

09,04

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

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

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

E-mail: fursova@issp.ac.ru, zverkova@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 июня 2023 г.

В окончательной редакции 27 июня 2023 г.

Принята к публикации 28 июня 2023 г.

Проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции легированных ионами европия ортоборатов, образующихся при взаимодействии оксидов лантана и индия с расплавом тетрабората калия при температуре 970°C. При увеличении концентрации In^{3+} в шихте наблюдается последовательная смена следующих структурных состояний: однофазный арагонит LaBO_3 , арагонит LaBO_3 + кальцит InBO_3 , однофазный кальцит InBO_3 . Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Показано, что ортобораты индия и лантана не образуют совместных твердых растворов.

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56160.125

1. Введение

Большое внимание к исследованию боратов редкоземельных элементов ReBO_3 ($\text{Re} = \text{Lu}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{La}$) и $\text{ReMe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Sm}$) ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Sc}$) связано с возможностью их использования 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. Одним из эффективных методов направленного изменения спектров излучения полиморфных люминофоров является изменение их структурного состояния [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 лютеция 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 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) [22–25].

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 СЛ 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 $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}$), $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$, $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. Соединения LaVO_3 и PrVO_3 имеют две структурных модификации. Низкотемпературной фазой этих соединений является орторомбическая фаза — арагонит (пр. гр. $Pnam$). При $T = 1488^\circ\text{C}$ LaVO_3 переходит в высокотемпературную моноклинную фазу (пр. гр. $P2_1/m$), а PrVO_3 при $T = 1500^\circ\text{C}$ — в триклинную фазу (пр. гр. $P(-1)$) [30–35]. Низкотемпературной фазой SmVO_3 является триклинная структура (пр. гр. $P(-1)$), а при температуре $T = 1065\text{--}1150^\circ\text{C}$ (по данным разных работ) SmVO_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 LuVO_3 , окружены шестью ионами кислорода, а атомы бора имеют такую же, как в арагоните, тригональную координацию по кислороду — $(\text{VO}_3)^{3-}$ [39]. Ионы Sm^{3+} в триклинной структуре SmVO_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 восемью 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 $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}$), синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования фаз арагонита LaVO_3 и ватерита ReVO_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 $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ и $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования фаз арагонита LaVO_3 и PrVO_3 , а также кальцита LuVO_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 $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuVO_3 и триклинной фазы SmVO_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].

Таким образом, при увеличении концентрации Lu в ортоборатах $\text{Re}_{1-x}\text{Lu}_x\text{VO}_3(\text{Eu})$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}$) и Sm в

$\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_3(\text{Eu})$ 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 $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, 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 $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{VO}_3:\text{Eu}$, ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Y}$) и $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ переход в конечную структурную модификацию происходит при концентрациях $\text{In} \geq 10 \text{ at.}\%$ и $\text{Re} \geq 10\text{--}25 \text{ at.}\%$ (для разных Re) [11–15]. В то же время, в синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}$), $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$, $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, этот процесс завершается при $x \geq 0.8\text{--}0.98$ (для разных Re) [22,26–29].

В работах [22,26–29] проводились исследования твердых растворов LaVO_3 и боратов редкоземельных ионов ReVO_3 ($\text{Re} = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Lu}$). Представляло интерес исследование твердых растворов LaVO_3 и боратов, которые не являются лантаноидами. В работе [42] проведены исследования твердых растворов LaVO_3 и бората 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, при температуре 970°C ортоборат скандия (ScVO_3) имеет одну структурную модификацию — кальцит [17,19,43].

В работе [42] показано, что в боратах $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при увеличении концентрации ионов Sc^{3+} последовательно образуются три соединения — ортоборат лантана LaVO_3 , лантан-скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{VO}_3)_4$, ортоборат скандия ScVO_3 .

— При $0 \leq x \leq 0.26$ образцы являются однофазными и имеют орторомбическую структуру LaVO_3 , пр. гр. $Pnam$ (арагонит). Измерены соответствующие фазе арагонита спектры люминесценции и ИК-спектры микрокристаллов этих образцов.

— При $0.26 < x < 0.75$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается тригональная структура $\text{LaSc}_3(\text{VO}_3)_4$, 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 $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ и хантита $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_3)_4$.

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

– 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. $R\bar{3}c$. 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 $\lambda_{\text{max}} = 589.6$ 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 ($0 \leq x \leq 0.26$) \rightarrow арагонит + хантит $\text{LaSc}_3(\text{BO}_4)_3$ ($0.26 < x < 0.75$) \rightarrow хантит ($0.75 \leq x \leq 0.85$) \rightarrow хантит + кальцит ScBO_3 ($0.85 < x \leq 0.97$) \rightarrow кальцит ($0.97 < x \leq 0.99$).

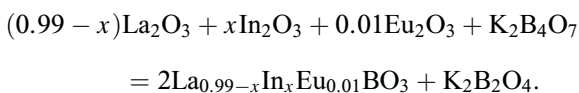
Соединения $\text{La}_{0.99-x}\text{Sc}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют высокую интенсивность свечения и могут быть использованы в качестве эффективных красных люминофоров для светодиодных источников света.

