LaBO_3$) и ватерита (YBO_3). Показано, что при увеличении концентрации ионов Y^{3+} в ортоборатах $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}BO_3$ происходит ожидаемая смена структурных состояний. При $0 \leq x \leq 0.1$ соединения являются однофазными и имеют структуру арагонита (пр.гр. $Pnam$). При $0.1 < x \leq 0.8$ образцы являются двухфазными, они содержат фазы арагонита и ватерита. При $0.8 < x \leq 0.99$ ортобораты однофазные со структурой ватерита (пр.гр. $P6_3/m$). Установлено однозначное соответствие между структурой и спектральными характеристиками ортоборатов $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}BO_3$. Впервые показано, что полоса с $\lambda_{ex} = 369 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) в спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) и полоса в области длин волн $577\text{--}582 \text{ nm}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) в спектре люминесценции соединений $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}BO_3$ могут служить индикаторами структурного состояния образца. Полоса с $\lambda_{ex} = 369 \text{ nm}$ наблюдается в СВЛ образцов, имеющих структуру ватерита, в то время как в образцах

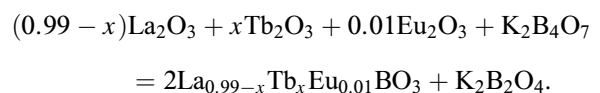
со структурой арагонита она отсутствует. Если в СВЛ максимум полосы, соответствующей переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, находится при длинах волн меньших 580 nm , то образец имеет структуру арагонита, если при λ больших 580 nm , то образец имеет структуру ватерита.

Представляется целесообразным установить то, насколько общими являются полученные в работе [43] закономерности. Как отмечалось, ортобораты Tb, Eu, Gd, также как и YBO_3 , имеют только одну структурную модификацию — ватерит [29,30,32]. В настоящей работе проведены исследования изменений структуры, ИК-спектров, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции ортоборатов $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. Проведены исследования переноса энергии электронного возбуждения от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} в этих соединениях. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Ионы Eu^{3+} , как и в предыдущих наших исследованиях, использовались в качестве оптически активных и структурно-чувствительных меток в количествах, не влияющих на структурные перестройки ортоборатов.

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортоборатов составов $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ получали взаимодействием оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората калия по реакции:



Взятое в реакцию количество тетрабората калия обеспечивало избыток борсодержащего реагента относительно стехиометрического количества на 10–20%. Исходными соединениями для синтеза ортоборатов были тетрагидрат тетрабората калия $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ и калиброванные водные растворы азотнокислых солей редкоземельных элементов. Все использованные химические вещества соответствовали квалификации „ЧДА“.

Синтез микрокристаллических порошков ортоборатов проводился следующим образом. Взвешенное количество тетрагидрата тетрабората калия помещали в керамическую круглодонную чашку, добавляли стехиометрические количества водных растворов нитратов редких земель, взятых в необходимом соотношении, и тщательно перемешивали. Полученную водную суспензию нагревали на плитке и при слабом кипении отгоняли воду. Полученный твердый продукт отжигали при температуре $550^\circ C$ в течение 20 min для удаления воды и продуктов разложения нитратов, после чего тщательно перетирали в агатовой ступке. Полученный порошок

переносили в керамический тигель и подвергали высокотемпературному отжигу при $T = 970^\circ\text{C}$ в течение 2 h. Продукт отжига обрабатывали водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 wt.% в течение 0.2 h при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Выделение поликристаллов ортоборатов проводили фильтрованием полученной водной суспензии с последующей промывкой водой, спиртом и сушкой продукта на фильтре. Полученные порошки поликристаллов ортоборатов окончательно сушились на воздухе при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 0.5 h.

2.2. Методы исследований

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

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

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

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — лампы 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 морфологию образцов, исследовали при комнатной температуре.

3. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и их фазовый состав при $0 \leq x \leq 0.99$ представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. При $0 \leq x \leq 0.2$ образцы являются однофазными и имеют структуру арагонита, пр.гр. *Pnam* № 62 (PDF 12-0762), $Z = 4$. В интервале $0.2 < x < 0.89$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается фаза ватерита. При $0.89 \leq x \leq 0.99$ образцы являются однофазными со структурой ватерита, пр.гр. *P6₃/m* № 176, $Z = 2$ (PDF 01-080-3937).

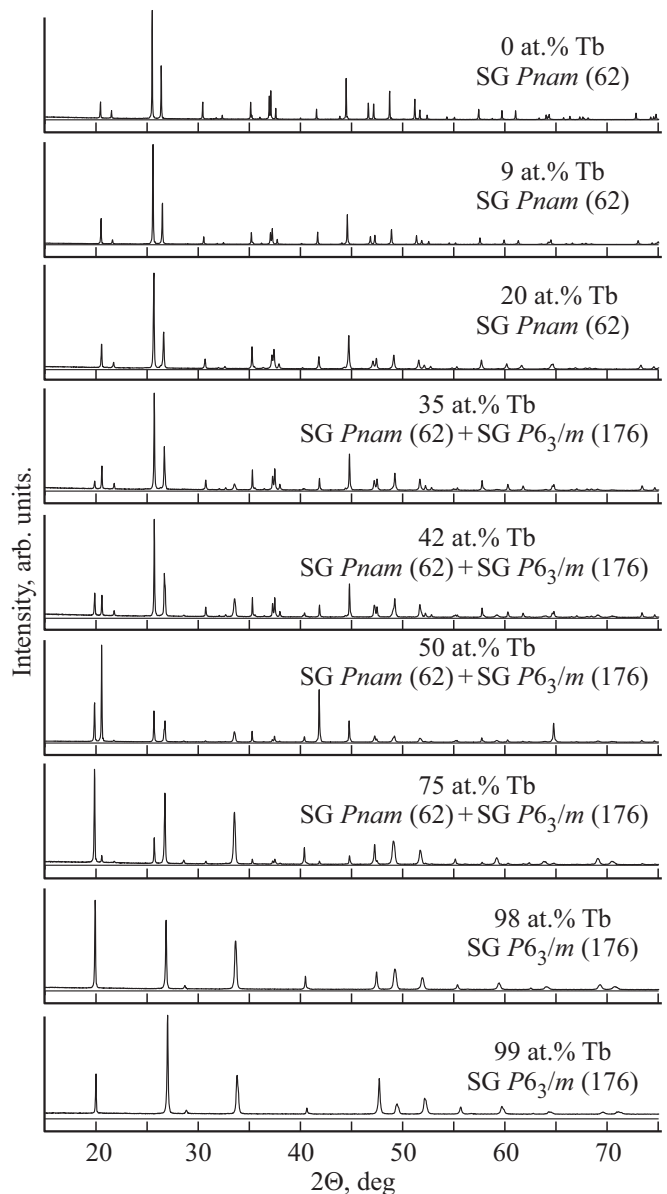


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

В интервале концентраций ионов Tb^{3+} $0 \leq x \leq 0.2$ в однофазных образцах со структурой арагонита происходит монотонное уменьшение объема элементарной ячейки с ростом x (рис. 3). Это свидетельствует о замещении ионов La^{3+} , имеющих ионный радиус 1.1148 \AA , ионами Tb^{3+} , которые имеют меньший ионный радиус (0.9565 \AA) [44]. Максимально возможное растворение ионов Tb^{3+} в фазе арагонита $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ составляет $\sim 27 \text{ at.}\%$ (рис. 2). Состав образующегося твердого раствора $\sim \text{La}_{0.72}\text{Tb}_{0.27}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. При дальнейшем легировании дополнительный тербий не входит в структуру арагонита, а расходуется на рост количества фазы ватерита.

В двухфазной области (арагонит + ватерит) объем элементарной ячейки каждой из этих фаз не меняется,

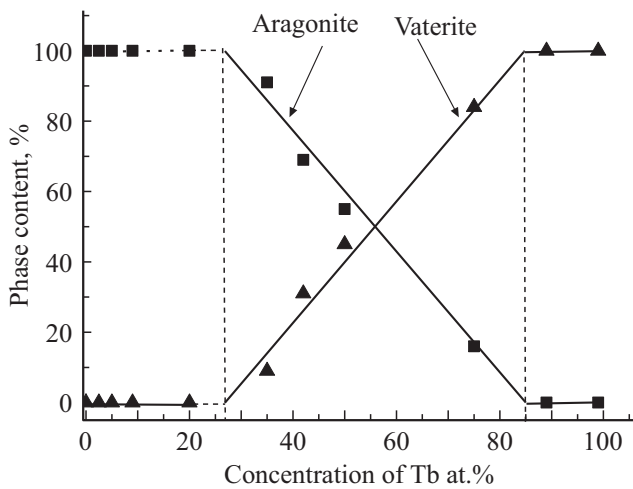


Рис. 2. Фазовый состав ортоборатов $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ в зависимости от соотношения редких земель в шихте при $0 \leq x \leq 0.99$: квадрат — арагонит, треугольник — ватерит.

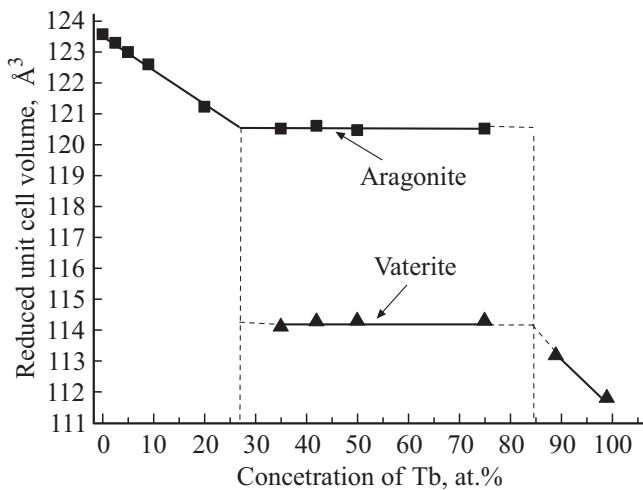


Рис. 3. Объемы элементарных ячеек арагонита и ватерита в ортоборате $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$, приведенные к $Z = 2$: квадрат — арагонит, треугольник — ватерит.

