

09,04

Эволюция спектральных и структурных характеристик боратов, образующихся при взаимодействии оксидов лантана и скандия с расплавом тетрабората калия

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова[¶], И.И. ЗверьковаИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
Черноголовка, Россия[¶] E-mail: fursova@issp.ac.ru, zverkova@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 15 марта 2023 г.

В окончательной редакции 15 марта 2023 г.

Принята к публикации 16 марта 2023 г.

Проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции легированных ионами европия боратов, образующихся при взаимодействии оксидов лантана и скандия с расплавом тетрабората калия при 970°C с общей формулой $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Показано, что при увеличении концентрации Sc^{3+} последовательно образуются три соединения: ортоборат лантана LaBO_3 , лантан — скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, ортоборат скандия ScBO_3 . При $0 \leq x \leq 0.26$ образцы являются однофазными и имеют структуру арагонита LaBO_3 . В интервале $0.26 < x < 0.75$ образцы являются двухфазными и содержат структуры арагонита и хангита $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$. При $0.75 \leq x \leq 0.85$ наблюдается лантан-скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$. В интервале $0.85 < x \leq 0.97$ образцы являются двухфазными, состоящими из хангита $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и кальцита ScBO_3 . При $0.97 < x \leq 0.99$ образцы ScBO_3 имеют структуру кальцита. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений.

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55501.35

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованию боратов редкоземельных элементов ReBO_3 ($\text{Re} = \text{Lu}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{La}$) и $\text{ReMe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Sm}$) ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}$), так как они могут быть использованы в качестве эффективных люминофоров для цветных дисплеев, рентгенолюминофоров, светодиодных источников света, нелинейных кристаллов [1–7]. Для практического использования этих соединений крайне важно иметь возможность направленного изменения их спектральных характеристик. Как известно, одним из наиболее эффективных методов направленного изменения спектров излучения полиморфных люминофоров является изменение их структурного состояния, так как каждой структурной модификации боратов, содержащих оптически активные центры, соответствует характерный только для нее спектр люминесценции (СЛ) [8–12]. Спектры люминесценции различных структурных модификаций боратов $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{BO}_3:\text{Eu}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Y}$) и $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{BO}_3:\text{Eu}$ исследованы в работах [10–15]. Эти соединения содержат LuBO_3 , ReBO_3 и InBO_3 . Ортоборат лутеция имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит, который образуется при $T = 750\text{--}850^\circ\text{C}$, и кальцит, образующийся при $T = 970\text{--}1100^\circ\text{C}$. Ортобораты ReBO_3

($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Y}$) имеют структуру ватерита, а InBO_3 имеет структуру кальцита [16–21].

В ортоборате $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, синтезированном при $T = 780^\circ\text{C}$ (температуре существования низкотемпературного ватерита LuBO_3), при увеличении концентрации In наблюдается следующая последовательность структурных модификаций (ПСМ): ватерит \rightarrow ватерит + кальцит \rightarrow кальцит. Эти образцы кристаллизуются в структуре кальцита при концентрациях $\text{In} \geq 10 \text{ at.}\%$ [15]. В соединениях $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$), синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuBO_3), при увеличении концентрации Re наблюдается следующая ПСМ: кальцит \rightarrow кальцит + ватерит \rightarrow ватерит. Образцы $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ кристаллизуются в структуре ватерита при концентрациях $\text{Re} \geq 10\text{--}25 \text{ at.}\%$ для разных Re [11–14]. В спектрах люминесценции образцов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру кальцита, наблюдаются две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm (электронный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) [8–15]. Спектр люминесценции ватеритной модификации этих соединений содержит три полосы: в области длин волн $588\text{--}596 \text{ nm}$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), $608\text{--}613$ и $624\text{--}632 \text{ nm}$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) [6–13]. Поэтому для ионов Eu^{3+} , находящихся в соединениях, имеющих структуру кальцита и ватерита, характерно оранжевое и красное свечение, соответственно.

В спектре люминесценции ортобората лантана $\text{LaBO}_3(\text{Eu})$, имеющего структуру арагонита (пр.гр. $Pnam$), наибольшую интенсивность имеют полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.4, 591$ и 592.6 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), а также ряд полос в диапазоне длин волн $608\text{--}628 \text{ nm}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) [22–25]. Важно отметить, что спектральный состав свечения $\text{LaBO}_3(\text{Eu})$, имеющего структуру арагонита, более близок к спектральному составу люминесценции соединений $\text{ReBO}_3(\text{Eu})$, имеющих структуру ватерита, чем к ортоборатам, имеющим структуру кальцита.

В спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения различных структурных модификаций боратов $\text{ReBO}_3(\text{Eu})$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$) в ультрафиолетовой области спектра наблюдаются широкие полосы (полосы переноса заряда (ППЗ)), максимумы которых для фаз арагонита, ватерита и кальцита находятся при длинах волн $\sim 283, \sim 242$ и $\sim 254 \text{ nm}$ соответственно. СВЛ этих соединений содержат также ряд узких полос в диапазоне длин волн $290\text{--}500 \text{ nm}$, соответствующих резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} . Наиболее интенсивными в длинноволновой области спектра являются полосы $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$); $466.5, 469 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) [3,9–12,22–25]. Следует отметить, что в ортоборатах, имеющих структуру арагонита и ватерита, нормированные интенсивности полос СВЛ близки, в то время как для структуры кальцита интенсивность полосы переноса заряда значительно выше резонансных полос. Наличие доминирующей коротковолновой полосы является важной особенностью СВЛ образцов, имеющих структуру кальцита.

В работах [26,27] впервые показано, что полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 469 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) в спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) и полоса в области длин волн $577\text{--}582 \text{ nm}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) в спектрах люминесценции соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}$) могут служить индикаторами структурного состояния образца. Полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 469 \text{ nm}$ наблюдается в СВЛ образцов, имеющих структуру ватерита, в то время как в образцах со структурой арагонита она отсутствует. Если в СВЛ образца 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.

В работах [22,26–29] исследованы структурные и спектральные характеристики синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}$), $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Соединения LaBO_3 и PrBO_3 имеют две структурные модификации. Низкотемпературной фазой этих соединений является орторомбическая фаза — арагонит (пр.гр. $Pnam$). При $T = 1488^\circ\text{C}$ LaBO_3 переходит в высокотемпературную моноклинную фазу (пр.гр. $P2_1/m$), а PrBO_3 при $T = 1500^\circ\text{C}$ — в триклинную фазу (пр.гр. $P(-1)$) [30–35]. Низкотемпературной фазой SmBO_3 является триклинная структура (пр.гр. $P(-1)$), а при температуре $T = 1065\text{--}1150^\circ\text{C}$

(по данным разных работ) SmBO_3 имеет структуру ватерита ($P6_3/mmc$) [17,36–38].

Следует отметить, что ионы La^{3+} в структуре арагонита окружены девятью ионами кислорода, а ионы бора имеют тригональную координацию по кислороду [32–35]. Ионы Lu^{3+} в структуре кальцита, например, в LuBO_3 , окружены шестью ионами кислорода, а атомы бора имеют такую же, как в арагоните, тригональную координацию по кислороду — $(\text{BO}_3)^{3-}$ [39]. Ионы Sm^{3+} в триклинной структуре SmBO_3 окружены восьмью ионами кислорода, а ионы бора имеют тригональную координацию по кислороду [36]. В то же время, в структуре ватерита ионы Lu^{3+} окружены восьмью ионами кислорода, а три атома бора с тетраэдрическим окружением по кислороду образуют группу $(\text{B}_3\text{O}_9)^{9-}$ в виде трехмерного кольца [39–41].

В соединениях $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}$), синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования фаз арагонита LaBO_3 и ватерита ReBO_3), при увеличении концентрации Re наблюдается следующая последовательность структурных модификаций (ПСМ): арагонит \rightarrow арагонит + ватерит \rightarrow ватерит [26,27]. В то же время, в ортоборатах $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования фаз арагонита LaBO_3 и PrBO_3 , а также кальцита LuBO_3), при увеличении концентрации Lu^{3+} наблюдается неожиданная последовательность чередования структурных модификаций: арагонит \rightarrow арагонит + ватерит \rightarrow ватерит \rightarrow ватерит + кальцит \rightarrow кальцит [22,28].

В ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuBO_3 и триклинной фазы SmBO_3), при увеличении концентрации Sm^{3+} наблюдается последовательная смена также трех структурных состояний: кальцит \rightarrow кальцит + ватерит \rightarrow ватерит \rightarrow ватерит + триклинная фаза \rightarrow триклинная фаза [29]. Эта последовательность чередования структурных состояний включает в себя в качестве промежуточной фазы ватерит, также как и в соединениях $\text{Re}_{1-x}\text{Lu}_x\text{BO}_3(\text{Eu})$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}$), синтезированных при 970°C .

Таким образом, при увеличении концентрации Lu в ортоборатах $\text{Re}_{1-x}\text{Lu}_x\text{BO}_3(\text{Eu})$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}$) и Sm в $\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3(\text{Eu})$ эти соединения из равновесных при температуре синтеза фаз арагонита и кальцита вначале образуют фазу ватерита и лишь затем переходят в равновесную при температуре синтеза структуру. Следует обратить внимание на то, что интервал концентраций Sm^{3+} , в котором существует фаза ватерита в синтезированных при 970°C ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, очень широкий $0.3 \leq x \leq 0.95$, в то же время, триклинная фаза существует в очень узком интервале — $0.98 < x \leq 1$ [29].

Важно отметить, что в синтезированных при 970°C ортоборатах $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{BO}_3:\text{Eu}$, ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Y}$) и $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{BO}_3$ переход в конечную структурную модификацию происходит при концентрациях $\text{In} \geq 10 \text{ at.}\%$

и $Re \geq 10-25 \text{ at.}\%$ (для разных Re) [11–15]. В то же время, в синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($Re = \text{Tb, Y}$), $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$, $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, этот процесс завершается при $x \geq 0.8-0.98$ (для разных Re) [22,26–29].

В работах [22,26–29] проводились исследования твердых растворов LaVO_3 и боратов редкоземельных ионов ReVO_3 ($Re = \text{Tb, Y, Sm, Lu}$). Представляет интерес исследование твердых растворов LaVO_3 и боратов, которые не являются лантаноидами. В настоящей работе проводятся исследования твердых растворов LaVO_3 и боратов ScVO_3 с общей формулой $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$).

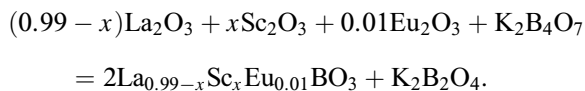
Как известно, ортоборат скандия (ScVO_3) имеет одну структурную модификацию — кальцит [17,19,42]. Однако, как показано в работе [43], при отжиге аморфного прекурсора ScVO_3 вначале в узком температурном интервале $710-730^\circ\text{C}$ образуется фаза ватерита, а фаза кальцита наблюдается при температурах больших 740°C .

В настоящей работе проведены исследования структуры, ИК-спектров, морфологии, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции боратов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. 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 исследуемых соединений.