В настоящей работе проведены исследования структуры, ИК-спектров, морфологии, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции в системе $\text{LaBO}_3\text{--InBO}_3$. Индий, в отличие от скандия, не является редкоземельным элементом, принадлежит к IIIa группе элементов и его ион In^{3+} имеет больший радиус. В работе определены фазы, образующиеся в данной системе при увеличении концентрации индия в шихте. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками синтезированных 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 ортоборатов с брутто формулой $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ были синтезированы взаимодействием оксидов лантана, индия и европия с расплавом тетрабората калия по реакции



Количество тетрабората калия, взятое в реакцию, обеспечивало двукратный избыток борсодержащего реагента

относительно стехиометрического количества. 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 предварительно 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 $2\theta = 10\text{--}140^\circ$. 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.

Прежде, чем перейти к изложению результатов структурных и спектральных исследований полученных образцов ортоборатов, важно отметить, что приведенные в тексте статьи брутто формулы вида $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ не являются характеристиками индивидуальных соединений, а отражают лишь соотношение атомных долей редкоземельных элементов и индия в исходной шихте.

3. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошков образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и их фазовый состав в зависимости от концентрации индия в шихте приведены на рис. 1 и 2. При $0 \leq x \leq 0.20$ образцы являются однофазными и имеют структуру арагонита LaBO_3 , пр. гр. $Pnam$ (62) (PDF 12-0762), $Z = 4$. В интервале

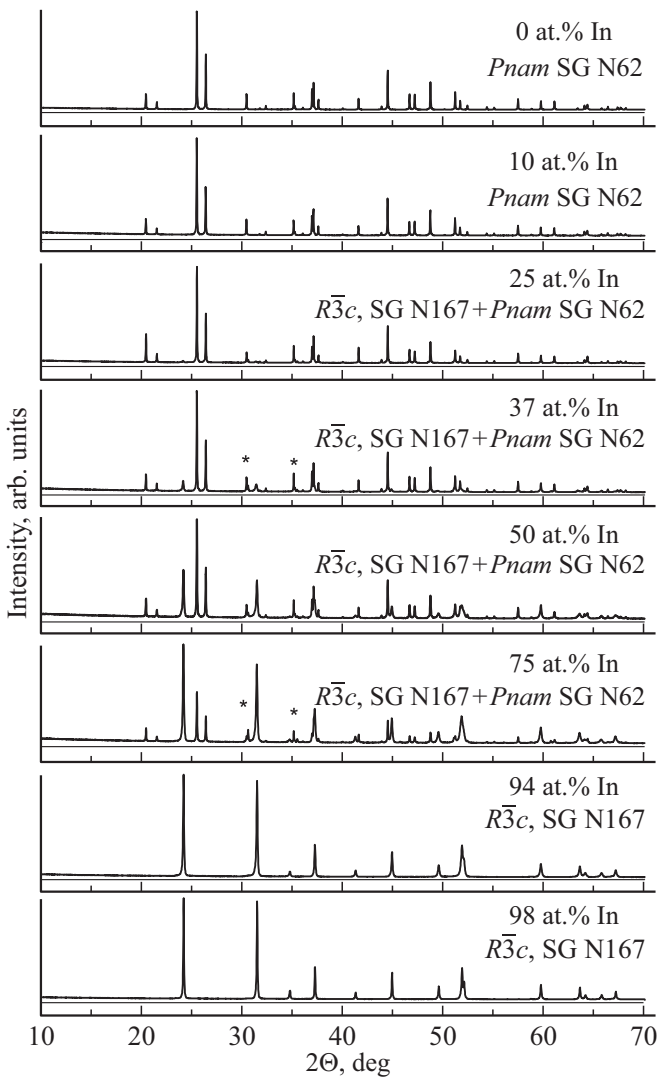


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$). * — In_2O_3 .

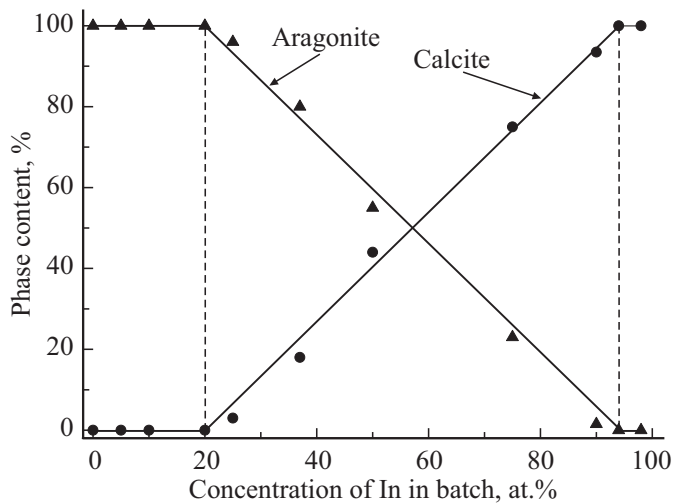


Рис. 2. Фазовый состав боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в зависимости от концентрации индия в шихте при $0 \leq x \leq 0.99$: треугольник — арагонит; круг — кальцит.