происходит только количественное изменение соотношения арагонита и ватерита (рис. 3).

При легировании $Tb_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$ лантаном, имеющим по сравнению с Tb^{3+} больший ионный радиус, наблюдается увеличение объема элементарной ячейки ватерита в однофазных образцах с ростом концентрации La^{3+} , что свидетельствует о растворении лантана в структуре ватерита (рис. 3). Максимально возможное растворение ионов La^{3+} в фазе ватерита составляет ~ 14 at.% (рис. 2). Примерный состав образующегося твердого раствора $\sim La_{0.14}Tb_{0.85}Eu_{0.01}BO_3$.

Таким образом, в ортоборатах $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$, также как и в соединениях $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}BO_3$ [43], можно выделить три области, в которых существуют определенные структурные состояния: при $0 \leq x \leq 0.2$

твердый раствор $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ имеет структуру арагонита, затем в интервале $0.2 < x < 0.89$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается фаза ватерита, а при $0.89 \leq x \leq 0.99$ образцы являются однофазными со структурой ватерита.

4. Морфология образцов

Образцы $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$, имеющие при $0 \leq x \leq 0.2$ структуру арагонита (табл. 1), содержат преимущественно микрокристаллы размером $\sim 0.5-3 \mu m$. Эти образцы содержат также небольшое количество микрокристаллов больших размеров $\sim 10 \mu m$ (рис. 4, a). В образцах $La_{0.64}Tb_{0.35}Eu_{0.01}BO_3$, которые содержат 91% арагонита (А) и 9% ватерита (В) и $La_{0.49}Tb_{0.5}Eu_{0.01}BO_3$ (55% А и 45% В) наблюдаются не имеющие определенной огранки как плоские, так и объемные микрокристаллы размером $2-10 \mu m$, которые имеют многочисленные нарушения сплошности (рис. 4, b, c). Такие же, не имеющие огранки микрокристаллы с большим количеством дефектов и трещин размером $2-10 \mu m$ наблюдаются в образцах $La_{0.24}Tb_{0.75}Eu_{0.01}BO_3$ (15% А, 85% В) и $La_{0.1}Tb_{0.89}Eu_{0.01}BO_3$ (100% В) (рис. 4, d, e). В то же время, в образцах $Tb_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$ (100% В) наблюдаются ограненные микрокристаллы размером $6-10 \mu m$, которые содержат большое количество разрывов сплошности (рис. 4, f).

Таким образом, в имеющих структуру арагонита образцах $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$, как и в соединениях $La_{0.98-x}Y_xEu_{0.02}BO_3$ [43], наблюдаются микрокристаллы размером $1-3 \mu m$. В то же время, морфология мик-

Таблица 1. Содержание фаз арагонита (А) и ватерита (В) в ортоборатах $La_{1-x-y}Tb_xEu_yBO_3$

Концентрация Re, at. %			А, %	$V_A, \text{Å}^3$	В, %	$V_B, \text{Å}^3$
La	Tb	Eu				
99	0	1	100	123.59	0	—
96.5	2.5	1	100	123.31	0	—
94	5	1	100	123.01	0	—
90	9	1	100	122.61	0	—
79	20	1	100	121.24	0	—
64	35	1	91	120.53	9	114.11
57	42	1	69	120.56	31	114.28
49	50	1	55	120.48	45	114.30
24	75	1	16	120.53	84	114.30
10	89	1	0	—	100	113.18
0	99	1	0	—	100	111.80
0	98	2	0	—	100	112.01
0	96.5	3.5	0	—	100	112.00
0	95	5	0	—	100	112.01
0	90	10	0	—	100	112.14

Примечание. V_A — объем элементарной ячейки арагонита, приведенный к $Z = 2$; V_B — объем элементарной ячейки ватерита, $Z = 2$.

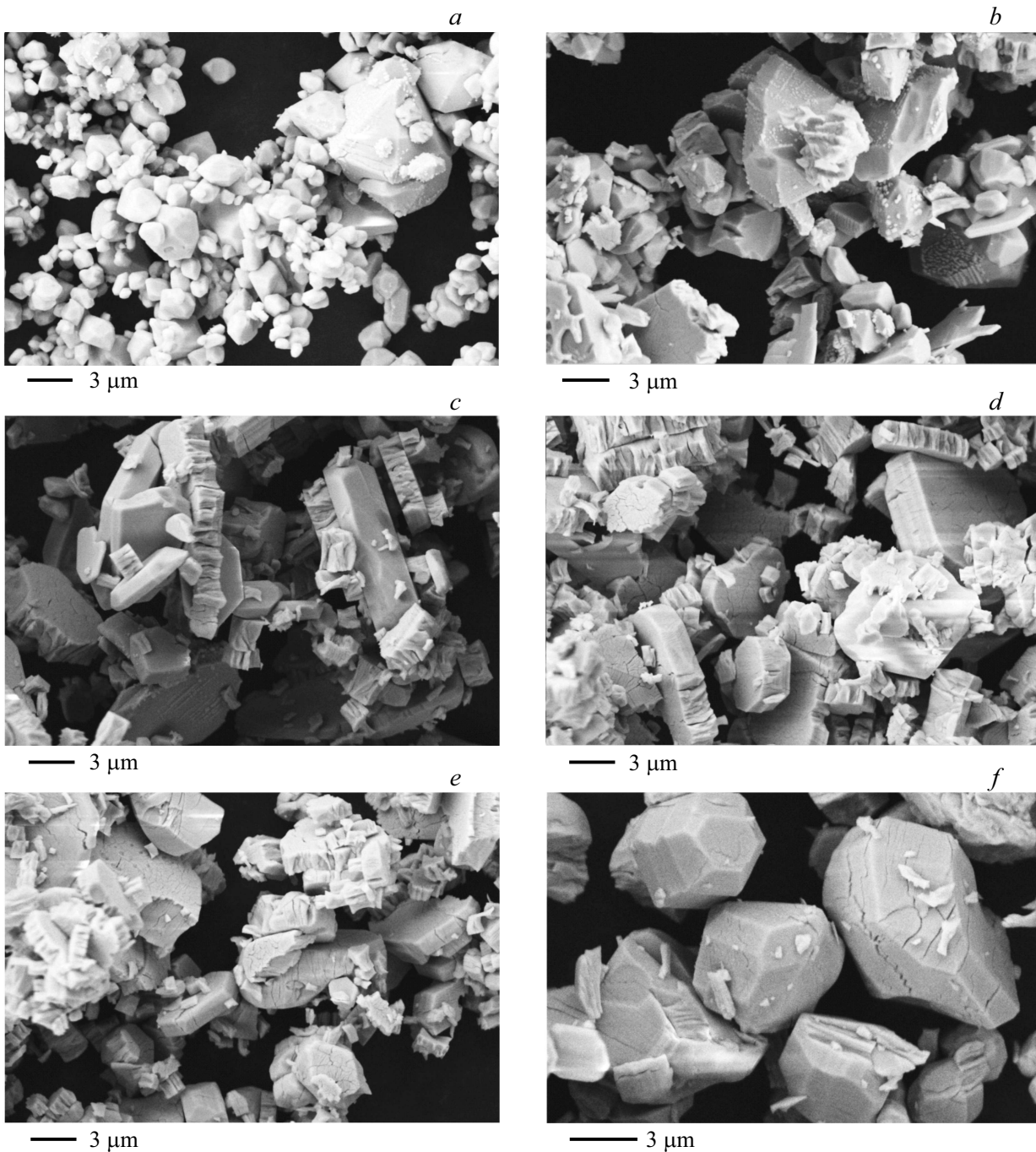


Рис. 4. Морфология ортоборатов $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ *a* — $La_{0.9}Tb_{0.09}Eu_{0.01}BO_3$; *b* — $La_{0.64}Tb_{0.35}Eu_{0.01}BO_3$; *c* — $La_{0.49}Tb_{0.5}Eu_{0.01}BO_3$; *d* — $La_{0.24}Tb_{0.75}Eu_{0.01}BO_3$; *e* — $La_{0.1}Tb_{0.89}Eu_{0.01}BO_3$; *f* — $Tb_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$.

рокристаллов этих соединений существенно отличается при $0.2 < x < 0.99$. В образцах $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}BO_3$ при $x > 0.1$ с ростом количества ватерита увеличивается количество мелких кристаллов. В соединениях $La_{0.1}Y_{0.89}Eu_{0.01}BO_3$ (100% В) наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером $0.3-0.7 \mu m$. В то же время, в образцах $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ с ростом количества фазы ватерита при увеличении концентрации тербия наблюдаются не имеющие огранки микрокри-

сталлы со значительными нарушениями сплошности, размер которых $\sim 2-10 \mu m$ практически не изменяется при $0.2 < x < 0.99$.