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ были синтезированы взаимодействием оксидов лантана, скандия и европия с расплавом тетрабората калия по реакции



Количество тетрабората калия, взятое в реакцию, обеспечивало избыток борсодержащего реагента относительно стехиометрического количества на 10–20%. Исходными реагентами для синтеза были гидрат тетрабората калия $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, оксиды металлов и азотная кислота. Все использованные химические вещества соответствовали квалификации „ЧДА“. Ионы металлов вводили в реакцию в виде водных растворов их нитратных солей, которые получали растворением исходных оксидов металлов в азотной кислоте. Синтез микрокристаллических порошков боратов проводили следующим образом. Взвешенное количество кристаллического тетрабората калия (гидрата) и соответствующие объемы

калиброванных водных растворов нитратов редких земель помещали в керамическую чашку и тщательно перемешивали. Полученную водную суспензию нагревали на плитке и при осторожном кипении отгоняли воду. Полученный твердый продукт отжигали при температуре 550°C в течение 20 min для удаления остаточной влаги и разложения нитратных солей. Твердый продукт-прекурсор тщательно перетирали в агатовой ступке и полученный порошок переносили в керамический тигель для отжига при $T = 970^\circ\text{C}$ в течение 3 h. Полученные продукты обрабатывали водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 wt.% в течение 0.2 h. Выделение поликристаллов боратов проводили фильтрованием полученной водной суспензии с последующей промывкой водой, спиртом и сушкой продукта на фильтре. Полученные порошки поликристаллов окончательно сушились на воздухе при $T = 120^\circ\text{C}$ 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 $2\theta = 10-140^\circ$. 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 $400-5000 \text{ cm}^{-1}$ 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 $200-1000 \text{ nm}$, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности $200-800 \text{ nm}$) 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 порошков образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и их фазовый состав в зависимости от мольного соотношения в шихте лантана и скандия при $0 \leq x \leq 0.99$ приведены на рис. 1 и 2. При $0 \leq x \leq 0.26$ образцы являются однофазными и

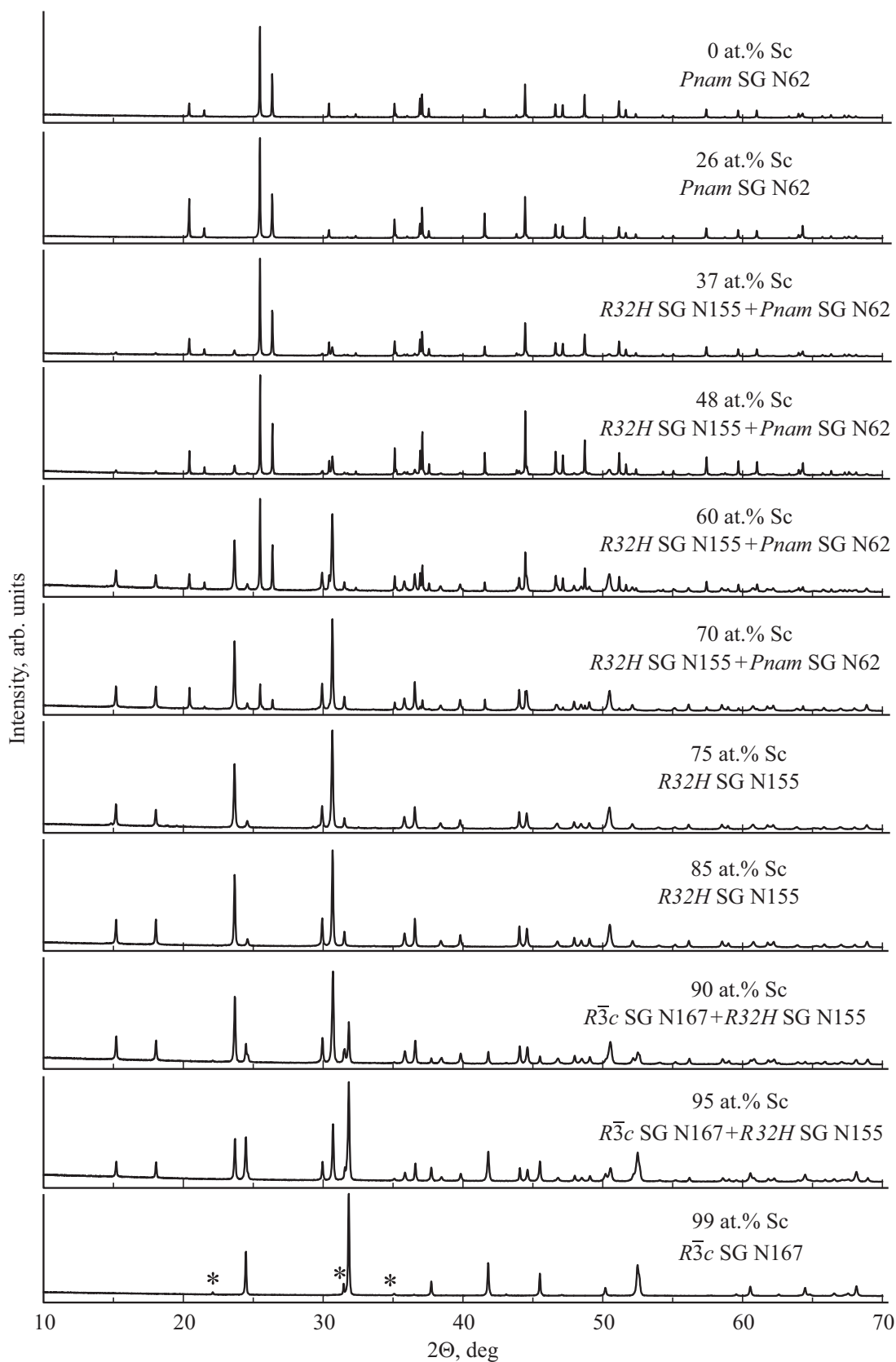


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$).

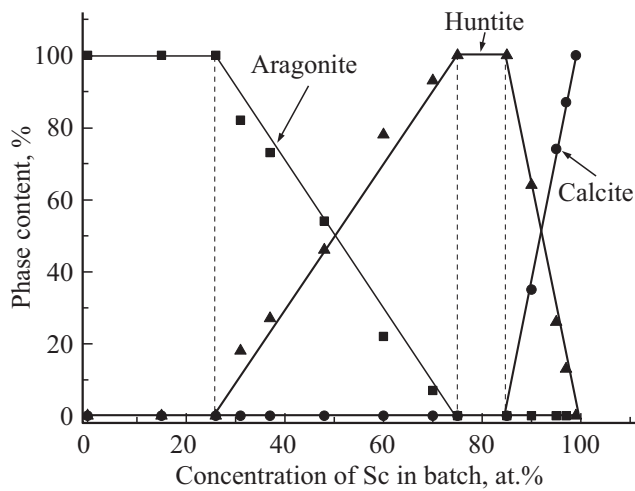


Рис. 2. Фазовый состав боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в зависимости от соотношения редких земель в шихте при $0 \leq x \leq 0.99$: квадрат — арагонит $\text{La}_{0.99-x}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, треугольник — хантит $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$, круг — кальцит $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

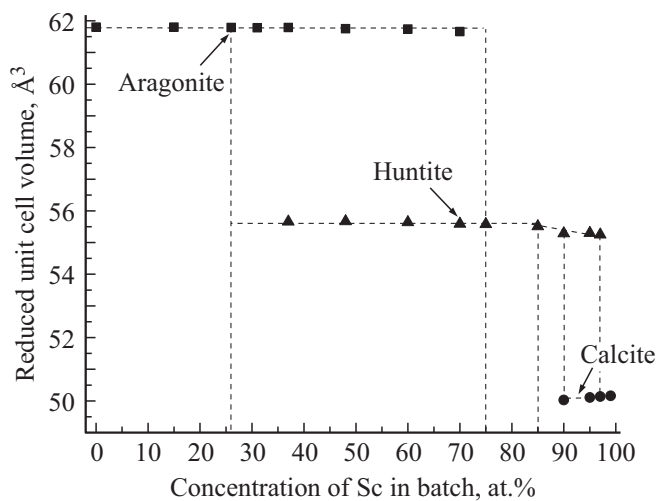


Рис. 3. Объемы элементарных ячеек арагонита, хантита и кальцита в зависимости от соотношения редких земель в шихте при $0 \leq x \leq 0.99$, приведенные к формульной единице $(\text{La,Sc})\text{BO}_3$: квадрат — арагонит, треугольник — хантит, круг — кальцит.

имеют структуру арагонита LaBO_3 , пр.гр. $Pnam$ (62) (PDF 12-0762), $Z = 4$. В интервале $0.26 < x < 0.75$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается тригональная фаза $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, пр.гр. $R32H$ (155), $Z = 3$ (структура хантита) [44]. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Sc^{3+} относительное количество хантита растет, а арагонита уменьшается. При $0.75 \leq x \leq 0.85$ наблюдается лантан-скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, который, как известно, имеет 3 кристаллические модификации: тригональную (пр.гр. $R32$) и две моноклинные (пр.гр. $C2/c$ и Cc) [44,45]. Образцы $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержат

$\sim 98.5\%$ тригональной фазы, пр.гр. $R32H$ и $\sim 1.5\%$ моноклинной фазы, пр.гр. $C2/c$ (15) (PDF 051-0106), $Z = 4$. Образец $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеет тригональную структуру, пр.гр. $R32H$. В интервале $0.85 < x \leq 0.97$ образцы являются двухфазными, состоящими из хантита $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и кальцита ScBO_3 , пр.гр. $R\bar{3}c$ (167), PDF 79-0097, $Z = 6$. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Sc^{3+} количество кальцита увеличивается, а хантита уменьшается. Образец состава $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержит $\sim 97\%$ кальцита и $\sim 3\%$ Sc_2O_3 (PDF 05-0629). Следует отметить, что в образцах, содержащих 31, 37, 48, 60, 70, 85, 90, 95 и 97 at.% Sc^{3+} присутствующая фаза хантита имеет тригональную структуру (пр.гр. $R32H$). Таким образом, при увеличении концентрации Sc^{3+} в синтезированных при 970°C образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ последовательно образуются три соединения — ортоборат лантана, лантан — скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, ортоборат скандия ScBO_3 .

На рис. 3 показаны объемы элементарных ячеек фаз, которые наблюдаются в боратах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$, приведенные к формульной единице $(\text{La,Sc})\text{BO}_3$. При концентрациях скандия в шихте $0 \leq x \leq 0.26$ в однофазном образце объем элементарной ячейки арагонита (V_A) не изменяется (таблица, рис. 3). При замещении ионов La^{3+} ионами Sc^{3+} должно было бы наблюдаться заметное уменьшение V_A , так как ионный радиус Sc^{3+} (0.73438 \AA) в полтора раза меньше ионного радиуса La^{3+} (1.11482 \AA) [46]. Постоянство V_A свидетельствует о том, что ионы Sc^{3+} не входят в структуру LaBO_3 при их мольном содержании в шихте до 26%. Этот вывод подтверждается также тем, что при $0 \leq x \leq 0.26$ дифрактограммы соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержат только линии, характерные для структуры арагонита $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и не наблюдается сдвига дифракционных линий фазы арагонита (рис. 4, a). Для проверки наличия или отсутствия сдвига дифракционных линий выбраны не перекрывающиеся линии (111) для арагонита и (021) для хантита. Согласно данным микрозондового элементного анализа, продукты, не подвергавшиеся кислотной обработке, содержат скандий, в то время как в этих соединениях, обработанных водным раствором соляной кислоты, скандий отсутствует. Таким образом, можно заключить, что при $0 \leq x \leq 0.26$ скандий не входит в кристаллическую структуру LaBO_3 , а образует с борсодержащими продуктами реакции растворимое в кислоте аморфное соединение.