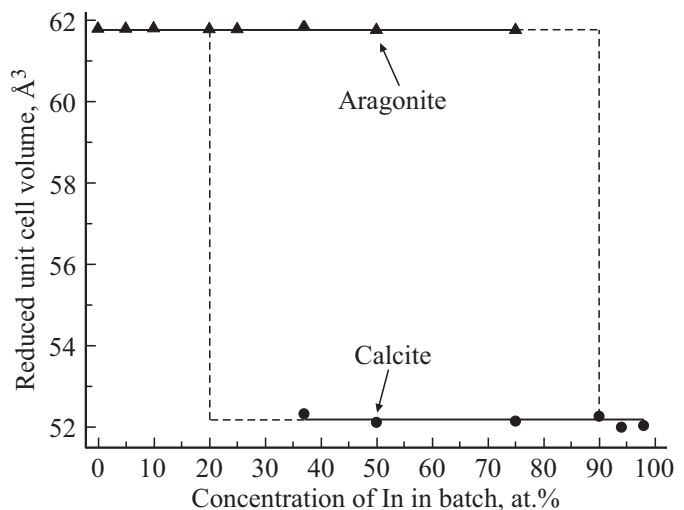


Рис. 3. Объемы элементарных ячеек арагонита и кальцита в зависимости от концентрации индия в шихте при $0 \leq x \leq 0.99$, приведенные к формульной единице $(\text{La},\text{In})\text{BO}_3$: треугольник — арагонит, круг — кальцит.

$0.20 < x < 0.94$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается кальцит InBO_3 , пр. гр. $R\bar{3}c$ (167), PDF 82-1188, $Z = 6$. При $0.94 \leq x \leq 0.99$ образцы являются однофазными со структурой кальцита InBO_3 .

На рис. 3 показаны объемы элементарных ячеек фаз, которые наблюдаются в боратах $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, приведенные к формульной единице $(\text{La},\text{In})\text{BO}_3$. Во всем интервале существования фазы арагонита объем элементарной ячейки (V_A) не изменяется (таблица, рис. 3).

Ионный радиус In^{3+} (0.84285 \AA) существенно меньше ионного радиуса La^{3+} (1.11482 \AA) [44]. Отсутствие изменения объема элементарной ячейки арагонита в

Содержание фаз, приведенный объем элементарной ячейки кальцита и арагонита и фактическое содержание элементов в зависимости от содержания индия в шихте $La_{0.99-x}In_xEu_{0.01}BO_3$

In, at.% в шихте, x	Кальцит, %	Арагонит, %	Объем ячейки		Содержание In ₂ O ₃ %	Фактическое количество	
			кальцита (: 6)	арагонита (: 4)		La, at %	In, at %
0*	0	100	—	61.79	—	100	0
5	0	100	—	61.80	—	99.5	0.5
10	0	100	—	61.81	—	100	0
20	< 1	> 99	—	61.79	—	99	1
25	3	96	—	61.79	1	96	4
37	15	85	52.33	61.81	2	85	15
50	44	55	52.12	61.77	1	51	49
75	75	23	52.15	61.77	2	24	76
90	93.5	1.5	52.27	—	5	5	95
94	100	—	52.00	—	—	2	98
98*	100	—	52.04	—	—	0	100

Примечание. * — образец состава $La_{0.98-x}In_xEu_{0.02}BO_3$.

однофазной области $0 \leq x \leq 0.20$ свидетельствует о том, что ионы индия не входят в структуру арагонита. Фактическое содержание лантана и индия в образцах, определенное по данным элементного анализа, приведено в таблице. Видно, что в интервале $0 \leq x \leq 0.20$ образцы практически не содержат индия. Это значит, что в данном способе синтеза введенный в шихту индий вымывается при обработке образцов кислотой и не входит в структуру арагонита в интервале $0 \leq x \leq 0.20$. В интервале $0.20 < x < 0.94$ добавленный индий идет на образование фазы кальцита, количество которой увеличивается и достигает 100% при $0.94 \leq x \leq 0.99$. Поскольку объем элементарной ячейки арагонита не меняется во всем интервале наблюдения этой фазы, это свидетельствует о том, что индий не входит в решетку арагонита при $0 \leq x < 0.94$. Объем элементарной ячейки кальцита также практически постоянен в данном интервале, т.е. мы не наблюдаем легирования кальцита $InBO_3$ лантаном. В узком интервале концентраций индия $0.94 \leq x \leq 0.99$, в котором наблюдается однофазный кальцит $InBO_3$, объем элементарной ячейки с увеличением концентрации индия в шихте также практически не меняется (рис. 3, таблица). Другими словами, при добавлении к кальциту $InBO_3$ лантана с большим ионным радиусом, чем радиус иона индия, объем элементарной ячейки кальцита практически не меняется. Таким образом, мы не наблюдаем вхождение ионов лантана в кристаллическую решетку кальцита.