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 5 показаны ИК-спектры образцов исследуемых соединений $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ в

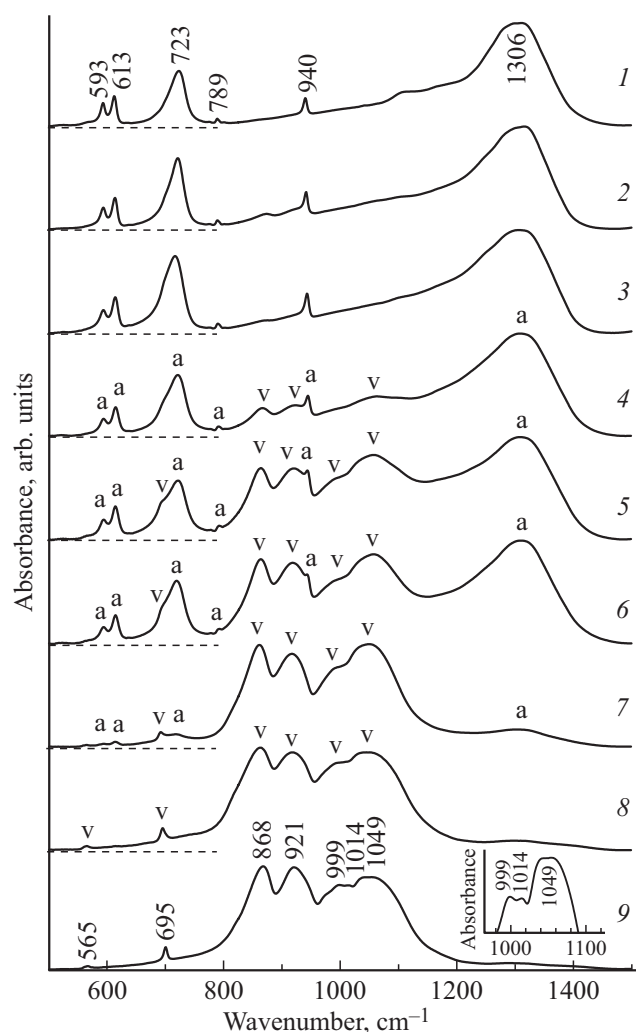


Рис. 5. ИК-спектры ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$: 1 — $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.57}\text{Tb}_{0.42}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.24}\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{La}_{0.1}\text{Tb}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9 — $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Для спектров 1–8 нулевые значения осей ординат показаны тонкой пунктирной линией. На вставке спектр 9 показан в интервале $980\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ в увеличенных масштабах по осям абсцисс и ординат.

частотном диапазоне колебаний связей В–О. В спектре образца состава $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектр 1) наблюдаются полосы поглощения $593, 613, 723, 789, 940$ и 1306 cm^{-1} . Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный в условиях нашего синтеза $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, кристаллизуется в решетке арагонита (табл. 1). В структуре арагонита каждый атом бора окружен тремя атомами кислорода и образует планарный ион $(\text{BO}_3)^{3-}$. В соответствии с анализом внутренних колебаний этого иона в структуре арагонита [45], полосы ИК-поглощения 593 и 613 cm^{-1} можно отнести к деформационному плоскостному колебанию ν_4 , $723, 789$ — к деформационному внеплоскостному колебанию ν_2 , а полосы

поглощения 940 и 1306 cm^{-1} — к симметричному ν_1 и асимметричному ν_3 валентным колебаниям соответственно (рис. 5, спектр 1).

Сравнение ИК-спектра соединения $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектр 1) с литературными данными для LaBO_3 , представленными в работах [41,45,46], показывает, что наблюдаемые нами полосы поглощения являются характерными для структуры арагонита. Для соединений составов $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектры 2, 3), имеющих также структуру арагонита (табл. 1), наблюдаются ИК-спектры такие же, как и для ортобората $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Tb^{3+} в спектрах образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в интервале $0.2 < x \leq 0.75$ появляются дополнительные полосы, обозначенные „v“. По результатам рентгенофазового анализа эти образцы являются двухфазными и содержат фазы арагонита и ватерита (табл. 1). В спектре состава $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ интенсивность полос „v“ незначительна по сравнению с полосами фазы арагонита „a“. Образец содержит 92% фазы арагонита и 8% фазы ватерита. С увеличением концентрации ионов Tb^{3+} интенсивность полос ИК-поглощения, характерных для фазы арагонита „a“, уменьшается, а полос, соответствующих структуре ватерита „v“, увеличивается. (рис. 5, спектры 4–7). Образцы составов $\text{La}_{0.1}\text{Tb}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ по данным рентгенофазового анализа являются однофазными со структурой ватерита. В структуре ватерита атомы бора имеют тетраэдрическое окружение, в отличие от тригонального окружения в структуре арагонита. Это проявляется в ИК-спектрах этих структур. Частота валентных колебаний связи в группе BO_n (n -координационное число) растет, когда координационное число уменьшается [47]. Если в структуре арагонита максимум полосы поглощения, обусловленного валентными колебаниями связей В–О, находится вблизи 1300 cm^{-1} , то в структуре ватерита это поглощение находится в диапазоне $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ [47]. В ИК-спектрах образцов $\text{La}_{0.1}\text{Tb}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ действительно наблюдаются полосы поглощения в пределах этого диапазона: $868, 921, 999, 1014$ и 1049 cm^{-1} (рис. 5, спектры 8, 9). Подобные ИК-спектры образцов TbBO_3 наблюдались ранее в работах [41,48] и характеризовались структурой ватерита. Следует отметить, что спектр образца $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектр 9) включает большой набор полос поглощения — $565, 695, 868, 921, 999, 1014$ и 1049 cm^{-1} , среди которых слабая полоса 565 cm^{-1} и пара близких полос 999 cm^{-1} и 1014 cm^{-1} не присутствуют либо в работе [41], либо в [48].

Таким образом, установлено соответствие между структурными модификациями и спектрами ИК-поглощения ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в диапазоне $0 \leq x \leq 0.99$. При $0 \leq x \leq 0.2$ в ИК-спектрах этих соединений наблюдаются полосы, характерные для структуры арагонита. При $0.2 < x \leq 0.75$ ИК-спектры содержат полосы, соответствующие структурам арагонита и

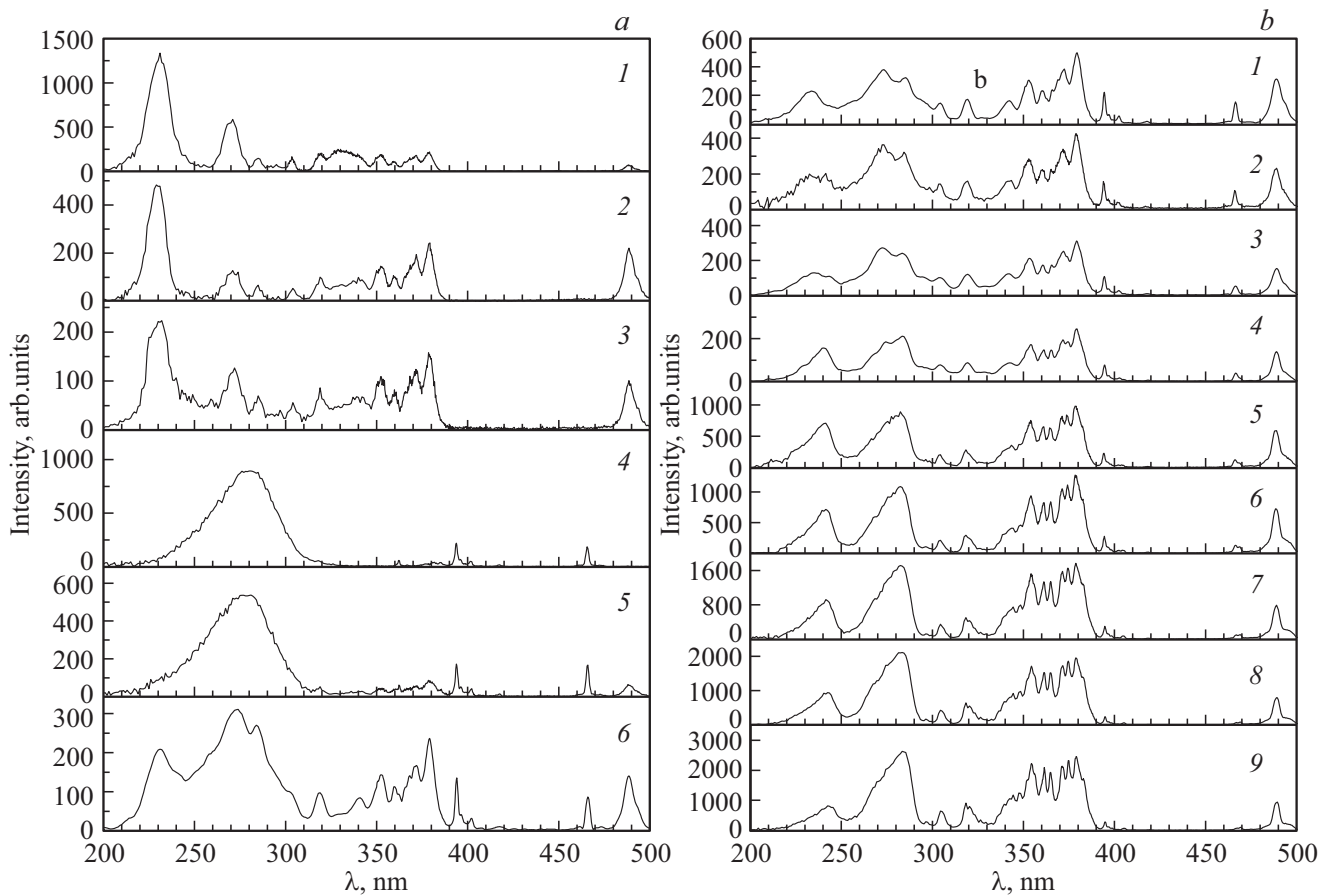


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов. *a)* 1 — $La_{0.91}Tb_{0.09}BO_3$; 2 — $La_{0.9}Tb_{0.09}Eu_{0.01}BO_3$; 3 — $La_{0.79}Tb_{0.2}Eu_{0.01}BO_3$; 4 — $La_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$; 5 — $La_{0.9}Tb_{0.09}Eu_{0.01}BO_3$; 6 — $La_{0.79}Tb_{0.2}Eu_{0.01}BO_3$. 1, 2, 3 — $\lambda_{max} = 541.7$ nm; 4, 5, 6 — $\lambda_{max} = 614.5$ nm; *b)* 1 — $La_{0.64}Tb_{0.35}Eu_{0.01}BO_3$; 2 — $La_{0.57}Tb_{0.42}Eu_{0.01}BO_3$; 3 — $La_{0.49}Tb_{0.5}Eu_{0.01}BO_3$; 4 — $La_{0.64}Tb_{0.35}Eu_{0.01}BO_3$; 5 — $La_{0.57}Tb_{0.42}Eu_{0.01}BO_3$; 6 — $La_{0.49}Tb_{0.5}Eu_{0.01}BO_3$; 7 — $La_{0.24}Tb_{0.75}Eu_{0.01}BO_3$; 8 — $La_{0.1}Tb_{0.89}Eu_{0.01}BO_3$; 9 — $Tb_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$; 1, 2, 3 — $\lambda_{max} = 614.5$ nm; 4, 5, 6, 7, 8, 9 — $\lambda_{max} = 592.5$ nm.