В интервале $0.26 < x < 0.75$ наблюдается небольшое уменьшение объема ячейки арагонита и слабый сдвиг линий арагонита в область больших углов (рис. 3; 4, a), что свидетельствует о замещении небольшого количества ионов La^{3+} ионами Sc^{3+} . В то же время, в этом интервале концентраций ионов Sc^{3+} объем ячейки хантита $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (V_H) остается практически постоянным, а положение линий этой фазы не изменяется (рис. 3; 4, b). В интервале концентраций скандия $0.75 \leq x \leq 0.85$, в

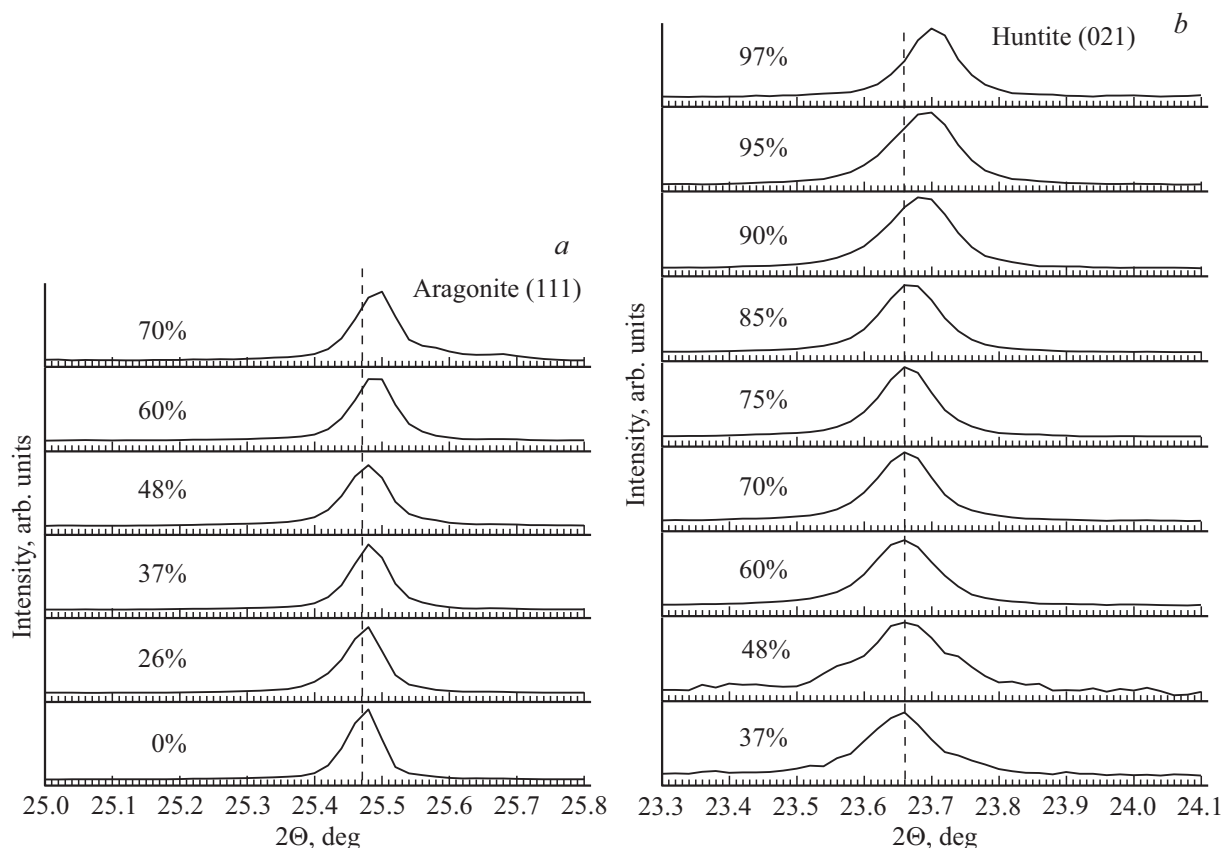


Рис. 4. Положение дифракционных линий бората $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при разных концентрациях Sc в шихте: *a* — линия (111) фазы арагонита $\text{La}_{0.99-x}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, *b* — линия (021) фазы хантита $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$.

Содержание фаз и объем элементарных ячеек, приведенный к формульной единице $(\text{La,Sc})\text{BO}_3$, для арагонита LaBO_3 (V_A), хантита $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (V_H) и кальцита ScBO_3 (V_C) в зависимости от содержания скандия в шихте $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Sc, at.% в шихте	Арагонит, % пр. гр. $Pn\bar{m}$	V_A , Å^3	Хантит, % пр. гр. $R32H$	V_H , Å^3	Кальцит, % пр. гр. $R\bar{3}c$	V_C , Å^3
0	100	61.80	0	—	0	—
15	100	61.80	0	—	0	—
26	100	61.79	0	—	0	—
31	82	61.78	18	—	0	—
37	73	61.79	27	55.66	0	—
48	54	61.75	46	55.67	0	—
60	22	61.74	78	55.64	0	—
70	7	61.66	93	55.59	0	—
¹⁾ 75	0	—	~ 100	55.53	0	—
85	0	—	100	55.51	0	—
90	0	—	65	55.29	35	50.03
95	0	—	26	55.30	74	50.11
97	0	—	13	55.25	87	50.14
²⁾ 99	0	—	0	—	~ 100	50.16

Примечание. ¹⁾ Образец $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержит ~ 98.5% тригональной фазы, пр. гр. $R32H$ и ~ 1.5% моноклинной фазы, пр. гр. $C2/c$.

²⁾ Образец $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержит ~ 97% кальцита и ~ 3% Sc_2O_3 .

котором наблюдается хантит $\text{LaSc}_3(\text{BO}_4)_3$, объем элементарной ячейки V_H и положение линий (021) не изменяются (рис. 3; 4, *b*). При $0.85 < x \leq 0.97$ объем ячейки $\text{LaSc}_3(\text{BO}_4)_3$ немного уменьшается. Дифракцион-

ные линии фазы хантита смещаются в область больших углов (рис. 3; 4, *b*), что свидетельствует о замещении небольшого количества ионов La^{3+} ионами Sc^{3+} и уменьшении объема элементарной ячейки $\text{LaSc}_3(\text{BO}_4)_3$.

В области концентраций скандия $0.85 < x \leq 0.99$ объем элементарной ячейки кальцита ScVO_3 практически не изменяется. (рис. 3, таблица).

На основании рентгеноструктурных исследований соединений с общей формулой $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации Sc^{3+} в шихте наблюдается последовательная смена трех типов структурных состояний: арагонит LaVO_3 ($0 \leq x \leq 0.26$) \rightarrow арагонит + хантит $\text{LaSc}_3(\text{VO}_4)_3$ ($0.26 < x < 0.75$) \rightarrow хантит ($0.75 \leq x \leq 0.85$) \rightarrow хантит + кальцит ScVO_3 ($0.85 < x \leq 0.97$) \rightarrow кальцит ($0.97 < x \leq 0.99$).

Следует обратить особое внимание на то, что при увеличении x в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ наряду с LaVO_3 и ScVO_3 , образуется другое соединение — лантан-скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{VO}_3)_4$. В то же время, в исследованных ранее соединениях $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Lu}$), при увеличении концентрации Re^{3+} происходит образование только ортоборатов: $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{Re}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ [22,26,27].

4. Морфология образцов

В ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ в диапазоне концентраций Sc^{3+} $0 \leq x \leq 0.26$, имеющих согласно данным рентгенофазового анализа структуру арагонита (таблица), наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером $\sim 1-6 \mu\text{m}$ (рис. 5, *a, b*). Образцы $\text{La}_{0.62}\text{Sc}_{0.37}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (73% $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ арагонита (A) и 27% $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_3)_4$ хантита (H), таблица) содержат, наряду с указанными выше, удлиненные микрокристаллы, имеющие форму хорошо ограненных столбиков, противоположные концы которых имеют форму пирамид (рис. 5, *c*). При дальнейшем увеличении концентрации Sc^{3+} количество „столбчатых“ микрокристаллов увеличивается (рис. 5, *d*). В образцах $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 100% хантита, наблюдаются преимущественно „столбчатые“ микрокристаллы размером $0.3-1 \times 1-4 \mu\text{m}$ (рис. 5, *e*). Образцы $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (65% (H) и 35% кальцита $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (C)) наряду со „столбчатыми“ микрокристаллами содержат микрокристаллы размером $1-4 \mu\text{m}$ (рис. 5, *f*). При дальнейшем увеличении концентрации Sc^{3+} количество „столбчатых“ микрокристаллов уменьшается. В образцах $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (13% H и 87% C) наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером $1-3 \mu\text{m}$, а также небольшое число более крупных микрокристаллов размером $4-5 \mu\text{m}$ (рис. 5, *g*). Ортобораты $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющие структуру кальцита, содержат микрокристаллы размером $1-3 \mu\text{m}$ (рис. 5, *h*).

На основании исследования морфологии боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) можно сделать вы-

вод о том, что образцы $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_3)_4$, имеющие структуру хантита, состоят из хорошо ограненных столбиков размером $0.3-1 \times 1-4 \mu\text{m}$, противоположные концы которых имеют форму пирамид (рис. 5, *e*). Ортобораты $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющие структуру арагонита, содержат микрокристаллы размером $1-6 \mu\text{m}$ (рис. 5, *a*), а размер микрокристаллов $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющих структуру кальцита, составляет $1-3 \mu\text{m}$ (рис. 5, *h*).

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 6 показаны ИК-спектры ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ в частотном диапазоне колебаний связей В-О. В спектрах образцов $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.73}\text{Sc}_{0.26}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ наблюдаются полосы поглощения $593, 613, 723, 789, 940$ и 1306 cm^{-1} , обозначенные „а“ (рис. 6, спектры 1, 2). Согласно данным рентгенофазового анализа, эти образцы кристаллизуются в решетке арагонита (таблица). В структуре арагонита каждый атом бора окружен тремя атомами кислорода и образует планарный ион $(\text{VO}_3)^{3-}$ с позиционной симметрией C_s . В соответствии с анализом внутренних колебаний этого иона в структуре арагонита [47], полосы ИК-поглощения 592 и 613 cm^{-1} можно отнести к деформационному плоскостному колебанию ν_4 , дублет $723, 789$ — к деформационному внеплоскостному колебанию ν_2 , а полосы поглощения 940 и 1306 cm^{-1} — к валентным симметричному ν_1 и асимметричному ν_3 колебаниям соответственно (рис. 6, спектр 1). Аналогичные спектры наблюдались в работах [48,34]. В спектрах образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 31, 37, 48, 60, 70 ат.% Sc^{3+} , наряду с полосами „а“, появляются новые полосы, обозначенные „f“ (рис. 6, спектры 3–6). Эти образцы являются двухфазными — наряду с фазой арагонита LaVO_3 они содержат тригональную фазу $\text{LaSc}_3(\text{VO}_3)_4$, пр. гр. $R32H$ (таблица).