Из таблицы видно, что фактическое содержание лантана в образце практически совпадает с концентрацией фазы арагонита, а фактическое содержание индия коррелирует с количеством фазы кальцита. Это еще раз подтверждает предположение, что арагонит содержит $LaBO_3$ без вхождения индия в кристаллическую решетку, а добавленный при синтезе индий расходуется на образование кальцита $InBO_3$.

На основании рентгеноструктурных исследований соединений $La_{0.99-x}In_xEu_{0.01}BO_3$ можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации In^{3+} в шихте наблюдается последовательная смена следующих структурных состояний: однофазный арагонит ($0 \leq x \leq 0.20$), арагонит + кальцит ($0.20 < x < 0.94$), однофазный кальцит ($0.94 \leq x \leq 0.98$).

4. Морфология образцов

Полученные при $T = 970^\circ C$ микрокристаллы $La_{0.98}Eu_{0.02}BO_3$ со структурой арагонита (таблица) имеют размеры $\sim 1-6 \mu m$ (рис. 4, a), хорошо огранены и имеют близкое к единице отношение максимального размера к минимальному. Образцы $La_{0.99-x}In_xEu_{0.01}BO_3$ ($0 < x < 0.2$) также имеют структуру арагонита и подобную морфологию, например, образец $La_{0.89}In_{0.10}Eu_{0.01}BO_3$ (рис. 4, b). Образец $La_{0.62}In_{0.37}Eu_{0.01}BO_3$ (85% арагонита (A), 13% кальцита (C) и 2% In_2O_3 , таблица) содержит, наряду с указанными выше многогранными микрокристаллами, также и малые (в основном $< 1 \mu m$) частицы без определенной формы (рис. 4, c). При большем содержании индия в образце состава $La_{0.49}In_{0.50}Eu_{0.01}BO_3$ (65% A, 44% C и 1% In_2O_3) наблюдается заметно больше мелких частиц с размерами $< 1 \mu m$, а также встречаются отдельные микрокристаллы ромбоэдрической формы размерами $\sim 1-2 \mu m$ (рис. 4, d). При дальнейшем увеличении концентрации индия количество мелких частиц становится еще больше, например, образец $La_{0.24}In_{0.75}Eu_{0.01}BO_3$ (23% A, 75% C и 1% In_2O_3) (рис. 4, e). Образец $In_{0.98}Eu_{0.02}BO_3$, который имеет структуру кальцита (таблица), состоит в основном из микрокристаллов размером $\sim 1 \mu m$ и менее (рис. 4, f).

На основании исследования морфологии боратов $La_{0.98-x}In_xEu_{0.02}BO_3$ ($x = 0$ и $x = 0.98$) и