ватерита. При $0.75 < x \leq 0.99$ в ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для фазы ватерита.

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции

На рис. 6, *a*, спектр 1 приведен спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивной полосы свечения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 541.7$ nm) ортобората $La_{0.91}Tb_{0.09}BO_3$, имеющего согласно данным рентгенофазового анализа структуру арагонита (табл. 1). СВЛ этого образца в ультрафиолетовой области спектра содержит полосы с $\lambda_{ex} \sim 231, 271$ и 285 nm ($4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$). Кроме того, в области длин волн 300–500 nm наблюдаются резонансные полосы ионов Tb^{3+} , наиболее интенсивные из которых находятся при $\lambda_{ex} \sim 304$ nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$), 319 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_0$), 352 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$), 360 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$), 371.5 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$), и 379 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$), а также отдельно расположенная полоса 488.5 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$). Следует отметить, что такие же резонансные полосы наблюдались в СВЛ орто-

боратов $LaBO_3(Tb)$ при концентрации ионов $Tb^{3+} = 2.5, 5, 7.5$ и 10 mol.% [41]. В спектре возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 542$ nm) образцов $LaBO_3(5\% Tb)$ в ультрафиолетовой области спектра ранее наблюдались полосы 233, 274 и ~ 288 nm [49,50]

На основании сравнения спектров возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} , которые находятся в ортоборатах, имеющих структуры ватерита, кальцита и арагонита, можно сделать вывод о том, что спектральный состав свечения $LaBO_3(Tb)$, имеющего структуру арагонита, более близок к спектральному составу СВЛ соединений $ReBO_3(Tb)$, где $Re = Lu, Gd, Eu, Y$, имеющих структуру ватерита, чем к ортоборатам, которые имеют структуру кальцита. Действительно, в СВЛ ионов Tb^{3+} , находящихся в ортоборатах со структурой ватерита и арагонита, в диапазоне длин волн 300–400 nm наблюдается ряд полос, наиболее интенсивная из которых находится при 378–379 nm, а также полоса 488–489 nm. В то время как СВЛ ионов Tb^{3+} в структуре кальцита содержит только полосу с $\lambda_{ex} = 378.5$ nm [4,8–10].

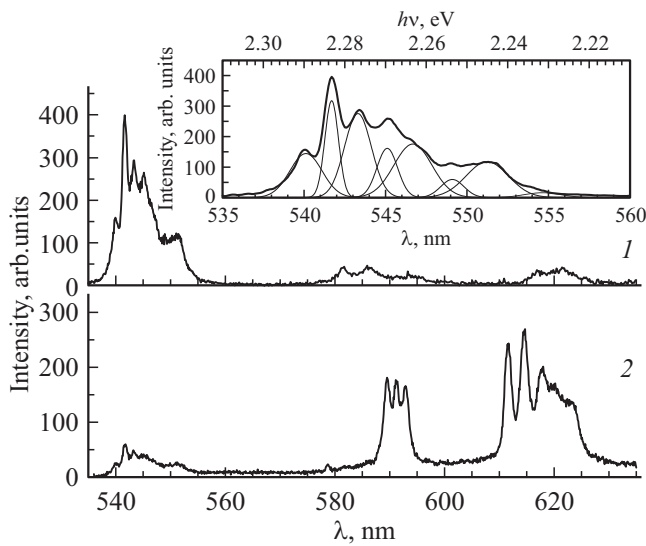


Рис. 7. Спектры люминесценции ортоборатов. 1 — $\text{La}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.86}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$. 1, 2 — $\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$. На вставке: разложение спектра на составляющие. При разложении спектра использовалась линейная энергетическая шкала, после разложения спектра осуществлялся переход от eV к nm.

В спектре люминесценции ортобората $\text{LaVO}_3(\text{Tb})$ при резонансном возбуждении ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$) наблюдается свечение в диапазоне длин волн 480–500 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 535–560 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 575–600 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) и 615–630 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) [41]. Подобный спектр люминесценции наблюдается при возбуждении образца $\text{LaVO}_3(\text{Tb})$ светом с $\lambda_{\text{ex}} = 233 \text{ nm}$ [49,50]. Интенсивность свечения в диапазоне 535–560 nm в несколько раз превосходит интенсивность свечения в других диапазонах спектра.

Спектр люминесценции ортобората $\text{La}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ в диапазоне длин волн 535–635 nm при резонансном возбуждении ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$) приведен на рис. 7, спектр 1. Аналогичный спектр наблюдается при $\lambda_{\text{ex}} \sim 231 \text{ nm}$. На вставке к спектру 1 приведено разложение СЛ в диапазоне 535–560 nm на составляющие. Спектр люминесценции соединения $\text{La}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ содержит полосы, максимумы которых находятся при $\lambda_{\text{max}} \sim 540.1$; 541.7; 543.3; 545.1; 546.7; 549.1; 551.3 и 554.7 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). Наибольшую интенсивность имеет полоса с $\lambda_{\text{max}} = 541.7 \text{ nm}$. В то же время, в исследованном в работах [49,50] спектре люминесценции образцов $\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, имеющих структуру арагонита, в диапазоне длин волн 530–560 nm наблюдается только одна полоса с $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$, а в работе [41] в образцах $\text{LaVO}_3(\text{Tb})$ со структурой арагонита в СЛ наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$, на длинноволновом спаде которой видны два плеча. Такое различие в СЛ, полученных в настоящей работе и в работах [41,49,50] связано, скорее всего, с недостаточно высоким спектральным

разрешением, используемым при регистрации СЛ в этих работах.

Важно отметить, что спектральный состав свечения $\text{LaVO}_3(\text{Tb})$, имеющего структуру арагонита, как и СВЛ, более близок к спектральному составу люминесценции соединений $\text{ReVO}_3(\text{Tb})$, имеющих структуру ватерита, чем к ортоборатам, имеющим структуру кальцита. В спектрах люминесценции ионов Tb^{3+} , находящихся в ортоборатах, имеющих структуру арагонита и ватерита, в диапазоне длин волн 530–560 nm наблюдается ряд полос, но наибольшую интенсивность имеет одна полоса, в то время как в ортоборатах со структурой кальцита в этом спектральном диапазоне наблюдается две полосы одинаковой интенсивности.

6.1. Спектры возбуждения люминесценции

В спектре возбуждения наиболее интенсивной полосы свечения ионов Eu^{3+} ортобората $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 614.5 \text{ nm}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)), имеющего структуру арагонита (табл. 1), в ультрафиолетовой области спектра наблюдается широкая полоса ($\lambda = 230\text{--}330 \text{ nm}$) с максимумом при $\sim 280 \text{ nm}$ (полоса переноса заряда — ППЗ) (рис. 6, а, спектр 4). СВЛ $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержит также ряд узких полос в диапазоне длин волн 290–500 nm, соответствующих резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} . Наиболее интенсивными в длинноволновой области спектра являются полосы с максимумами при $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) и 465.5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$) (рис. 6, а, спектр 4).

Спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивной полосы свечения ионов Eu^{3+} ортобората $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 614.5 \text{ nm}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)), имеющего структуру арагонита (табл. 1), приведен на рис. 6, а, спектр 5. В СВЛ этого образца, как и в ортоборате $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, наиболее интенсивной является широкая коротковолновая полоса ($\lambda = 230\text{--}340 \text{ nm}$) с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} \sim 280 \text{ nm}$ (полоса переноса заряда — ППЗ). В СВЛ наблюдаются также полосы, соответствующие резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ и 466 nm), целый ряд узких полос в диапазоне длин волн 360–390 nm, полосы 378.5 и 488.5 nm. Следует отметить, что полосы 378.5 и 488.5 nm, а также узкие полосы в диапазоне длин волн 340–390 nm наблюдаются в спектрах возбуждения ионов Tb^{3+} в образцах $\text{La}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (рис. 6, а, спектры 1, 2). При увеличении концентрации тербия в спектрах возбуждения люминесценции наиболее интенсивных полос свечения ионов Eu^{3+} ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ наблюдаются заметные изменения. В СВЛ ионов Eu^{3+} в соединении $\text{La}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющего структуру арагонита (табл. 1), в коротковолновой области спектра наблюдаются три полосы с максимумами при $\lambda_{\text{ex}} = 231$, 272 и 285 nm, усиливаются интенсивности узких полос в диапазоне 300–370 nm, а также полос 378.5 и 488.5 nm. Наблюдаются также полосы резонансного возбуждения ионов Eu^{3+} 394 и

466 nm (рис. 6, *a*, спектр 6). Важно отметить, что полосы 231, 272 и 285 nm, узкие полосы в диапазоне 310–370 nm, а также полосы 378.5 и 488.5 nm в СВЛ ионов Eu^{3+} наблюдаются и в СВЛ ионов Tb^{3+} в образцах $\text{La}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 6, *a*, спектр 3). Таким образом, при возбуждении ионов Tb^{3+} наблюдается свечение ионов Eu^{3+} , что однозначно свидетельствует о переносе энергии от ионов Tb^{3+} к Eu^{3+} .