Кристаллическая структура с общей формулой $\text{ReM}_3(\text{VO}_3)_4$, где $\text{Re} = \text{La-Lu}, \text{Y}; \text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}$ принадлежит к структурному типу минерала хантита $\text{CaMg}_3(\text{VO}_3)_4$, который кристаллизуется в тригональной структуре и принадлежит пространственной группе $R32$. В отличие от кальцита, структура хантита включает два вида групп VO_3 в виде равносторонних треугольников с симметрией D_3 и равнобедренных треугольников с симметрией C_2 [49,50]. В работе [51] был проведен фактор-групповой анализ внутренних колебаний иона $(\text{VO}_3)^{3-}$ в этой структуре и исследованы ИК-спектры боратов $\text{ReM}_3(\text{VO}_3)_4$. В соответствии с правилами отбора в ИК-спектрах соединений с пространственной группой $R32$ и двумя типами ионов $(\text{VO}_3)^{3-}$ разрешены: одна полоса колебаний $\nu_1 (E)$, три полосы колебаний $\nu_2 (2A_2 + E)$ и по четыре полосы колебаний ν_3 и $\nu_4 (A_2 + 3E)$ [51].

В ИК-спектрах образцов $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющих структуру $R32H$, наблюдаются только полосы поглощения „f“: $630, 665,$

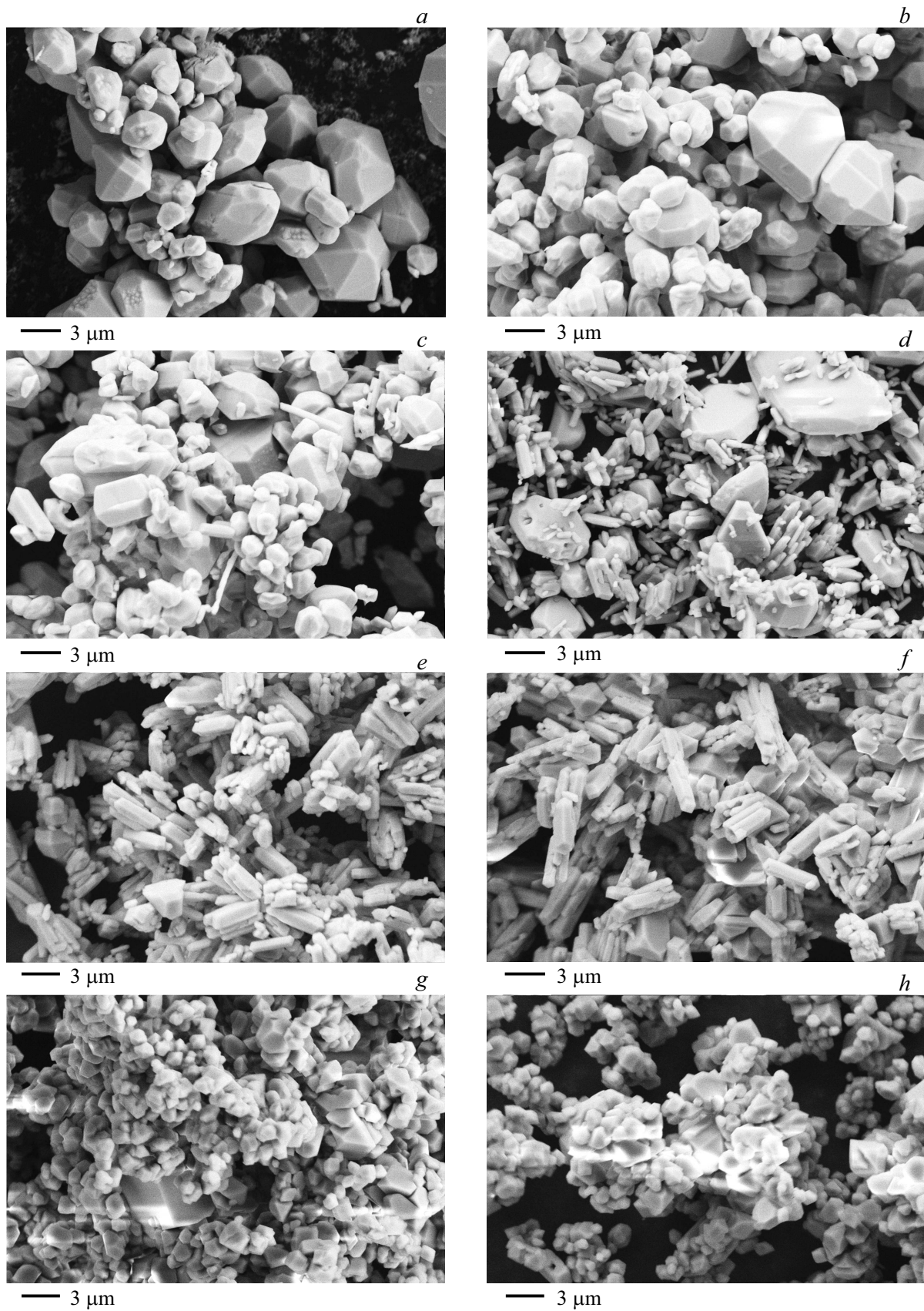


Рис. 5. Морфология боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ *a* — $\text{La}_{0.84}\text{Sc}_{0.15}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *b* — $\text{La}_{0.73}\text{Sc}_{0.26}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *c* — $\text{La}_{0.62}\text{Sc}_{0.37}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *d* — $\text{La}_{0.39}\text{Sc}_{0.6}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *e* — $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *f* — $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *g* — $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *h* — $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

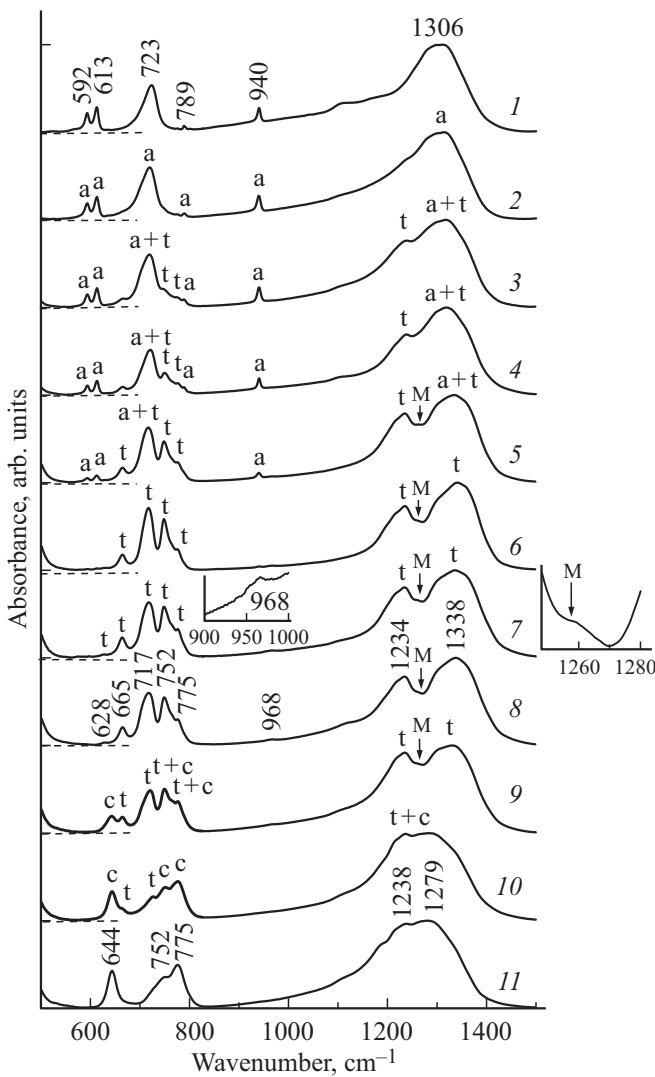


Рис. 6. ИК-спектры боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ 1 — $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.73}\text{Sc}_{0.26}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.62}\text{Sc}_{0.37}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.51}\text{Sc}_{0.48}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.39}\text{Sc}_{0.6}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.29}\text{Sc}_{0.7}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9 — $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 10 — $\text{La}_{0.04}\text{Sc}_{0.95}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 11 — $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Для спектров 1–10 нулевые значения осей ординат показаны пунктирной линией. На вставках показаны участки спектра в интервалах 900–1000 и 1250–1280 cm^{-1} в увеличенных масштабах по осям абсцисс и ординат.

717, 752, 775, 968, 1234, 1238 (рис. 6, спектры 6, 7). В соответствии с анализом ИК-спектров соединений $\text{ReM}_3(\text{BO}_3)_4$ с тригональной модификацией $R32H$, проведенным в работах [51–55], две широкие интенсивные полосы с максимумами 1234 и 1338 cm^{-1} в диапазоне частот $\sim 1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ могут быть отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 связей В-О ионов $(\text{BO}_3)^{3-}$, находящихся в двух независимых позициях структуры: с позиционной симметрией D_3 и C_2 соответственно; несколько полос в диапазоне $\sim 610\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ — к деформационным колебаниям

ми ν_4 и ν_2 , а слабая полоса $\sim 968\text{ cm}^{-1}$ — к валентному симметричному колебанию ν_1 .

Сравнение ИК-спектра образца $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ со структурой арагонита со спектрами образцов $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ с тригональной структурой $R32H$ показывает: интенсивная полоса поглощения колебания ν_3 1306 cm^{-1} в структуре арагонита находится в частотном диапазоне колебания ν_3 тригональной структуры $R32H$, частота интенсивного деформационного колебания 723 cm^{-1} фазы арагонита очень близка к частоте колебания 717 cm^{-1} фазы $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, а интенсивность поглощения колебания ν_1 (968 cm^{-1}) в фазе $R32H$ очень слабая по сравнению с ν_1 (940 cm^{-1}) в фазе арагонита.

Как показал рентгенофазовый анализ, в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0.31 \leq x \leq 0.7$) с увеличением концентрации Sc количество фазы арагонита уменьшается, а тригональной фазы — увеличивается (таблица). Это изменение соотношения фаз находится в полном соответствии с изменениями интенсивностей линий поглощения в ИК-спектрах — интенсивности полос „а“ уменьшаются, а „t“ — увеличиваются (рис. 6, спектры 3–6).