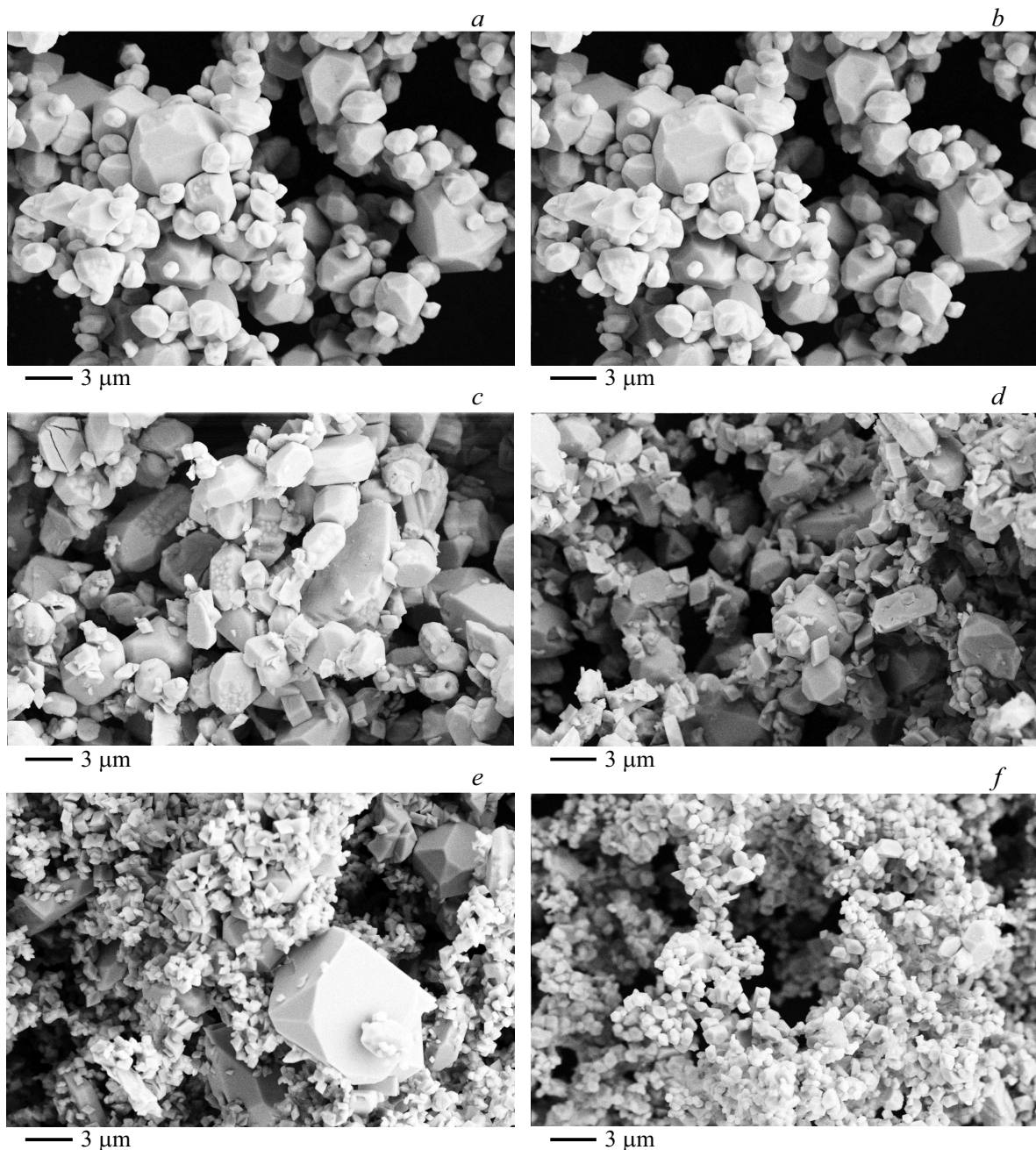


Рис. 4. Морфология боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ *a* — $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$; *b* — $\text{La}_{0.89}\text{In}_{0.10}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *c* — $\text{La}_{0.62}\text{In}_{0.37}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *d* — $\text{La}_{0.49}\text{In}_{0.50}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *e* — $\text{La}_{0.24}\text{In}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *f* — $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$.

$\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) можно сделать вывод о том, что основным отличием ортоборатов $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, имеющих структуру арагонита, от ортоборатов $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, имеющих структуру кальцита, является дисперсность образцов, а именно: размеры микрокристаллов $1\text{--}6\ \mu\text{m}$ для арагонита (рис. 4, *a*) и размеры микрокристаллов $\sim 1\ \mu\text{m}$ и менее для кальцита (рис. 4, *f*). Двухфазные образцы содержат обе различные по дисперсности фракции частиц с коррелирующими с соотношением лантана и индия количествами.

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 5 приведены ИК-спектры соединений $\text{La}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, где $x = 0, 0.98$ (спектры 1 и 8 соответственно) и $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, где $x = 0.10, 0.25, 0.37, 0.50, 0.75$ и 0.94 (спектры 2–7) в диапазоне частот $500\text{--}1500\ \text{cm}^{-1}$, характерных для внутренних колебаний иона $(\text{BO}_3)^{3-}$. Согласно данным рентгенофазового анализа образец состава $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ является однофазным и имеет структуру арагонита (таблица). В этой структуре бор с тремя атомами кислорода образуют ион