Спектры возбуждения свечения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 614.5$ nm), соответствующего арагонитной модификации соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, при $x = 0.35, 0.42$ и 0.5 , содержащих 91, 69 и 55% арагонита соответственно (табл. 1), представлены на рис. 6, *b*, спектры 1, 2, 3. В спектрах этих образцов наблюдаются такие же полосы, как и в образце $\text{La}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 6, *a*, спектр 6), который имеет структуру арагонита. В то же время, в спектрах возбуждения свечения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 692.5$ nm), соответствующего свечению ионов Eu^{3+} в ватеритной модификации ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($x = 0.35, 0.42$ и 0.5) в коротковолновой области спектра наиболее интенсивными являются две полосы с $\lambda_{\text{ex}} \sim 241$ и 283 nm, как и в СВЛ ионов Tb^{3+} в ватеритной модификации $\text{LuBO}_3(\text{Tb})$. В СВЛ этих образцов наблюдается также серия узких полос в диапазоне 300–380 nm, полосы 378.5 и 488.5 nm, соответствующие возбуждению свечения ионов Tb^{3+} в ватеритной модификации $\text{LuBO}_3(\text{Tb})$. Кроме того, в этих образцах наряду с полосами резонансного возбуждения ионов $\text{Eu}^{3+} \sim 394$ и 466 nm, характерных для структуры арагонита, появляется полоса 469 nm (рис. 6, *b*, спектры 4, 5, 6; рис. 8, спектры 5, 6). СВЛ ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 592.5$ nm) в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($x = 0.75, 0.89$ и 0.99), содержащих 84, 100 и 100% ватерита соответственно (табл. 1), представлены на (рис. 6, *b*, спектры 7, 8, 9). В спектрах этих образцов наблюдаются такие же полосы, как и в соединении $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 6, *b*, спектр 6). Следует отметить, что интенсивность свечения ионов Eu^{3+} (I_{Eu}) при возбуждении в полосах возбуждения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 283, 378.5$ nm) увеличивается с ростом концентрации ионов Tb^{3+} , в то время как I_{Eu} при резонансном возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) изменяется незначительно. В образцах $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ интенсивность свечения ионов Eu^{3+} при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 283$ и 378.5 nm практически на порядок выше, чем при $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Таким образом, в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру ватерита, также как и в соединениях со структурой арагонита, при возбуждении ионов Tb^{3+} наблюдается свечение ионов Eu^{3+} , что однозначно свидетельствует о переносе энергии от ионов Tb^{3+} к Eu^{3+} .

На рис. 8 приведены спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) ионов Eu^{3+} в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) в спектральном диапазоне 462–472 nm. В СВЛ ионов Eu^{3+} ортобората

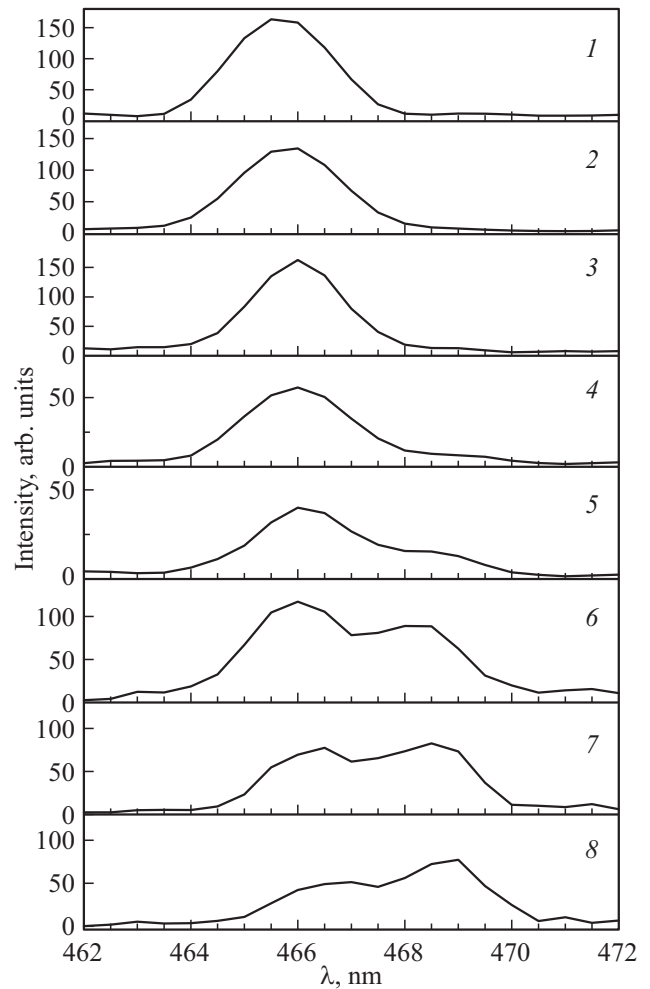


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, в интервале длин волн 462–472 nm. 1 — $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.24}\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2, 3, 4 — $\lambda_{\text{max}} = 614.5$ nm; 5 — $\lambda_{\text{max}} = 625.5$ nm; 6, 7, 8 — 592.5 nm.

$\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 614.5$ nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)), имеющего структуру арагонита (табл. 1), в области 462–472 nm наблюдается одна полоса с максимумом при ~ 466 nm (рис. 8, спектр 1). Такой же спектр наблюдается в образцах $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих также структуру арагонита (табл. 1, рис. 8, спектр 2). В спектрах возбуждения свечения ионов Eu^{3+} , характерного для структуры арагонита ($\lambda_{\text{max}} = 614.5$ nm), в соединениях $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; $\text{La}_{0.57}\text{Tb}_{0.42}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 91% арагонита (А) и 9% ватерита (В); 72% А и 28% В; 55% А и 45% В соответственно, (табл. 1), наблюдается также только полоса ~ 466 nm (рис. 8, спектры 3, 4). В то же время, в этих образцах для спектров возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} , характерной для ватеритной модификации ($\lambda_{\text{max}} = 625.5$

и 592.5 nm), наблюдается две полосы с $\lambda_{\max} \sim 466$ и 469 nm (рис. 8, спектры 5, 6). Следует отметить, что полоса 469 nm отчетливо видна даже в СВЛ образца, содержащего только 9% ватерита (рис. 8, спектр 5). В образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0.89 \leq x \leq 0.99$), имеющих структуру ватерита, наблюдаются две полосы ~ 466 и 469 nm (рис. 8, спектр 8).

Таким образом, в спектрах возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющих структуру ватерита, как и в соединениях $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ [43], наблюдается полоса с $\lambda_{\max} = 469$ nm, в то время как в этих соединениях, имеющих структуру арагонита, эта полоса отсутствует. Поэтому наличие или отсутствие в СВЛ полосы с $\lambda_{\text{ex}} = 469$ nm может служить индикатором структурного состояния ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, $\text{Re} = \text{Y}, \text{Tb}$.

6.2. Спектры люминесценции

При возбуждении свечения ионов Eu^{3+} в ортоборатах $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{La}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$) светом, соответствующим области интенсивного поглощения образца, например, при зона — зонном возбуждении, или в полосе переноса заряда (ППЗ) ($\lambda_{\text{ex}} = 230\text{--}290$ nm), можно получить информацию о локальном окружении образца в приповерхностном слое кристалла. При резонансном возбуждении свечения ионов Eu^{3+} в области прозрачности кристалла ($\lambda_{\text{ex}} \sim 394$ и ~ 466 nm) мы получаем информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в объеме кристалла [9,10]. На рис. 9 представлены спектры люминесценции (СЛ) ионов Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) в спектральном диапазоне 575–635 nm при возбуждении светом в области интенсивного поглощения образца ($\lambda_{\text{ex}} \sim 230\text{--}290$ nm) и при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm). Спектры люминесценции этих образцов, имеющих при $0 \leq x \leq 0.2$ структуру арагонита (табл. 1), идентичны. На рис. 9, спектры 1–4 приведены СЛ соединений $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. Спектры люминесценции приповерхностного слоя и объема этих образцов совпадают. Они содержат такие же, как и в образцах $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ [38], полосы с $\lambda_{\max} = 578.6$ nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 589.4, 591 и 592.6 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), а также полосы 611.6, 614.5, 617.4, 619.8 и 623 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). При увеличении концентрации ионов Tb^{3+} происходят одновременно изменения в спектрах люминесценции, как приповерхностного слоя, так и объема образцов. В соединении $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, которое содержит 91% арагонита (А) и 9% ватерита (В) (табл. 1), в спектрах люминесценции при $\lambda_{\text{ex}} = 282$ и 394 nm происходят изменения в соотношениях между интенсивностями полос в диапазоне длин волн 588–596 nm (рис. 9, спектры 5, 6). В спектрах люминесценции приповерхностного слоя и объема образцов $\text{La}_{0.57}\text{Tb}_{0.42}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 69% А, 31% В и 55% А, 45% В, соответственно (табл. 1), увеличивается

интенсивность полосы с $\lambda_{\max} \sim 592.5$ nm, соответствующей ватеритной модификации $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Gd}$ [3–5,9,10]. Кроме того, в СЛ появляются полосы с $\lambda_{\max} \sim 580.3$ и ~ 626 nm, также характерные для ватеритной модификации $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 9, спектры 7–10). В спектрах люминесценции приповерхностного слоя и объема образцов $\text{La}_{0.24}\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (16% А и 84% В) (табл. 1), наблюдаются преимущественно полосы, характерные для ватеритной модификации $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$. О том, что этот образец содержит небольшое количество фазы арагонита, свидетельствует наличие в СЛ слабой полосы с $\lambda_{\max} = 614.5$ nm (рис. 9, спектры 11, 12). В спектрах люминесценции ортобората $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющего структуру ватерита, наблюдаются полосы, характерные для ватеритной модификации ортоборатов (рис. 9, спектры 13, 14).

На основании приведенных результатов можно сделать вывод о том, что формирование фазы ватерита в микрокристаллах ортобората $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ происходит во всем образце одновременно — и в объеме, и в приповерхностном слое микрокристаллов, имеющих структуру арагонита. В то время как в ортоборатах $\text{La}_{1-x}\text{Re}_x\text{VO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}$ формирование фазы ватерита происходит вначале в объеме микрокристаллов, имеющих структуру арагонита, а затем, при увеличении x также и в приповерхностном слое микрокристаллов [38,43].