Как отмечалось в разд. 3, образец $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержит 98.5% тригональной фазы, пр. гр. $R32H$, и 1.5% моноклинной фазы, пр. гр. $C2/c$ (рис. 1, таблица). Ранее было установлено, что редкоземельные бораты $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$, где $R = \text{Y}, \text{Nd} - \text{Yb}$, могут иметь ромбоэдрическую структуру $R32$ и близкие к ней по строению моноклинные модификации $C2/c$ и $C2$ [56,57]. Эти соединения обладают политипной природой, характеризующейся присутствием в образцах фрагментов с разным типом упорядочения [58]. Предполагается, что для лантан-скандиевых боратов также возможны подобные политипные структуры [50]. В работе [54] было показано, что в ИК спектре соединения $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой $R32$ присутствует в виде плеча полоса $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$, характеристическая для ИК-спектров моноклинной фазы $C2/c$. Подобная слабая полоса поглощения $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$, обозначенная М, наблюдается в спектре образца $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 7 спектр 7, вставка) с тригональной структурой $R32H$. Возможно, она обусловлена присутствием фрагментов моноклинной фазы в тригональной структуре образца $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Эта полоса наблюдается также в ИК-спектрах и других образцов (рис. 7 спектры 5, 6, 8, 9). Однако дифрактограммы этих образцов рефлексов моноклинной фазы не содержат (рис. 1), что может быть связано с более низким содержанием моноклинной фазы в этих образцах.

В ИК-спектре образца $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, который содержит $\sim 97\%$ кальцита и $\sim 3\%$ Sc_2O_3 , наблюдаются полосы поглощения 644, 752, 775, 1236 и 1279 cm^{-1} („с“), обусловленные внутренними колебаниями связей В-О планарного тригонального иона $(\text{BO}_3)^{3-}$ с локальной симметрией D_3 (рис. 6, спектр 11). Подобный

спектр наблюдался ранее в боратах, имеющих структуру кальцита [12,15,48]. Полосу 644 и дублет 752 и 775 cm^{-1} относят к деформационным асимметричным и симметричным колебаниям связей В-О — ν_4 и ν_2 соответственно, а широкую полосу 1200–1400 cm^{-1} с максимумами 1236 и 1279 cm^{-1} — к валентным асимметричным колебаниям этих связей.

В ИК-спектрах двухфазных образцов $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.90}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.04}\text{Sc}_{0.95}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, которые содержат тригональную фазу и фазу кальцита (таблица), наблюдаются полосы поглощения, характерные для этих структур — „f“ и „c“ (рис. 6, спектры 9, 10). В соответствии с фазовым составом этих образцов при увеличении концентрации Sc^{3+} интенсивность полос поглощения тригональной фазы уменьшается, а кальцита — увеличивается.

Таким образом, исследование системы $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) методом ИК-спектроскопии показало, что в частотной области колебаний связей В-О тригональных групп BO_3 с ростом концентрации Sc^{3+} происходит изменение колебательного спектра образцов и наблюдается однозначное соответствие между ИК-спектрами образцов и их структурным состоянием. При этом не происходит изменения координационного числа бора, как это наблюдалось, например, в системе $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ [22]. При переходе от одной структуры к другой изменяется позиционная симметрия иона $(\text{BO}_3)^{3-}$ и количество типов позиций атома бора в элементарной ячейке структуры.

6. Спектральные характеристики боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

6.1. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции боратов $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Согласно данным рентгенофазового анализа (разд. 3) при увеличении концентрации Sc бораты $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют вначале структуру арагонита (А) $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, затем, наряду с арагонитом, возникает лантан-скандиевый борат $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ (LSBO), имеющий структуру хантита (Н), а при $x = 0.99$ ортоборат $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеет структуру кальцита (С). Спектры люминесценции (СЛ) этих соединений представлены на рис. 7 и 8. В СЛ ортобората $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющего структуру арагонита, наблюдаются полосы с λ_{max} : 578.6 nm (2.143 eV) (электронный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$); 589.4, 591, 592.6 nm (2.103, 2.078, 2.092 eV) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$); 611.6, 614.5, 617.4, 619.8, 623 nm (2.027, 2.018, 2.008, 2.0006, 1.990 eV) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$); ~ 653.5 nm (1.897 eV) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$); 681.6, 684, 700.6, 701.6 nm (1.819, 1.813, 1.77, 1.767 eV) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). Наибольшую интенсивность имеют полосы с $\lambda_{\text{max}} = 614.5$ и 701.6 nm (рис. 7,

спектр 1; рис. 8, спектр 1). Подобные спектры наблюдались в работах [22–25].

СЛ ортоборатов $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ содержит полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8, 595.7$ nm (2.102, 2.08 eV)

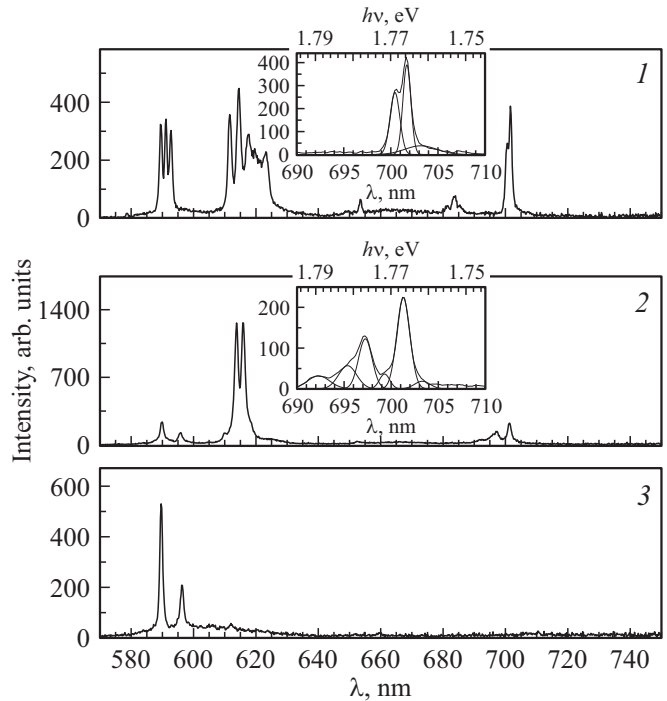


Рис. 7. Спектры люминесценции боратов. 1 — $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. На вставках: разложение участка спектра 690–710 nm на составляющие. При разложении спектра использовалась линейная энергетическая шкала, после разложения спектра осуществлялся переход от eV к nm.

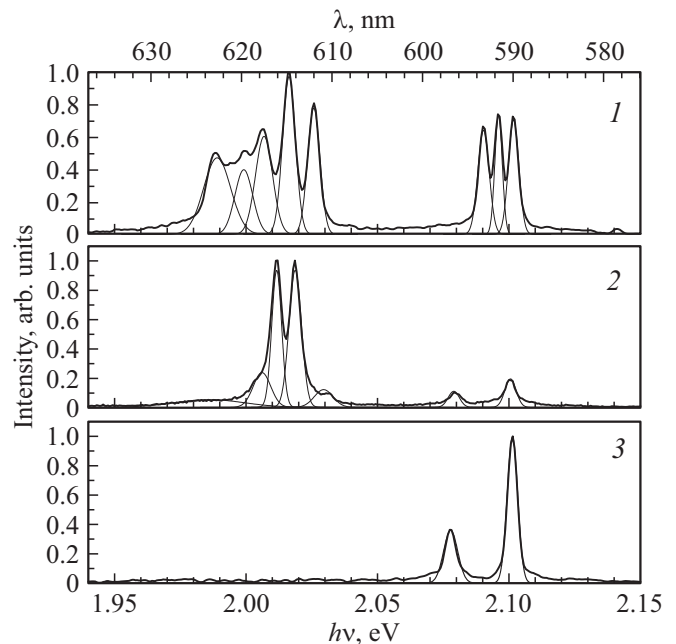


Рис. 8. Разложение участка спектра 580–630 nm (2.138–1.968 eV) (рис. 7) на составляющие.

($D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 610.2, 613.8, 615.8 nm (2.03, 2.02, 2.0136 eV), (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); 692.2, 697.4, 701.2 nm (1.709, 1.778, 1.768 eV) (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Наибольшую интенсивность имеют полосы с $\lambda_{\max} = 613.8$ и 615,8 nm (рис. 7, спектр 2; рис. 8, спектр 2). Следует отметить, что в спектре люминесценции исследованного в работах [59,60] алюмобората европия $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, имеющего структуру хантита, наблюдаются полосы 591, 596 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 613, 618 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); ~ 650 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$); 699, 704 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Наибольшую интенсивность имеют полосы с $\lambda_{\max} = 613$ и 618 nm. Спектр люминесценции бората $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ подобен СЛ алюмобората $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Заметное различие наблюдается в положении длинноволновой полосы перехода (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) и полос, соответствующих переходу (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

Наибольшую интенсивность в спектре люминесценции образца $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют полосы с $\lambda_{\max} = 589.6$ и 596,2 nm (2.103 и 2.079 eV) (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), положение которых близко к положению полос в кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ [10–12] и в лантан-скандиевом борате, соответствующих переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (589.8 и 595.7 nm). В то же время, спектр люминесценции арагонита $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x < 0.37$) (рис. 7 и 8) близок к СЛ ионов Eu^{3+} в ватеритной модификации $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = (\text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Gd})$, содержащему полосы в области длин волн 588–596 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 608–613 и 624–632 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), каждая из которых состоит из ряда узких полос [3,8–12].

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивных полос свечения боратов $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру арагонита, хантита и кальцита, соответственно, приведены на рис. 9, спектры 1, 3, 9. В СВЛ $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (LBO) и $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ (LSBO) в ультрафиолетовой области спектра наблюдается широкая полоса ($\lambda = 230\text{--}330$ nm) (полоса переноса заряда — ППЗ) с максимумами при ~ 280 и ~ 278 nm, соответственно. СВЛ этих образцов содержат также ряд узких полос в диапазоне длин волн 290–500 nm, соответствующих резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} . Наиболее интенсивными в длинноволновой области спектра для LBO и LSBO являются полосы с максимумами при $\lambda_{\text{ex}} = 394$ и 395 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) и 465.5 и 466 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), соответственно. Таким образом, СВЛ боратов $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ близки.

Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ортобората $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\max} = 589.6$ nm), имеющего структуру кальцита (C) (таблица), представлен на рис. 9, спектр 9. Он содержит широкую полосу 210–270 nm (ППЗ) с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} \sim 242$ nm и ряд полос в диапазоне 290–500 nm. Наиболее интенсивной является полоса $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm, соответствующая резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} . Интенсивность ППЗ в этих образцах в ~ 15 раз выше интенсивности полосы 394 nm. СВЛ

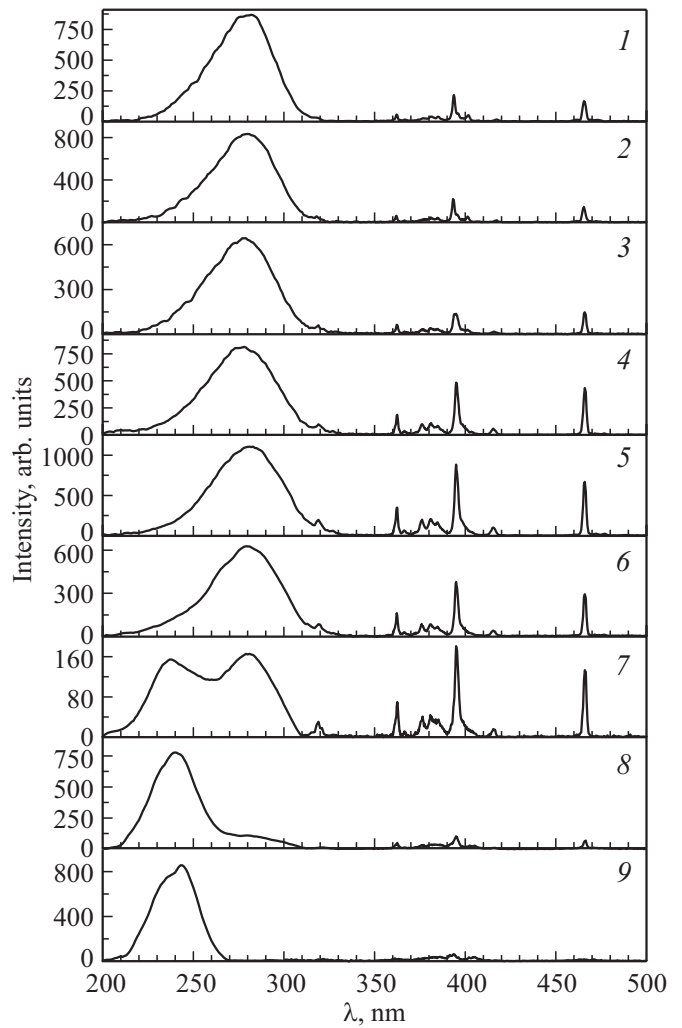


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1 — $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.73}\text{Sc}_{0.26}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.51}\text{Sc}_{0.48}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9 — $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1–3 — $\lambda_{\max} = 614.5$ nm; 4–6 — $\lambda_{\max} = 613.8$ nm; 7–9 — $\lambda_{\max} = 589.6$ nm.

соединения $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ более близок к СВЛ кальцитной модификации ортобората $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$, в котором наблюдается ППЗ с максимумом при $\sim \lambda_{\text{ex}} = 254$ nm, а интенсивность ППЗ в ~ 25 раз выше интенсивности полосы 394 nm [10–12].

Как известно, редкоземельные ионы — Re^{3+} (в том числе и Eu^{3+}) чувствительны к ближайшему окружению [61,62]. Поэтому по изменению спектральных характеристик Re^{3+} ионов можно судить об изменении их локального окружения. Ионы Eu^{3+} позволяют следить за структурным состоянием, как в объеме, так и на поверхности образца. Информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в объеме образца можно получить, возбуждая люминесценцию ионов Eu^{3+} светом с

энергией, соответствующей резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} \sim 394$ и ~ 466 nm), в области прозрачности образцов ($\lambda > 300$ nm) [13–15]. Возбуждение свечения редкоземельных ионов Eu^{3+} светом с энергией, находящейся в области интенсивного поглощения образца ($\lambda = 225\text{--}300$ nm) — полоса переноса заряда ($\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (4f^6)$) [63], позволяет получить информацию о локальном окружении ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое кристалла [13–15]. В работах [64–66] 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.

6.2. Спектры возбуждения люминесценции боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивных полос свечения боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ при $x = 0.26, 0.48, 0.75, 0.9, 0.97$ и 0.99 приведены на рис. 9. СВЛ ортобората $\text{La}_{0.73}\text{Sc}_{0.26}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 614.5$ nm), имеющего структуру арагонита (А) (таблица), практически совпадает со СВЛ $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 9, спектры 1, 2). Он содержит ППЗ с максимумом при ~ 280 nm и ряд узких резонансных полос ионов Eu^{3+} , наиболее интенсивными из которых являются полосы с максимумами при $\lambda_{\text{ex}} = 394$ и 465.5 nm. Подобные спектры возбуждения свечения с $\lambda_{\text{max}} = 614.5$ nm наблюдаются для образцов, содержащих 31, 37 и 48 at.% Sc^{3+} , которые содержат из 82% (А), 18% хантита (Н) (82А/18Н); 73А/27Н и 54А/46Н соответственно (рис. 9, спектры 2, 3, таблица). Следует отметить, что в этих образцах интенсивность полосы с $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm в ~ 4.5 раза меньше интенсивности ППЗ. СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 613.8$ nm) в соединениях $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ при $x = 0.6; 0.7; 0.75; 0.85$, которые имеют следующие структуры — 22А/78Н; 7А/93Н и 100Н, соответственно, содержат широкую полосу (ППЗ) с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} = 278$ nm и полосы с максимумами при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ и 466 nm (рис. 9, спектры 4, 5). В СВЛ полосы с $\lambda_{\text{max}} = 613.8$ nm, соответствующей тригональной модификации лантанид-скандиевого бората, в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$, содержащих 90; 95 и 97 at.% Sc^{3+} , которые имеют структуры 64Н/36С (С-кальцит); 26Н/74С и 13Н/87С, соответственно, наблюдается ППЗ ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm), а также полосы с $\lambda_{\text{ex}} = 395$ и 466 nm (рис. 9, спектры 6, 7). В то же время, в спектре возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 589.6$ nm, характерной для кальцитной модификации $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 8, спектр 3), в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$, содержащих 90, 95 и 97 at.% Sc^{3+} , в ультрафиолетовой области спектра наблюдается две ППЗ ($\lambda_{\text{ex}} \sim 240$ и 280 nm). В соединении $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ полосы с

$\lambda_{\text{ex}} \sim 240$ и 280 nm имеют одинаковую интенсивность, в образцах $\text{La}_{0.04}\text{Sc}_{0.95}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ интенсивность полосы 240 nm в ~ 4.5 раза больше интенсивности полосы 280 nm. В боратах, содержащих 97 at.% Sc^{3+} , полоса с $\lambda_{\text{ex}} \sim 280$ nm проявляется в виде плеча на длинноволновом спаде полосы 240 nm, (рис. 9, спектры 7, 8). СВЛ этих образцов содержат также полосы с $\lambda_{\text{ex}} = 395$ и 466 nm. Как уже отмечалось, полоса переноса заряда в СВЛ для наиболее интенсивной полосы свечения кальцитной модификации $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 589.6$ nm) имеет максимум при ~ 240 nm (рис. 9, спектр 9). Следует отметить, что в спектрах возбуждения свечения с $\lambda_{\text{max}} = 613.8$ nm образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$, содержащих 60–97 at.% Sc^{3+} , интенсивность резонансной полосы (395 nm) (I_{Eu}) при увеличении концентрации Sc^{3+} вначале растет относительно интенсивности ППЗ ($I_{\text{СТВ}}$), достигает максимума при 90 at.% Sc^{3+} , а затем уменьшается. Величина $I_{\text{Eu}}/I_{\text{СТВ}}$ при 60, 90 и 97 at.% Sc^{3+} равна 0.45, 0.8 и 0.6 соответственно.

6.3. Спектры люминесценции боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$

Спектры люминесценции (СЛ) соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ при $x = 0, 0.26, 0.31, 0.48, 0.6, 0.7, 0.75, 0.9, 0.97$ и 0.99 в спектральном диапазоне 580–635 nm при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} и в максимуме полосы переноса заряда представлены на рис. 10. СЛ приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) и объема ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) ортобората $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, который имеет согласно данным рентгенофазового анализа структуру арагонита (таблица), совпадают (рис. 10, спектры 1 и 2). Они содержат, как отмечалось, полосу 587.6 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 3 полосы в диапазоне 587–595 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), а также 5 полос в диапазоне 610–630 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Спектры люминесценции соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.26$, имеющих согласно данным рентгенофазового анализа структуру арагонита (А) (таблица), идентичны. В этих образцах СЛ приповерхностного слоя и объема образца совпадают, как и в образце $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. В образцах $\text{La}_{0.68}\text{Sc}_{0.31}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 82А/18Н (таблица), спектр люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) содержит полосы, характерные для структуры арагонита $\text{LaBO}_3(\text{Eu})$ (рис. 10, спектр 3). В СЛ объема этого образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) полосы в диапазоне 587–595 nm, соответствующие магнитному дипольному переходу (МДП) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ остаются без изменения. В то же время, заметно изменяется соотношение интенсивностей полос в диапазоне длин волн 610–630 nm, соответствующих электрическому дипольному переходу (ЭДП) (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) (рис. 10, спектр 4). Как известно, ЭДП более чувствителен к изменению локального окружения вокруг Re^{3+} , в том числе и Eu^{3+} ионов, чем МДП [9,61,62]. Еще большие изменения наблюдаются в СЛ объема