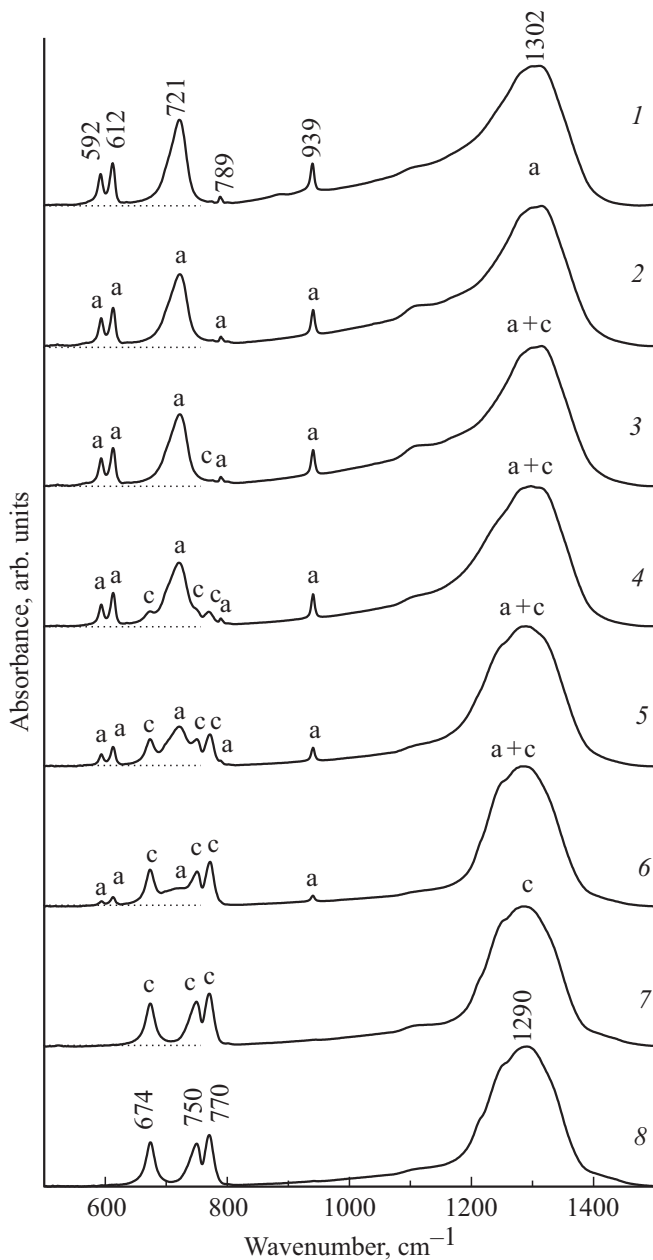


Рис. 5. ИК-спектры боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ 1 — $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.89}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.74}\text{In}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.62}\text{In}_{0.37}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.49}\text{In}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.24}\text{In}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.05}\text{In}_{0.94}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$; Для спектров 1–8 нулевые значения осей ординат показаны пунктирной линией.

$(\text{BO}_3)^{3-}$ с позиционной симметрией C_s . В ИК-спектре поглощения $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектр 1) наблюдаются интенсивные полосы поглощения 592, 612, 721, 789, 939 и 1302 cm^{-1} . В соответствии с анализом внутренних колебаний этого иона в структуре арагонита [39], 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 антисимметричному ν_3 колебаниям соответственно (рис. 5, спектр 1). Аналогичные спектры наблюдались в работах [25,34,45]. ИК-спектр состава $\text{La}_{0.89}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеет тот же набор полос поглощения, обозначенных „а“, и по результатам рентгенофазового анализа является однофазным со структурой арагонита (таблица).

В спектрах образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 25, 37, 50 и 75 at.% In^{3+} , наряду с полосами „а“, появляются новые полосы, обозначенные „с“ (рис. 5, спектры 3–6). Эти образцы являются двухфазными — наряду с фазой арагонита LaBO_3 они содержат фазу кальцита InBO_3 (таблица). На рисунке отчетливо прослеживается трансформация спектров поглощения образцов при увеличении концентрации индия: интенсивность полос поглощения фазы арагонита падает, а полос поглощения „с“ растет. По результатам рентгенофазового анализа соотношение фаз кальцит/ватерит в образцах $\text{La}_{0.74}\text{In}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.62}\text{In}_{0.37}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.49}\text{In}_{0.50}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.24}\text{In}_{0.75}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ составляет 3/96, 15/85, 44/55 и 75/23 соответственно. В спектрах образцов $\text{La}_{0.05}\text{In}_{0.94}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектры 7, 8) наблюдаются только полосы поглощения „с“. По результатам рентгенофазового анализа они являются однофазными со структурой кальцита. В спектрах этих образцов наблюдаются полосы поглощения 674 , 750 , 770 и 1290 cm^{-1} , обусловленные колебаниями связей В-О планарного тригонального иона $(\text{BO}_3)^{3-}$ с позиционной симметрией D_3 (рис. 5, спектр 8). Подобный спектр для InBO_3 наблюдался ранее в [39,45]. Полосу 674 и дублет 750 и 770 cm^{-1} относят к деформационным плоскостным и внеплоскостным колебаниям связей В-О — ν_4 и ν_2 соответственно, а широкую полосу 1290 — к валентным асимметричным колебаниям этих связей.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии показано, что спектры ИК-поглощения образцов $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.89}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.05}\text{In}_{0.94}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ соответствуют спектрам однофазных образцов со структурами арагонита и кальцита, соответственно, в которых присутствуют плоские тригональные группы BO_3 . Отличие спектров в частотной области колебаний связей В-О обусловлено разной позиционной симметрией иона $(\text{BO}_3)^{3-}$: C_s — в структуре арагонита и D_3 — в структуре кальцита. Образцы брутто составов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0.20 < x < 0.94$) являются двухфазными: их ИК-спектры включают полосы поглощения как фазы арагонита, так и кальцита.