Следует отметить, что, как отмечалось в разделе 4, наблюдаются существенные различия и в морфологии этих микрокристаллов. В образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ с ростом количества фазы ватерита при увеличении x наблюдаются не имеющие огранки микрокристаллы со значительными нарушениями сплошности, размер которых $\sim 2\text{--}10$ μm практически не изменяется при $0.2 < x < 0.99$. В то время как в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $x > 0.1$ с ростом количества ватерита увеличивается количество мелких микрокристаллов размером 0.3–0.7 μm .

Как показано в работе [41], максимальная интенсивность свечения ортоборатов $\text{LaVO}_3(\text{Tb})$, имеющих структуру арагонита, наблюдается при концентрации тербия ~ 5 mol.%. При дальнейшем увеличении концентрации Tb^{3+} интенсивность свечения ионов Tb^{3+} (I_{Tb}) уменьшается в результате концентрационного гашения люминесценции.

На рис. 10 представлены спектры люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) при возбуждении в полосе резонансного поглощения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378.5$ nm ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$)). Зависимости интегральных интенсивностей люминесценции ионов Tb^{3+} (S_{Tb}) и Eu^{3+} (S_{Eu}) в этих образцах приведены на рис. 11. S_{Tb} и S_{Eu} — площади под кривыми спектров люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} (рис. 10) в диапазонах 535–560 nm (2.318–2.214 eV) и 575–635 nm (2.156–1.953 eV), соответственно. При увеличении концентрации Tb^{3+} интенсивность свечения ионов Tb^{3+} вначале растет, достигает максиму-

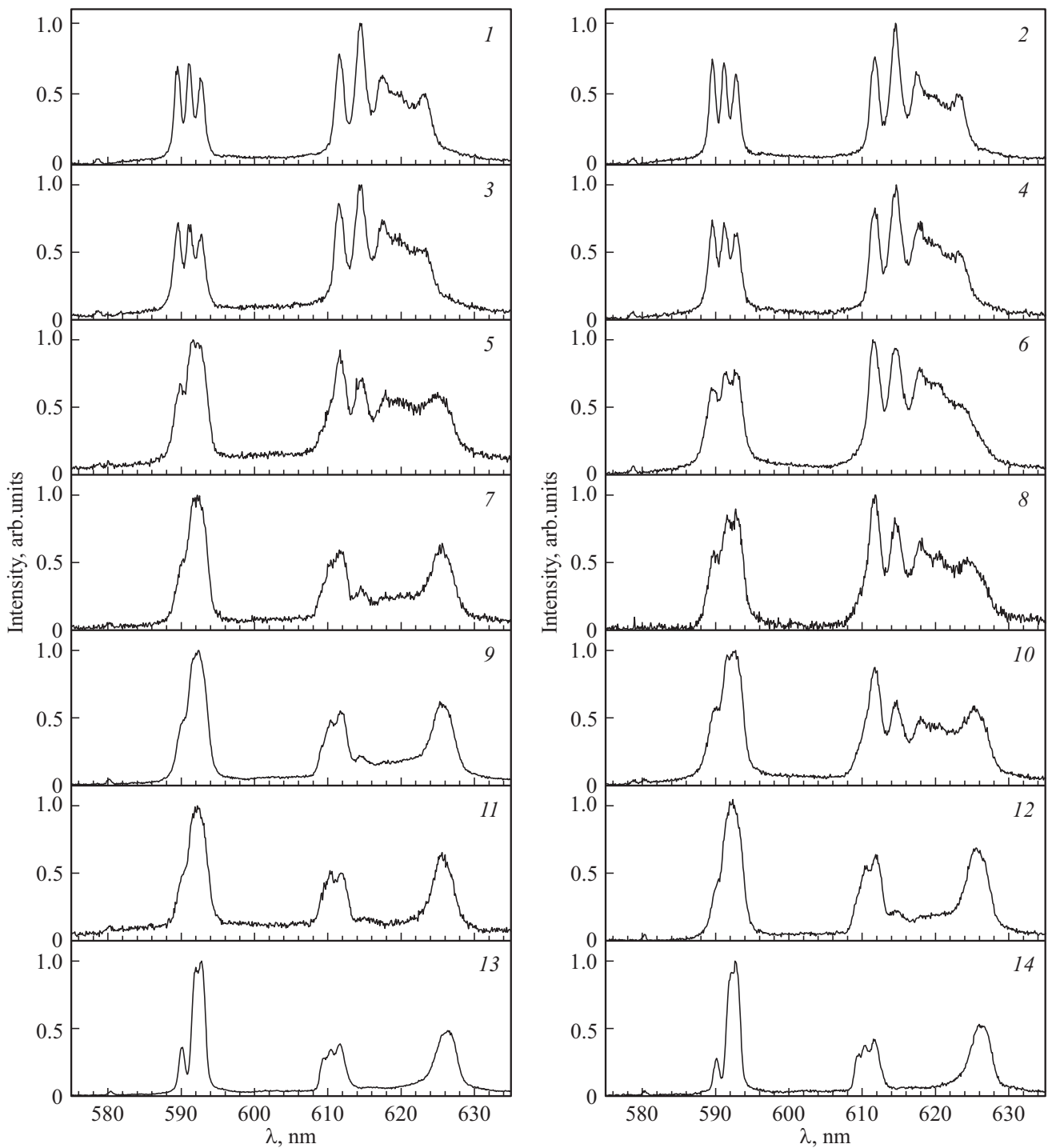


Рис. 9. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ 1, 2 — $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3, 4 — $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5, 6 — $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7, 8 — $\text{La}_{0.67}\text{Tb}_{0.42}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9, 10 — $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 11, 12 — $\text{La}_{0.24}\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 13, 14 — $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 — $\lambda_{\text{ex}} = 283 \text{ nm}$; 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 — $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$

ма при $x \sim 0.09$ (рис. 10, 11), а затем уменьшается вследствие концентрационного гашения свечения. При $0.89 \leq x \leq 0.99$ интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в соединениях $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ близка к нулю. Следует отметить, что спектр люминесценции ионов Tb^{3+} остается практически неизменным при $0 \leq x \leq 0.75$.

В то же время, совершенно другое изменение интенсивности свечения и спектральных характеристик наблюдается для ионов Eu^{3+} . Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих при $0 \leq x \leq 0.2$ структуру арагонита (табл. 1), в диапазоне длин волн 575–635 nm содержат полосы,

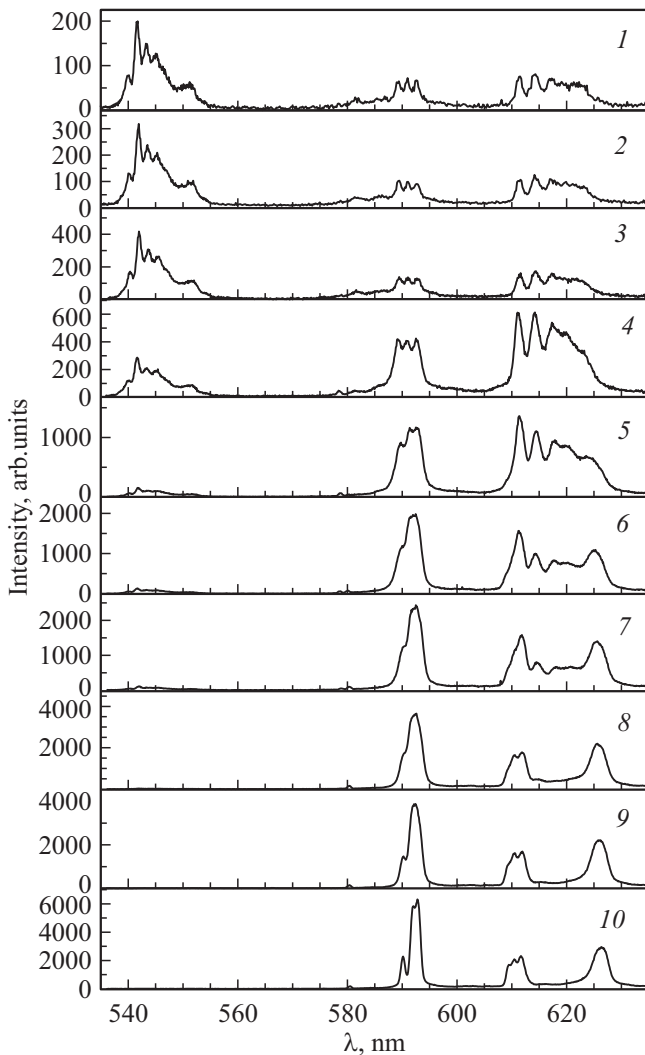


Рис. 10. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в ортоборатах $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ при возбуждении в полосе поглощения Tb^{3+} ($\lambda_{ex} = 378.5$ nm) 1 — $La_{0.965}Tb_{0.025}Eu_{0.01}BO_3$; 2 — $La_{0.94}Tb_{0.05}Eu_{0.01}BO_3$; 3 — $La_{0.9}Tb_{0.09}Eu_{0.01}BO_3$; 4 — $La_{0.79}Tb_{0.2}Eu_{0.01}BO_3$; 5 — $La_{0.64}Tb_{0.35}Eu_{0.01}BO_3$; 6 — $La_{0.57}Tb_{0.42}Eu_{0.01}BO_3$; 7 — $La_{0.49}Tb_{0.5}Eu_{0.01}BO_3$; 8 — $La_{0.24}Tb_{0.75}Eu_{0.01}BO_3$; 9 — $La_{0.1}Tb_{0.89}Eu_{0.01}BO_3$; 10 — $Tb_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$.

характерные для соединений $La_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$, которые имеют структуру арагонита (рис. 10, спектры 1–4). При $x = 0.35$ (91% А, 9% В), 0.42 (69% А, 31% В), 0.5 (55% А, 45% В) происходят изменения в соотношениях интенсивностей полос в СЛ ионов Eu^{3+} (рис. 10, спектры 5–7). При $x = 0.75$ (16% А, 84% В), 0.89 (100% В) и 0.99 (100% В) спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в соединениях $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ содержат полосы, характерные для ватеритной модификации ортоборатов $ReBO_3(Eu)$, $Re = Lu, Tb, Gd$ (рис. 10, спектры 8–10).

Интенсивность свечения ионов Eu^{3+} в образцах $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ при возбуждении в полосе поглощения ионов Tb^{3+} непрерывно растет при увеличе-

Таблица 2. Зависимость интегральной интенсивности свечения ионов Eu^{3+} (S_{Eu}) в ортоборатах $Tb_{1-y}Eu_yBO_3$ от концентрации Eu^{3+}

Eu, at. %	1	2	3.5	5	10
S_{Eu} , arb. units	143.7	158.2	148.7	138.1	97.2

нии концентрации Tb^{3+} (рис. 10, 11). Для определения концентрации ионов Eu^{3+} , при которой интенсивность свечения ортоборатов $Tb_{1-y}Eu_yBO_3$ при возбуждении в полосе поглощения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{ex} = 378.5$ nm) имеет максимум, нами проведены исследования спектральных характеристик этих соединений при концентрациях ионов Eu^{3+} 1, 2, 3.5, 5 и 10 at.%. Нормированные спектры люминесценции этих образцов, имеющих структуру ватерита (табл. 1), совпадают и содержат полосы, характерные для ватеритной модификации $ReBO_3(Eu)$ (рис. 10, спектр 10). В табл. 2 приведены интегральные интенсивности спектров люминесценции ионов Eu^{3+} (S_{Eu}). Как видно из таблицы, максимальное значение S_{Eu} в ортоборате $Tb_{1-y}Eu_yBO_3$ наблюдается при концентрации ионов Eu^{3+} 2 at. %.

Важно отметить, что в образцах $La_{0.99-x}Tb_xEu_{0.01}BO_3$ при $0.89 \leq x \leq 0.99$ при возбуждении в полосе резонансного поглощения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{ex} = 378.5$ nm) свечение ионов Tb^{3+} практически отсутствует, в то время как наблюдается интенсивное свечение ионов Eu^{3+} . Это является иллюстрацией того, что перенос энергии электронного возбуждения от ионов Tb^{3+} к Eu^{3+} происходит не путем процесса эмиссии — адсорбции фотона, а в результате безызлучательного переноса энергии вследствие кулоновского взаимодействия между этими ионами.

Одной из основных характеристик переноса энергии от донора (в нашем случае Tb^{3+}) к акцептору (Eu^{3+}) является эффективность этого процесса (η). Об эффективности переноса энергии от донора к акцептору можно судить по уменьшению интенсивности свечения донора при добавлении в соединение акцептора. Сравнивая интегральные интенсивности свечения донора (Tb^{3+}) при отсутствии и наличии акцептора (Eu^{3+}), можно определить эффективность процесса переноса энергии по формуле

$$\eta = (1 - S_{Tb+Eu}/S_{Tb}) \cdot 100\%,$$

где S_{Tb} и S_{Tb+Eu} — интегральные интенсивности свечения ионов Tb^{3+} в соединениях $La_{0.91}Tb_{0.09}BO_3$ и $La_{0.86}Tb_{0.09}Eu_{0.05}BO_3$ при возбуждении в полосе поглощения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{ex} = 378.5$ nm). S_{Tb} и S_{Tb+Eu} — площади под кривыми спектров люминесценции в диапазоне длин волн 535–560 nm (рис. 7, спектры 1, 2). При определении S_{Tb} и S_{Tb+Eu} использовалась линейная энергетическая шкала оси абсцисс в eV. Значения S_{Tb} и S_{Tb+Eu} равны 11.08 и 1.57 arb. units. Величина $\eta = 86\%$,

что свидетельствует о высокой эффективности процесса переноса энергии от ионов Tb^{3+} к Eu^{3+} в ортоборате $\text{La}_{0.86}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ при возбуждении в полосе поглощения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$). Как отмечалось во введении, наиболее высокая эффективность переноса энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} $\eta = 99\%$ наблюдалась в образцах $\text{Tb}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ при концентрации ионов Eu^{3+} 3 mol.% [24].

Обсудим более подробно зависимость спектрального положения полосы, соответствующей электронному переходу ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) в ионах Eu^{3+} , от концентрации ионов Tb^{3+} (x) в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Как отмечалось, максимумы этой полосы в соединениях $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуры арагонита (А) и ватерита (В) находятся при $\lambda_{\text{max}} \sim 578.6$ и $\sim 580.4 \text{ nm}$, соответственно [43]. На рис. 12 приведены спектры люминесценции образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в спектральном диапазоне 577–582 nm при резонансном возбуждении ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$). Подобные результаты получены также и при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$). В СЛ образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x = 0.09, 0.2$ и 0.35 , содержащих 100, 100 и 91% арагонита, соответственно (табл. 1), наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 578.6 \text{ nm}$ (рис. 12, спектры 1–3).

Следует обратить особое внимание на спектры люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.57}\text{Tb}_{0.42}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (69% А, 31% В) и $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (55% А, 45% В). Они содержат одновременно две полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 578.6$ и $\sim 580.3 \text{ nm}$, характерные для структур арагонита

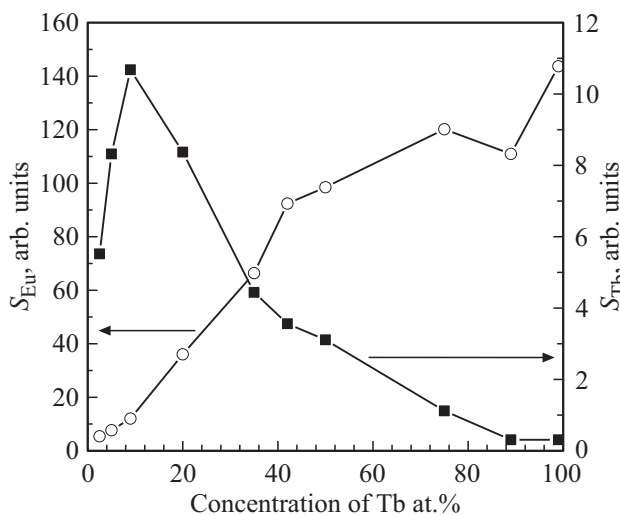


Рис. 11. Зависимости интегральных интенсивностей люминесценции ионов Tb^{3+} (S_{Tb}) и Eu^{3+} (S_{Eu}) в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при возбуждении в полосе поглощения Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$) Круг — S_{Eu} ; квадрат — S_{Tb} S_{Tb} и S_{Eu} — площади под кривыми спектров люминесценции (рис. 10) в диапазонах длин волн 535–560 nm (2.318–2.214 eV) и 575–635 nm (2.156–1.953 eV), соответственно. При определении S_{Tb} и S_{Eu} использовалась линейная энергетическая шкала оси абсцисс в eV.

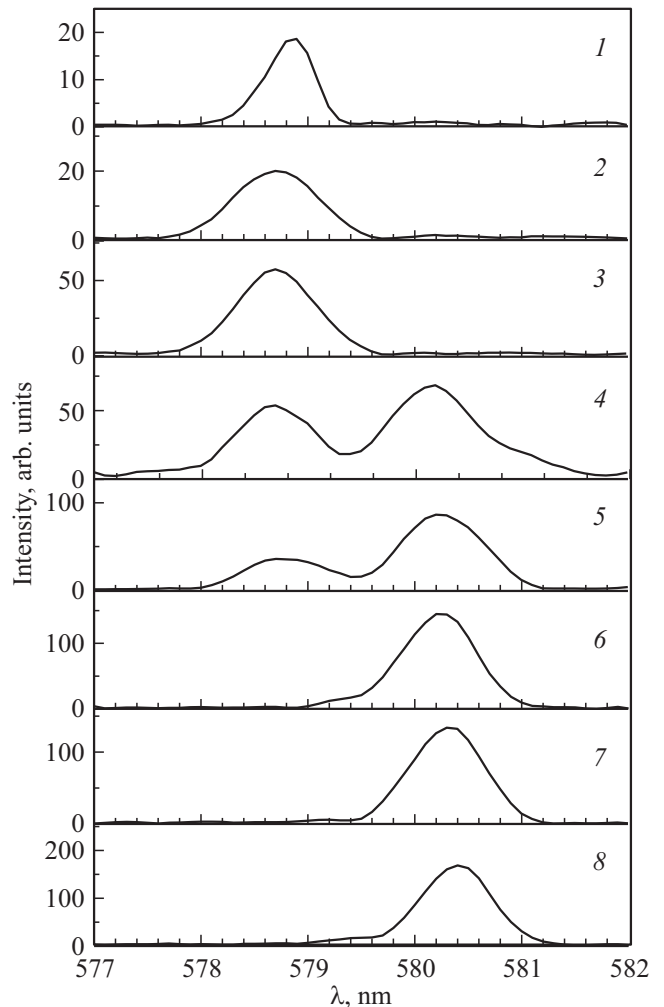


Рис. 12. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, в интервале длин волн 577–582 nm. 1 — $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.79}\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.64}\text{Tb}_{0.35}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.67}\text{Tb}_{0.42}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.49}\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.24}\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.1}\text{Tb}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. $\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$.

и ватерита, соответственно (рис. 12, спектры 4, 5). Важно отметить, что одновременная регистрация двух полос, характерных для структур арагонита и ватерита, соответствующих электронному переходу ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) в ионах Eu^{3+} , осуществлена впервые. В СЛ образцов $\text{La}_{0.24}\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (16% А, 84% В), $\text{La}_{0.1}\text{Tb}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (100% В) и $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (100% В) наблюдается только одна полоса с $\lambda_{\text{max}} = 580.3$ и 580.4 nm , соответственно (рис. 12, спектры 6–8).

Таким образом, в спектрах люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ максимум полосы, соответствующей электронному переходу ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) в ионах Eu^{3+} , в образцах, имеющих структуру арагонита и ватерита, находится при $\lambda_{\text{max}} \sim 578.6 \text{ nm}$ и $\sim 580.4 \text{ nm}$, соответственно. Поэтому полосы, соответствующие электронному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, могут служить индикатором структурного состояния образца.

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров, а также спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема синтезированных при 970°C микрокристаллов ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. Установлено однозначное соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений.

Показано, что в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, так же, как и в $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, увеличение x приводит к последовательному изменению их структурного состояния и спектральных характеристик.

— При $0 \leq x \leq 0.2$ соединения являются однофазными и имеют структуру арагонита (пр.гр. *Pnam*). Соответствующие структуре арагонита спектры люминесценции ионов Eu^{3+} содержат, как и в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Re}_x\text{VO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}$, полосы, с $\lambda_{\text{max}} = 589.4, 591$ и 592.6 nm , соответствующие электронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, а также полосы $611.6, 614.5, 617.4, 619.8$ и 623 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). В спектре возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} наряду с полосами, наблюдающимися в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Re}_x\text{VO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}$, появляются полосы, соответствующие возбуждению свечения ионов Tb^{3+} . В ИК-спектрах наблюдаются характерные для фазы арагонита полосы поглощения $593, 613, 723, 789, 940$ и 1306 cm^{-1} .

— При $0.2 < x < 0.89$ образцы $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ являются двухфазными, они содержат фазы арагонита и ватерита. В спектрах люминесценции ионов Eu^{3+} и ИК-спектрах этих образцов наблюдаются полосы, характерные для структур арагонита $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и ватерита $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$.

— При $0.89 \leq x \leq 0.99$ ортобораты имеют структуру ватерита (пр.гр. *P6₃/m*). Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} содержат полосы $588-596, 608-613$ и $624-632 \text{ nm}$, характерные для соединений $\text{Tb}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. В СВЛ ионов Eu^{3+} наряду с полосами, характерными для ватеритной модификации $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}$, наблюдаются полосы, соответствующие возбуждению свечения ионов Tb^{3+} . В ИК-спектре фазы ватерита наблюдаются полосы поглощения $565, 695, 868, 921, 999, 1014$ и 1049 cm^{-1} .

Установлено, что при увеличении концентрации ионов Tb^{3+} образование фазы ватерита в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, исходно имеющих структуру арагонита, происходит, в отличие от соединений $\text{LaReVO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Y}$, одновременно во всем объеме микрокристаллов.

Показано, что спектр люминесценции соединения $\text{La}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$, имеющего структуру арагонита, в диапазоне длин волн $535-560 \text{ nm}$ содержит полосы, максимумы которых находятся при $\lambda_{\text{max}} \sim 540.1; 541.7; 543.3; 545.1; 546.7; 549.1; 551.3$ и 554.7 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$).

В ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, как и в $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$ (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$)

в спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) и полоса в области длин волн $577-582 \text{ nm}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) в спектрах люминесценции (СЛ) этих соединений могут служить индикаторами структурного состояния образца. В СВЛ образцов, имеющих структуру ватерита, наблюдается полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$, в то время как в образцах со структурой арагонита она отсутствует. Если в СЛ максимум полосы, соответствующей переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, находится при длинах волн меньших 580 nm , то образец имеет структуру арагонита, если при λ больших 580 nm , то образец имеет структуру ватерита. В СЛ образцов, содержащих одновременно фазы арагонита и ватерита, впервые наблюдались две полосы, соответствующие переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ с $\lambda_{\text{max}} \sim 578.6 \text{ nm}$ и $\sim 580.3 \text{ nm}$.

Показано, что при возбуждении образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ в полосе резонансного поглощения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$) наблюдается одновременно свечение ионов Tb^{3+} , и ионов Eu^{3+} . При увеличении концентрации Tb^{3+} интенсивность свечения Tb^{3+} вначале растет, при $9 \text{ at.}\%$ достигает максимума, а затем, вследствие концентрационного гашения люминесценции, при $0.89 \leq x \leq 0.99$, уменьшается практически до 0. В то же время, интенсивность свечения ионов Eu^{3+} при $\lambda_{\text{ex}} = 378.5 \text{ nm}$ непрерывно увеличивается вплоть до $x = 0.99$. Установлено, что максимальная интенсивность свечения соединений $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ наблюдается при концентрации $\text{Eu}^{3+} = 2 \text{ at.}\%$.

Установлено, что свечение ионов Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ наблюдается при возбуждении образца светом в полосах поглощения ионов Tb^{3+} , что свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} . Эффективность этого процесса в образцах $\text{La}_{0.86}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$, имеющих структуру арагонита, составляет 86% .

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

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП ИФТТ РАН за исследование морфологии образцов, а также их характеризацию методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Balcerzyk, Z. Gontarz, M. Moszynski, M. Kapusta. *J. Lumin.* **87-89**, 963 (2000).
- [2] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meotishvili, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Rad. Meas.* **45**, 307 (2010).
- [3] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag (1994). 233 p.
- [4] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 6, 697 (2007).
- [5] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 14, 4336 (2008).
- [6] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **62**, 12, 2110 (2020).
- [7] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 10, 1617 (2021).
- [8] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 12, 2672 (2008).
- [9] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 8, 1558 (2015).
- [10] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **64**, 1, 105 (2022).
- [11] E. Nakazawa, S. Shianoya. *J. Chem. Phys.* **47**, 3211 (1967).
- [12] B. Di Bartolo, G. Armagan, M. Buoncristiani. *Opt. Mater.* **4**, 1, 11 (1994).
- [13] M. Inokuti, F. Yirayama. *J. Chem. Phys.* **43**, 6, 1978 (1965).
- [14] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978). 383 с.
- [15] И.А. Бондарь, А.И. Бурштейн, А.В. Крутиков, Л.М. Мезенцева, В.В. Осико, В.П. Сакун, В.А. Смирнов, И.А. Щербанков. *ЖЭТФ* **81**, 96 (1981).
- [16] С.К. Секацкий, В.С. Летохов. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 5, 311 (1996).
- [17] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **58**, 3, 564 (2016).
- [18] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **59**, 6, 1150 (2017).
- [19] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **61**, 1, 123 (2019).
- [20] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **62**, 11, 1888 (2020).
- [21] Y. Jin, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, G. Ju, Z. Yang. *Physica B* **436**, 105 (2014).
- [22] Z.J. Hang, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao. *Mater. Sci. Eng. B* **145**, 1-3, 34 (2007).
- [23] W.W. Holloway, M. Kestigian, R. Newman. *Phys. Rev. Lett.* **11**, 10, 458 (1963).
- [24] J. Yang, G. Li, C. Peng, C. Li, C. Zhang, Y. Fan, Z. Xu, Z. Cheng, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **183**, 2, 451 (2010).
- [25] G. Garsia-Rosales, F. Mersier-Bion, R. Drot, G. Lagarde, J. Rogues, E. Simoni. *J. Lumin.* **132**, 5, 1299 (2012).
- [26] X. Zhang, Z. Zhao, X. Zhang, A. Marathe, D.B. Cordes, B. Weeks, J. Chaudhuri. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 43, 7202 (2013).
- [27] J. Thakur, D.P. Dutta, H. Bagla, A.K. Tyagi. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 2, 696 (2012).
- [28] Heng-Wei Wei, Li-Ming Shao, Huan Jiao, Xi-Ping Jing. *Opt. Mater.* **75**, 442 (2018).
- [29] J. Hölsä. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 1-2, 257 (1987).
- [30] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [31] R.S. Roth, J.L. Waring, E.M. Levin. *Proc. 3rd. Conf. Rare Earth Res. Clearwater, Fla.* (1964). P. 153.
- [32] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 9-10, 1030 (1961).
- [33] C. Badan, O. Esenturk, A. Yelmaz. *Solid State Sci.* **14**, 11-12, 1710 (2012).
- [34] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова. *ФТТ* **55**, 7, 1369 (2013).
- [35] Н.И. Стеблевская, М.И. Белобелецкая, М.А. Медков. *Журн. неорганической химии* **66**, 4, 440 (2021).
- [36] Ling Li, Shihong Zhou, Siyuan Zhang. *Solid State Sci.* **10**, 1173 (2008).
- [37] A. Szczeszak, T. Grzyb, St. Lis, R.J. Wiglusz. *Dalton Transactions* **41**, 5824 (2012).
- [38] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **63**, 12, 2142 (2021).
- [39] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **64**, 4, 474 (2022).
- [40] A. Haberer, R. Kaindl, H. Huppertz. *Z. Naturforsch. B* **65**, 1206 (2010).
- [41] R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi, G. Prasad, D.J. Prakash, M. Vital. *Mater. Res. Bull.* **46**, 8, 1219 (2011).
- [42] Jin Teng-Teng, Zhang Zhi-Jun, Zhang Hui, Zhao Jing-Tai. *J. Inorganic Mater.* **28**, 10, 1153 (2013).
- [43] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **64**, 8, 955 (2022).
- [44] А.Г. Рябухин. *Изв. Челябинского науч. центра* **4**, 33 (2000).
- [45] С.Е. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Std. A* **65A**, 3, 173 (1961).
- [46] W.C. Steele, J.C. Decius. *J. Chem. Phys.* **25**, 6, 1184 (1956).
- [47] J.P. Laperches, P. Tarte. *Spectrochim. Acta* **22**, 1201 (1966).
- [48] J.H. Denning, S.D. Ross. *Spectrochim. Acta* **28A**, 1775 (1972).
- [49] Guang Jia, Cuimiao Zhang, Chunzheng Wang, Lei Liu, Cuimiao Huang, Shiwen Ding. *Cryst. Eng. Commun.* **14**, 579 (2012).
- [50] Guang Jia, Jing-Yi Liu, Dong-Bing Dong, Cui-Miao Zhang. *Adv. Mater. Res.* **1052**, 193 (2014).

Редактор Т.Н. Василевская