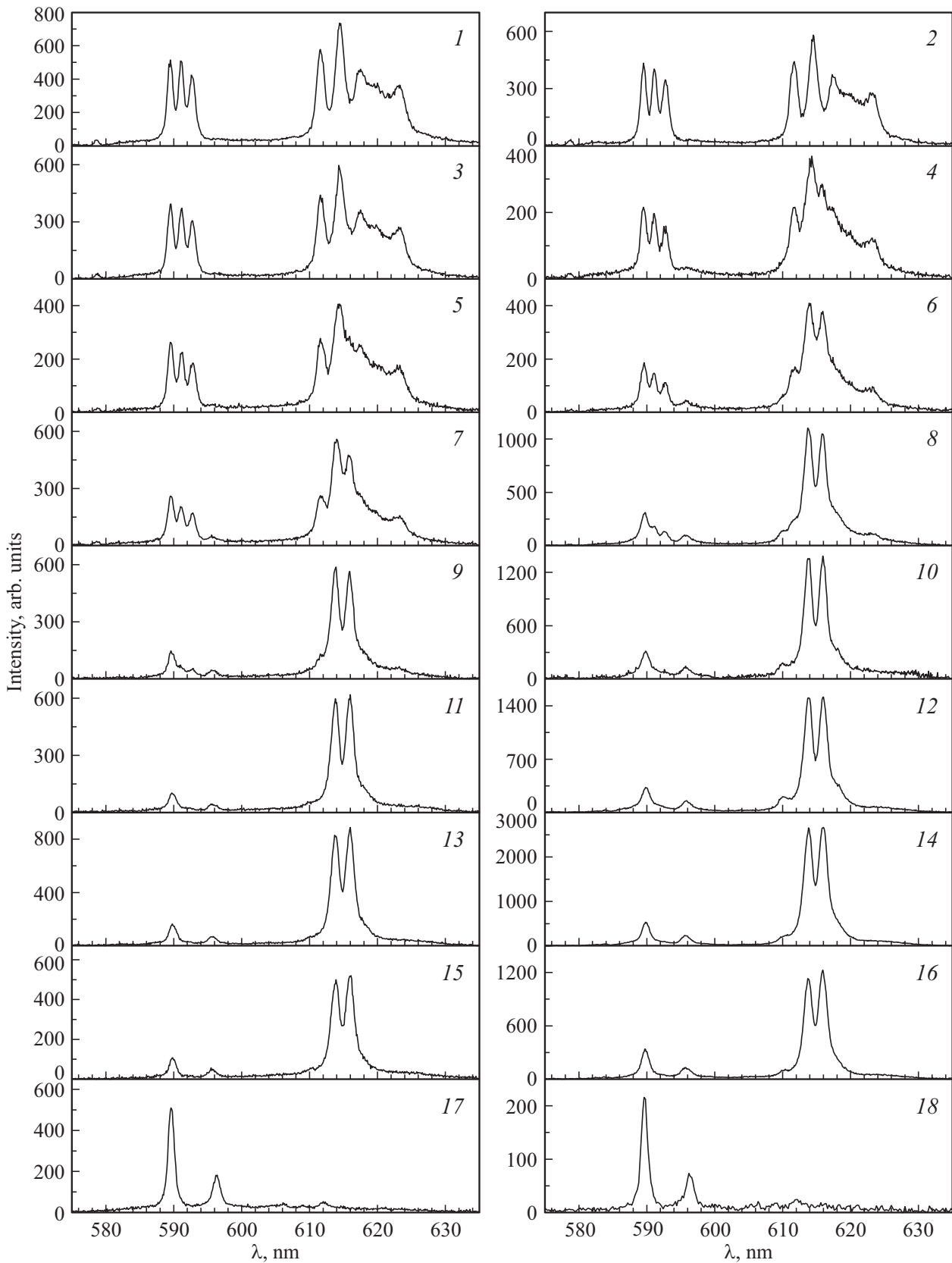


Рис. 10. Спектры люминесценции боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2 — $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3, 4 — $\text{La}_{0.68}\text{Sc}_{0.31}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5, 6 — $\text{La}_{0.51}\text{Sc}_{0.48}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7, 8 — $\text{La}_{0.39}\text{Sc}_{0.6}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9, 10 — $\text{La}_{0.29}\text{Sc}_{0.7}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 11, 12 — $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 13, 14 — $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 15, 16 — $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 17, 18 — $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 — $\lambda_{\text{ex}} = 282 \text{ nm}$; 17 — $\lambda_{\text{ex}} = 244 \text{ nm}$; 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 — $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

образцов $\text{La}_{0.62}\text{Sc}_{0.37}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.51}\text{Sc}_{0.48}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 73А/27Н и 54А/46Н, соответственно (таблица) (рис. 10, спектр 6). В СЛ приповерхностного слоя бората $\text{La}_{0.51}\text{Sc}_{0.48}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ изменяется соотношение интенсивностей полос в диапазоне длин волн 610–630 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) (рис. 10, спектр 5). В спектре люминесценции объема образца $\text{La}_{0.39}\text{Sc}_{0.6}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (22А/78Н) наблюдаются полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8, 595.7, 613.8, 615.8, \text{nm}$ (рис. 10, спектр 8), характерные для $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ (LSBO) (рис. 7, спектр 2). О том, что объем этого образца все же содержит фазу арагонита свидетельствует наличие в СЛ полос с $\lambda_{\text{max}} = 591$ и 592.6 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) (рис. 10, спектр 8). СЛ приповерхностного слоя бората $\text{La}_{0.39}\text{Sc}_{0.6}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержит полосы, характерные как для арагонита — 587.6 nm , 3 полосы в диапазоне 587–595 нм, так и полосы, характерные для лантан-скандиевого бората — $613.8, 615.8 \text{ nm}$, которые имеют наибольшую интенсивность (рис. 10, спектр 7). В спектре люминесценции объема образцов $\text{La}_{0.29}\text{Sc}_{0.7}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (7А/93Н) наблюдаются только полосы, характерные для LSBO. В то же время, СЛ приповерхностного слоя кроме полос, характерных для лантан-скандиевого бората, содержит слабые полосы 591 и 592.6 nm , соответствующие структуре арагонита $\text{LaBO}_3(\text{Eu})$ (рис. 10, спектры 9, 10). Спектры люминесценции объема и приповерхностного слоя боратов $\text{La}_{0.24}\text{Sc}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.14}\text{Sc}_{0.85}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (100Н, таблица) совпадают. Они содержат только полосы, характерные для тригональной структуры (рис. 10, спектры 11, 12). Такие же спектры при возбуждении образцов светом с $\lambda_{\text{ex}} 282$ и 394 nm наблюдаются для образцов $\text{La}_{0.08}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (64Н/36С), $\text{La}_{0.04}\text{Sc}_{0.95}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (26Н/74С) и $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (13Н/87С) (рис. 10, спектры 13–16). Важно отметить, что свечение образцов, содержащих 90 и 95 at.% Sc^{3+} , в ~ 2 раза интенсивнее свечения образцов, содержащих 75, 85 и 97 at.% Sc^{3+} . Спектры люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 242 \text{ nm}$) и объема образцов $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$), имеющих структуру кальцита (таблица), совпадают и содержат полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.6$ и 596.2 nm (рис. 10, спектры 17, 18).

Следует обратить внимание на то, что в спектрах люминесценции образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x = 0.9, 0.95$ и 0.97 , которые содержат 36, 74 и 87% кальцита и 64, 26 и 13% хантита, соответственно (рис. 10, спектры 13–16), нет явных свидетельств того, что эти соединения содержат фазу кальцита. Это обусловлено следующими причинами. Как отмечалось, в СЛ бората $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ (LSBO) наибольшую интенсивность имеют 4 полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8, 595.7, 613.8$ и 615.8 nm . В СЛ образцов $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (SBO) наблюдаются полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.6$ и 596.2 nm , положение которых близко к положению первых двух полос в СЛ лантан-скандиевого бората. Кроме того, резонансные

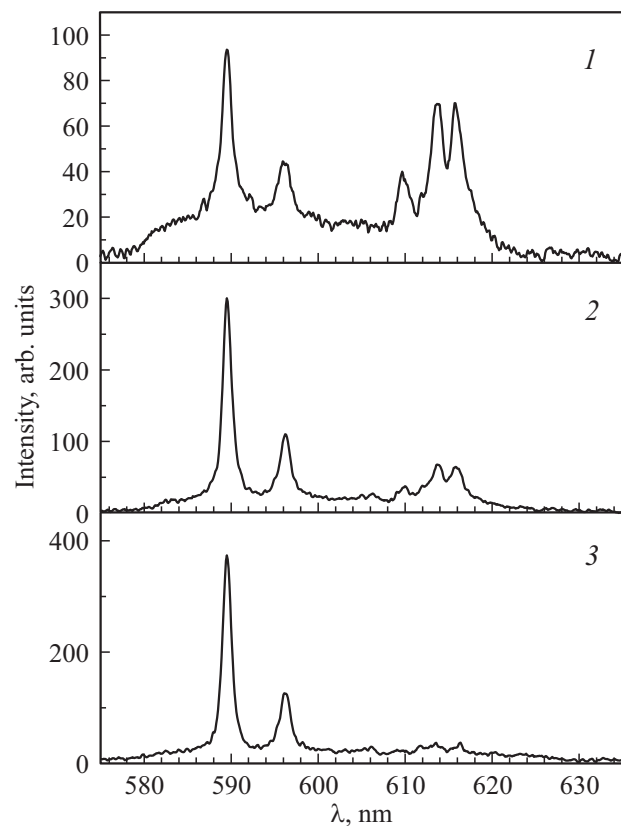


Рис. 11. Спектры люминесценции боратов. 1 — $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.04}\text{Sc}_{0.95}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. $\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$.

полосы возбуждения ионов Eu^{3+} в LSBO ($\lambda_{\text{ex}} = 395, 466 \text{ nm}$) и SBO ($394, 465.5 \text{ nm}$) практически совпадают. Поэтому при возбуждении в одной из этих полос образца, содержащего фазы хантита и кальцита, наблюдается свечение всех четырех полос (рис. 10, спектры 14, 16) и понять, какой вклад в это свечение вносит фаза кальцита SBO, не представляется возможным. В то же время, положение максимумов ультрафиолетовых полос (ППЗ) в спектрах возбуждения люминесценции наиболее интенсивных полос свечения боратов LSBO ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) и SBO ($\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$) существенно отличаются. Это позволяет при возбуждении образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0.9 \leq x \leq 0.99$) светом с $\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$ наблюдать свечение, характерное преимущественно для кальцита SBO, либо при $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ — для хантита LSBO. На рис. 10, спектры 13, 15 приведены спектры люминесценции боратов при $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, так как спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивных полос свечения этих образцов ($\lambda_{\text{max}} = 613.8$ и 615.8 nm) имеет максимум при $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ (рис. 10, спектры 5, 6).

На рис. 11 приведены спектры люминесценции образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 90, 95 и 97 at.% Sc^{3+} , при возбуждении в ППЗ кальцитной модификации $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 240 \text{ nm}$). В СЛ образцов $\text{La}_{0.09}\text{Sc}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, которые содержат 90 at.% Sc^{3+}

(64H/36C (таблица)), кроме полос, характерных для кальцитной фазы (589.6 и 596.2 nm), наблюдаются полосы с $\lambda_{\max} = 610.2, 613.8, 615.8$ nm структуры хантита $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{Eu})$ (рис. 11, спектр 1). В СЛ бората, содержащего 95 at.% Sc^{3+} (26H/74C), интенсивность полос кальцитной модификации SBO растет, а тригональной LSBO — уменьшается (рис. 11, спектр 2). СЛ образцов $\text{La}_{0.02}\text{Sc}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (13H/87C) (рис. 11, спектр 3) совпадает со СЛ ортобората скандия, легированного Eu^{3+} (рис. 10, спектр 17). Наличие в СЛ боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 90 и 95 at.% Sc^{3+} , полос, характерных для $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{Eu})$, при возбуждении свечения в ППЗ бората $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm) связано с тем, что полосы переноса заряда в боратах $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{Eu})$ ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) и $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm) частично перекрываются (рис. 9, спектры 4, 9). Поэтому, при возбуждении образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.9 \leq x \leq 0.97$ светом с $\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm, в спектре люминесценции этих образцов кроме полос, характерных для кальцитной модификации $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, могут наблюдаться полосы, характерные для тригональной фазы $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{Eu})$.

Таким образом, сопоставление результатов рентгенофазового анализа и спектральных исследований свидетельствует о том, что наблюдается соответствие между структурой и спектральными характеристиками ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. На основании исследования спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ можно сделать вывод о том, что образование лантан-скандиевого бората ($\text{La}_{0.99}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$), имеющего тригональную структуру хантита, происходит при $x \geq 0.31$ вначале в объеме образцов, имеющих структуру арагонита. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Sc^{3+} тригональная фаза образуется и на поверхности образца. Этот процесс подобен образованию фазы ватерита в объеме микрокристаллов $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, имеющих структуру арагонита [22].

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 боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Sc}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$.

Установлено однозначное соответствие между структурной модификацией и спектральными характеристиками фотолюминесценции и ИК спектрами этих соединений. Исследование спектров люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света позволило получить информацию о структуре приповерхностного слоя и объема исследованных образцов.

Показано, что в боратах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при увеличении концентрации ионов Sc^{3+} последователь-

но образуются три соединения — ортоборат лантана LaBO_3 , лантан-скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, ортоборат скандия ScBO_3 .