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

Согласно данным рентгенофазового анализа (разд. 3) образцы $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при увеличении концентрации индия в шихте имеют структуру арагонита

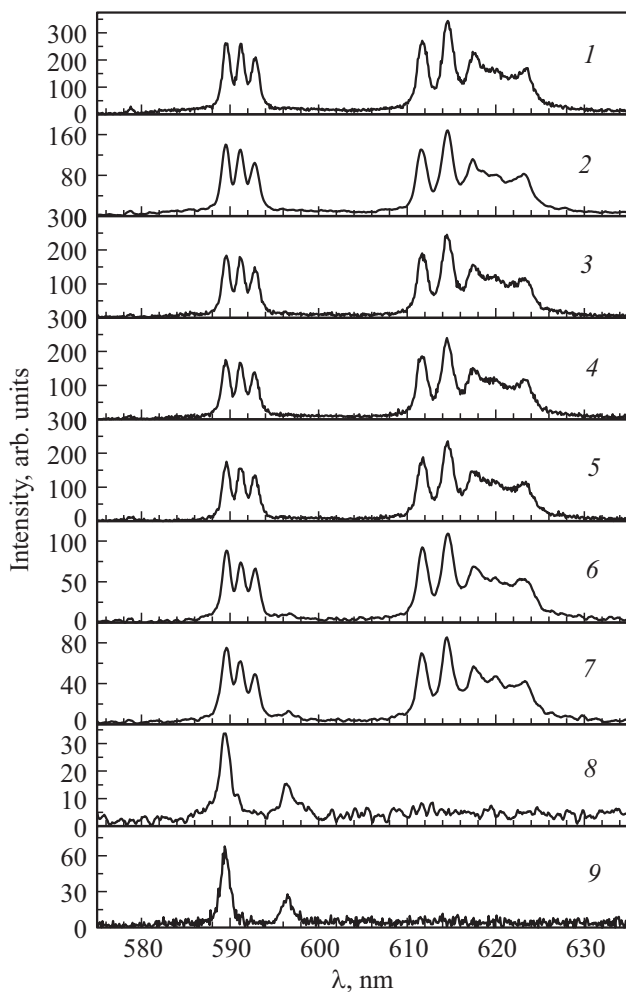


Рис. 6. Спектры люминесценции боратов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. 1 — $x = 0.05$; 2 — $x = 0.1$; 3 — $x = 0.2$; 4 — $x = 0.25$; 5 — $x = 0.37$; 6 — $x = 0.5$; 7 — $x = 0.75$; 8 — $x = 0.94$; 9 — $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$.

($0 \leq x \leq 0.20$) и являются однофазными. Затем, наряду с фазой арагонита, появляется фаза кальцита ($0.20 < x < 0.94$), а при $0.94 \leq x \leq 0.98$ однофазные образцы $\text{In}_{0.94}\text{La}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ имеют структуру кальцита. Спектры люминесценции (СЛ) этих соединений представлены на рис. 6. В СЛ однофазных образцов $\text{La}_{0.94}\text{In}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.89}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.79}\text{In}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру арагонита, наблюдаются полосы с λ_{max} : 578.8 nm (2.142 eV) (электронный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$); 589.5, 591.2, 592.8 nm (2.103, 2.097, 2.091 eV) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$); 611.6, 614.5, 617.4, 620, 623.2 nm (2.027, 2.017, 2.008, 1.999, 1.989 eV) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) (рис. 6, спектры 1–3). Наибольшую интенсивность в приведенном диапазоне длин волн имеет полоса с $\lambda_{\text{max}} = 614.5$. Подобные спектры наблюдались в работах [22–25].

На рис. 6 (спектры 8, 9) приведены СЛ однофазных образцов $\text{In}_{0.94}\text{La}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ со структурой кальцита. В спектрах наблюдаются полосы с

$\lambda_{\text{max}} = 589.4$ и 596.5 nm (2.103 и 2.078 eV) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), положение которых близко к положению полос в кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ [10–12].

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивных полос свечения боратов $\text{La}_{0.94}\text{In}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, имеющих структуру арагонита и кальцита, соответственно, приведены на рис. 7.

В СВЛ $\text{La}_{0.94}\text{In}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (LBO) в ультрафиолетовой области спектра наблюдается широкая полоса ($\lambda = 200\text{--}330 \text{ nm}$) (полоса переноса заряда — ППЗ) с максимумом при $\sim 280 \text{ nm}$ (рис. 7, спектр 1). СВЛ этого образца содержит также ряд узких полос в диапазоне длин волн $330\text{--}500 \text{ nm}$, соответствующих резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} . Наиболее интенсивными в длинноволновой области спектра для LBO являются полосы с максимумами при $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) и 465.5 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$). Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ортобората $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 589.4 \text{ nm}$), имеющего структуру кальцита (таблица), представлен на рис. 7, спектр 2. Он содержит широкую полосу $200\text{--}280 \text{ nm}$ (ППЗ) с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} \sim 242 \text{ nm}$, а в диапазоне $280\text{--}500 \text{ nm}$ полосу $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ слабой интенсивности (рис. 7, спектр 2, вставка).

Интенсивность полос люминесценции кальцитной фазы в двухфазных образцах (рис. 6, спектры 4–7) невелика по сравнению с полосами арагонитной фазы, несмотря на то, что согласно данным рентгенофазового анализа (таблица), количество фазы кальцита в двухфазных образцах достигает 75%. Малая интенсивность полос люминесценции кальцита обусловлена очень малой интенсивностью полосы возбуждения с $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ в СВЛ (рис. 7, спектр 2, вставка). Интенсивность резонансной полосы возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ в

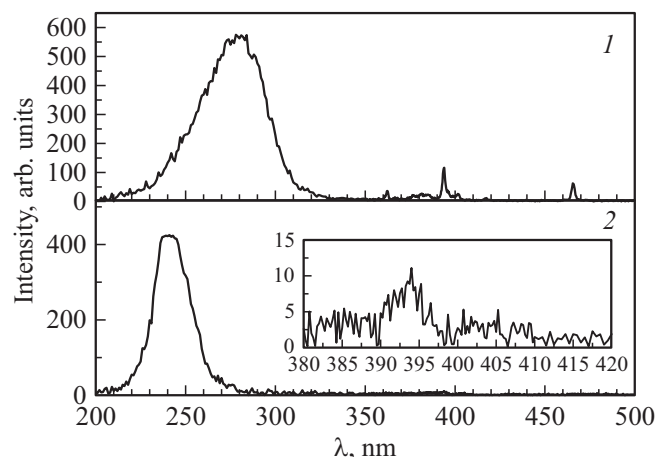


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции образцов: 1 — $\text{La}_{0.94}\text{In}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, 2 — $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, полученные при λ_{max} : 1 — 614.5 nm, 2 — 589.5 nm. На вставке показан участок спектра 2 в диапазоне длин волн $380\text{--}420 \text{ nm}$.

кальците примерно на порядок меньше, чем в арагоните (рис. 7, спектр 1).

Таким образом, сопоставление результатов рентгенофазового анализа и спектров люминесценции свидетельствует о том, что наблюдается соответствие между структурой и спектральными характеристиками ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$.

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров, а также спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции синтезированных при 970°C ортоборатов лантана и индия с общей формулой по шихте $\text{La}_{0.99-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Установлено однозначное соответствие между структурной модификацией ортоборатов, их ИК-спектрами и спектрами фотолюминесценции.

Показано, что в исследованной системе не образуются твердые растворы ортоборатов лантана и индия, о чем свидетельствует постоянство объема элементарной ячейки при увеличении концентрации ионов In^{3+} в шихте. При этом наблюдается последовательная смена следующих структурных состояний: однофазный арагонит LaBO_3 ($0 \leq x \leq 0.20$), арагонит + кальцит InBO_3 ($0.20 < x < 0.94$), однофазный кальцит ($0.94 \leq x \leq 0.98$).

– При $0 \leq x \leq 0.20$ образцы являются однофазными и имеют структуру арагонита LaBO_3 (пр. гр. *Pnam*).

– При $0.20 < x < 0.94$ образцы являются двухфазными, содержат арагонит и кальцит. При увеличении концентрации ионов In^{3+} в шихте относительное количество кальцита растет, а арагонита уменьшается. Фактическое содержание лантана в образце практически совпадает с концентрацией фазы арагонита, а фактическое содержание индия коррелирует с количеством фазы кальцита. Т.е. добавленный индий идет на образование фазы кальцита и не входит в решетку арагонита во всем исследованном интервале. Объем элементарной ячейки кальцита также не меняется. В спектрах люминесценции и ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для структур арагонита и кальцита.

– При $0.94 \leq x \leq 0.98$ образцы являются однофазными со структурой кальцита InBO_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$). Объем элементарной ячейки кальцита практически постоянен, следовательно, не наблюдается вхождение лантана в решетку кальцита.

На основании исследования морфологии ортоборатов лантана и индия можно сделать вывод, что фазы арагонита $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и кальцита $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ содержат микрокристаллы размером $1-6 \mu\text{m}$ и $\sim 1 \mu\text{m}$ и менее, соответственно. Двухфазные образцы содержат обе различные по дисперсности фракции частиц с коррелирующими с соотношением лантана и индия количествами.

Показано, что ортобораты индия и лантана не образуют совместных твердых растворов.

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. Exp.* **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. Measur.* **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, Grabmaier B.C. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (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. Hö lsä. *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. Martinez-Garcia, 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. неорган. 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, R. Kaindl, H. Huppertz. *Z. Naturforsch. 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. Джурицкий. *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. Lütü Öveçoğlu, İ. Duman. *Ceram. Int.* **42**, 10045 (2016).
- [39] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Std. A* **65**, 3, 173 (1961).
- [40] A. Szczeszak, T. Grzyb, St. Lis, R.J. Wglusz. *Dalton Transact.* **41**, 5824 (2012).
- [41] Ling Li, Shihong Zhou, Siyuan Zhang. *Solid State Sci.* **10**, 1173 (2008).
- [42] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **65**, 5, 822 (2023).
- [43] D.A. Keszler, H. Sun. *Acta Crystallogr. C* **44**, 1505 (1988).
- [44] А.Г. Рябухин. *Изв. Челябинского науч. центра*, **4**, 33 (2000).
- [45] W.C. Steele, J.C. Decius. *J. Chem. Phys.* **25**, 6, 1184 (1956).

Редактор Т.Н. Василевская