— При $0 \leq x \leq 0.26$ образцы являются однофазными и имеют орторомбическую структуру LaBO_3 , пр. гр. *Pnam* (арAGONIT). Соответствующие фазе арагонита спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое и объеме микрокристаллов этих образцов содержат полосы с $\lambda_{\max} = 578.6$ nm (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$); 589.4, 591 и 592.6 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 611.6, 614.5, 617.4, 619.8, 621.3 и 623 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); ~ 653.5 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$); 681.6, 684, 700.6, 701.6 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). В ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения 593, 613, 723, 789, 940 и 1306 cm^{-1} , соответствующие фазе арагонита.

— При $0.26 < x < 0.75$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается тригональная структура $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, пр. гр. *R32H* (хантит). При увеличении концентрации ионов Sc^{3+} относительное количество хантита растет, а арагонита уменьшается. В спектрах люминесценции и ИК спектрах наблюдаются полосы, характерные для структур арагонита $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и хантита $\text{La}_{99-x}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$.

— При $0.75 \leq x \leq 0.85$ наблюдается лантан-скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в этих образцах содержат полосы с $\lambda_{\max} = 589.8, 595.7$ nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$); 610.2, 613.8, 615.8, nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$); 692.2, 697.4, 701.2 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Наибольшую интенсивность имеют полосы с $\lambda_{\max} = 613.8$ и 615.8 nm. В ИК спектрах хантита наблюдаются полосы поглощения 665, 717, 752, 775, 968, 1234, 1338 cm^{-1} .

— В интервале $0.85 < x \leq 0.97$ образцы являются двухфазными, состоящими из хантита $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и кальцита ScBO_3 , пр. гр. *R3c*. При увеличении концентрации ионов Sc^{3+} относительное количество кальцита растет, а хантита уменьшается. В спектрах люминесценции и ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для хантитной и кальцитной модификаций этих образцов.

— При $0.97 < x \leq 0.99$ образцы имеют структуру кальцита ScBO_3 . Наибольшую интенсивность в спектре люминесценции образца $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют полосы с $\lambda_{\max} = 589.6$ и 596.2 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 644, 752, 775, 1236 и 1279 cm^{-1} .

Таким образом, в соединениях $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при увеличении концентрации Sc^{3+} в шихте наблюдается последовательная смена структурных состояний: арагонит LaBO_3 ($0 \leq x \leq 0.26$) → арагонит + хантит $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ ($0.26 < x < 0.75$) → хантит ($0.75 \leq x \leq 0.85$) → хантит + кальцит ScBO_3 ($0.85 < x \leq 0.97$) → кальцит ($0.97 < x \leq 0.99$).

Установлено, что по мере увеличения x образование хантита $\text{La}_{99-x}\text{Sc}_3\text{Eu}_{0.01}(\text{BO}_3)_4$ в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, исходно имеющих структуру арагонита, происходит вначале в объеме образцов. Дальней-

шее увеличение концентрации ионов Sc^{3+} приводит к образованию структуры хантита во всем образце.

На основании исследования морфологии микрочастиц боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) можно сделать вывод о том, что образцы $\text{La}_{0.99}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_3)_4$ со структурой хантита состоят из удлиненных микрокристаллов размером $0.3-1 \times 1-4 \mu\text{m}$, имеющих форму хорошо ограненных столбиков, противоположные концы которых имеют форму пирамид. Ортобораты арагонита $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и кальцита $\text{Sc}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержат микрокристаллы размером $1-6 \mu\text{m}$ и $1-3 \mu\text{m}$ соответственно.

Соединения $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ имеют высокую интенсивность свечения 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] E.F. Shubert, J.K. Kim. *Science* **308**, 1274 (2005).
- [2] X. Zhang, X. Fu, J. Song, M.-L. Gong. *Mater. Res. Bull.* **80**, 177 (2016).
- [3] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 6, 697 (2007).
- [4] J.-P. Meyu, T. Jensen, G. Huber. *IEEE J. Quantum Electron* **30**:913 (1994).
- [5] D. Lu, Z. Pan, H. ZWang, J. Wang. *Opt. Mater. Express* **5**, 8, 1822 (2015).
- [6] A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, N.G. Kononova, V.S. Shevchenko, S.V. Rashchenko, D.M. Ezhov, A.Y. Jamous, A. Bolatov, B. Uralbekov, V.A. Svetlichnyi, A.E. Kokh. *J. Alloys Comp.* **851**, 156825 (2021).
- [7] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meotishvili, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Rad. Measurements* **45**, 307 (2010).
- [8] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 2672 (2008).
- [9] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin – Heiderberg (1994). 233 p.
- [10] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 14, 4336 (2008).
- [11] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1, 19 (2015).
- [12] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 8, 1558 (2015).
- [13] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 7, 933 (2021).
- [14] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 10, 1615 (2021).
- [15] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **62**, 12, 2110 (2020).
- [16] J. Hölsä. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 1–2, 257 (1987).
- [17] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 9–10, 1030 (1961).
- [18] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [19] D. Santamaría-Pérez, O. Gomis, J. Angel Sans, H.M. Ortiz, A. Vegas, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, D. Martínez-García, B. Garcia-Domene, André L. J. Pereira, F. Javier Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, F. Piccinelli, M. Bettinelli, C. Popescu. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4354 (2014).
- [20] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Mater. Res. Bull.* **94**, 31 (2017).
- [21] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Solid State Sci.* **67**, 76 (2017).
- [22] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **63**, 12, 2142 (2021).
- [23] Н.И. Стеблевская, М.И. Белобелецкая, М.А. Медков. *Журн. неорганической химии* **66**, 4, 440 (2021).
- [24] J. Guang, C. Zhang, C. Wang, L. Liu, C. Huang, S. Ding. *Cryst. Eng. Commun.* **14**, 579 (2012).
- [25] J. Zhang, M. Yang, H. Jin, X. Wang, X. Zhao, X. Liu, L. Peng. *Mater. Res. Bull.* **47**, 247 (2012).
- [26] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **64**, 8, 955 (2022).
- [27] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **64**, 12, 2000 (2022).
- [28] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **64**, 4, 474 (2022).
- [29] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **65**, 2, 312 (2023).
- [30] Heng-Wei Wei, Li-Ming Shao, Huan Jiao, Xi-Ping Jing. *Opt. Mater.* **75**, 442 (2018).
- [31] R. Nayar, S. Tamboli, A.K. Sahu, V. Nayar, S.J. Dhoble. *J. Fluoresc.* **27**, 251 (2017).
- [32] S.K. Omanwar, N.S. Savala. *Appl. Phys. A* **123**, 673 (2017).
- [33] A. Haberer, Kaindl R, Huppertz H. *Z. Naturforsch. Chem. Sci. B* **65**, 1206 (2010).
- [34] R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi, G. Prasad, D.J. Prakash, M. Vital. *Mater. Res. Bull.* **46**, 8, 1219 (2011).
- [35] Jin Teng-Teng, Zhang Zhi-Jun, Zhang Hui, Zhao Jing-Tai. *J. Inorganic Mater.* **28**, 10, 1153 (2013).
- [36] К.К. Палкина, В.Г. Кузнецов, Л.А. Бутман, Б.Ф. Джуринский. *Координационная химия* **2**, 2, 286 (1976).
- [37] S. Lemanceau, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, J.C. Cousseins, P. Conflant, R.N. Vannier. *J. Solid State Chem.* **148**, 229 (1999).
- [38] N. Akçamlı, D. Ağaoğulları, Ö. Balcı, M. Lütfi Oveçoğlu, İ. Duman. *Ceram. Int.* **42**, 10045 (2016).
- [39] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. RES. Natl. Bur. Std.-A. Phys. Chem. A* **65**, 3, 173 (1961).
- [40] A. Szczeszak, T. Grzyb, St. Lis, R.J. Wiglusz. *Dalton Transact.* **41**, 5824 (2012).
- [41] Ling Li, Shihong Zhou, Siyuan Zhang. *Solid State Sci.* **10**, 1173 (2008).

- [42] D.A. Keszler, H. Sun, Acta Crystallogr. Cryst. Struct. Commun. C **44**, 1505 (1988).
- [43] И.М. Шмытько. ФТТ **61**, 11, 2210 (2019).
- [44] M. He, G. Wang, Z. Lin, W. Chen, S. Lu, Q. Wu. Mater. Res. Innovation **2**, 345 (1999).
- [45] G. Wang, M. He, W. Chen, Z. Lin, S. Lu, Q. Wu. Mater. Res. Innovat. **2**, 6, 341 (1999).
- [46] А.Г. Рябухин. Изв. Челябинского науч. центра **4**, 33 (2000).
- [47] C.E. Weir, E.R. Lippincott. J. Res. Natl. Bur. Std. **65A**, 3, 173 (1961).
- [48] W.C. Steele, J.C. Decius. J. Chem. Phys. **25**, 6, 1184 (1956).
- [49] A.D. Mills. Inorganic Chem. **1**, 4, 960 (1962).
- [50] I.A. Kaurova, D.M. Gorshkov, G.M. Kuz'micheva, V.B. Rybakov. Fine Chem. Technol. **13**, 6, (2018).
- [51] В.С. Куражковская, Е.Ю. Боровикова, Н.И. Леонюк, Е.В. Копорулина, Е.Л. Белоконова. Журн. структур. химии **49**, 6, 1074 (2008).
- [52] В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Журн. структур. химии **52**, 4, 721 (2011).
- [53] E.Yu. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurazhkovskaya, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Vibrational Spectroscopy **68**, 82 (2013).
- [54] Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, К.Н. Болдырев, В.С. Куражковская, Н.И. Леонюк. Оптика и спектроскопия **116**, 1, 85 (2014).
- [55] E.Yu. Borovikova, K.N. Boldyrev, S.M. Aksenov, E.A. Dobretsova, V.S. Kurazhkovskaya, N.I. Leonyuk, A.E. Savon, D.V. Deyneko. Opt. Mater. **49**, 304 (2015).
- [56] Е. Белоконова, А. Азизов, Н. Леонюк. Журн. структур. химии **22**, 3, 196 (1981).
- [57] Н.И. Леонюк, А.В. Пашкова, Т.И. Тимченко. Кристаллография **33**, 5, 1287 (1988).
- [58] Е.Л. Белоконова, Т.И. Тимченко. Кристаллография **28**, 6, 1118 (1983).
- [59] Г.Е. Малашевич, В.Н. Сигаев, Н.В. Голубев, Е.Х. Мамаджанова, А.В. Данильчик, А.В. Зубелевич, Е.В. Луценко. Письма в ЖЭТФ **92**, 8, 547 (2010).
- [60] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. ФТТ **55**, 2, 336 (2013).
- [61] М.А. Ельяшевич. Спектроскопия редких земель. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [62] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). 195 с.
- [63] A. Mayolet, W. Zhang, P. Martin, B. Chassigneux, J.C. Krupa. J. Electrochem. Soc. **143**, 1, 330 (1996).
- [64] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 1, 48 (2006).
- [65] 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).
- [66] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын. ЖЭТФ **137**, 5, 867 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская