

11,12

Особенности фазообразования TbVO₃ при изотермических отжигах

© И.М. Шмытько

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru.

(Поступила в Редакцию 14 августа 2018 г.)

Проведены детальные рентгеновские исследования изменения структуры ортобората тербия TbVO₃ в процессе последовательных высокотемпературных изотермических отжигов исходной шихты в виде аморфного прекурсора и в виде гомогенизированной смеси микрокристаллических порошков Tb₇O₁₂ и V₂O₃. Показано, что кристаллообразование TbVO₃ в обоих случаях осуществляется через образование промежуточных двухфазных состояний. В частности, при низкотемпературных отжигах аморфного прекурсора уже на первых этапах кристаллизации (~ 600°C) почти одновременно с равновесной ватеритной модификацией TbVO₃ (*S.G. P63/mmc*) образуется триклинная высокотемпературная ν-TbVO₃-фаза, которая при температуре отжига 850°C трансформируется в ватеритную модификацию.

При отжиге шихты в виде гомогенизированной смеси из микрокристаллических порошков Tb₇O₁₂ и V₂O₃ на первых этапах фазообразования (~ 800°C) почти одновременно с ватеритной фазой образуется моноклинная тербийум-триоксоборатная фаза TbV₃O₆. Последняя при температуре отжига, равной 950°C, также переходит в ватеритную модификацию, которая сохраняется до самых высоких в эксперименте температур отжига (1200°C). Предложено гипотетическое объяснение образования таких двухфазных состояний при низкотемпературных отжигах шихты и их исчезновение при более высоких температурах отжига.

Работа выполнена в рамках научного плана ИФТТ РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47136.228

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению структурного состояния и фазовых трансформаций наноскопических систем при изменении размера кристаллитов. Интересными в этом отношении являются простые и сложные оксиды и фториды редкоземельных элементов (РЗЭ). Интерес к оксидам и фторидам РЗЭ обусловлен, прежде всего, тем, что многие из них обладают прекрасными сцинтилляционными и люминофорными характеристиками. В последние годы большое внимание было уделено редкоземельным ортоборатным люминофорам (REBO₃, RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Dy) из-за их интересных спектроскопических свойств, таких как эффективное излучение видимого света под действием вакуумного ультрафиолета (ВУФ), обычного ультрафиолета (УФ) или инфракрасного (ИК) возбуждения [1–11]. Эти соединения нашли широкое применение в цветных плазменных панелях и флуоресцентных лампах, не содержащих ртути [12,13].

Нами ранее были проведены детальные структурные исследования ряда редкоземельных оксидных соединений, синтезированных из аморфного прекурсорного состояния [14–25]. Было показано, что их структура сильно зависит от размера кристаллитов. Для данной работы особое значение имеют наши результаты, когда для ряда соединений (LuVO₃ и Eu₂(MoO₄)₃) [14], получаемых из аморфных прекурсоров, осуществляются циклические перестройки структуры с ростом размера кристаллитов. В этих соединениях при нагреве прекурсора первой

кристаллизуется не равновесная для этой температуры фаза, а высокотемпературная, которая при последующих отжигах, сопровождающихся ростом кристаллитов, переходит сначала в равновесную низкотемпературную фазу, известную для микрокристаллического состояния. Дальнейшее повышение температуры отжига переводит эту низкотемпературную фазу снова в высокотемпературную, но теперь уже равновесную [14,22,25].

Основной причиной таких циклических структурных перестроек при синтезе сложных оксидов РЗМ предполагается наличие повышенной энергии атомов на поверхности кристаллитов, процентная доля которых растет с уменьшением размера кристаллитов. В определенных случаях суммарный химический потенциал в таких системах может соответствовать хим. потенциалу высокотемпературной фазы, образование которой и происходит на первых этапах кристаллизации из-за малого размера кристаллитов. Был также зарегистрирован эффект структурного заражения, когда малые добавки легирующих атомов приводили к образованию структур, свойственных оксидам легирующего элемента, но не образующихся в матричном составе без легирования [14,19]. Кроме того, было также зарегистрировано образование в нанокристаллическом состоянии новых структур, неизвестных в микрокристаллическом состоянии [23], которые вполне возможно являлись неизвестными ранее высокотемпературными фазами.

Отмеченные выше исследования касались в основном традиционных кальцитной, ватеритной и арагонитной модификаций ортоборатов редких земель REBO₃ и

Eu₂(MoO₄)₃-структура которых является высокосимметричной. Однако для люминофорных свойств наиболее интересными являются фазы с низко симметричной структурой, или с несимметричным окружением легирующих атомов, которые для высокосимметричных структур могут реализоваться только на внешней поверхности кристаллитов. Симметричное и несимметричное окружение легирующих атомов обуславливают разные цветностные характеристики люминофоров. Пример такого влияния хорошо описан в работе Agata Szczeszak с соавторами [26], для редкоземельных ортоборатов, легированных ионами Eu³⁺. Характерные эмиссионные спектры излучения REVO₃:Eu³⁺ состоят в основном из двух почти равных переходных полос, обусловленных магнитным дипольным переходом 5D₀–7F₁ (оранжевый) и типичным электрическим дипольным переходом 5D₀–7F₂ (красный). Поэтому REVO₃:Eu³⁺ люминофоры обеспечивают оранжево-красное излучение вместо чисто красного, что ограничивает их применение [27,28].

Хорошо известно, что переход 5D₀–7F₂ гиперчувствителен к симметрии кристаллического поля вокруг Eu³⁺ ионов и интенсивность эмиссии соответствующей полосы излучения высока, если симметрия кристаллического поля низкая. Другими словами, когда ионы Eu³⁺ расположены в инверсионных положениях, 5D₀–7F₁ переход разрешен, в то время как переход 5D₀–7F₂ запрещен, в чем и заключается причина плохой цветности [29]. Поэтому, чтобы преодолеть проблему низкой хроматичности, симметрия кристаллического поля вокруг легирующих атомов должна быть понижена. Этого можно достигнуть через синтез материала с кристаллической структурой, внутри которой ионы легирующей примеси занимают положения с низко симметричным окружением. Такими структурами для редкоземельных ортоборатов являются высокотемпературные фазы, имеющие триклинную сингонию.

Наличие высокотемпературных фаз REVO₃ (RE = La, Nd, Sm and Eu), имеющих низкую симметрию, отметил еще в 1961 г. Е.М. Levin с соавторами [30]. Позже и другие авторы [31–39] получали триклинные модификации редкоземельных ортоборатов, используя различные методы синтеза. Особенностью методов синтеза в перечисленных работах является использование очень высоких температур (порядка 1500–1600°C), при которых собственно и происходит образование термодинамически равновесной триклинной модификации редкоземельных ортоборатов. Более того, иногда для получения триклинной структуры было необходимо приложение дополнительного давления [34], или проводить кристаллизацию из расплава с последующим выделением отдельных монокристаллитов и проведением монокристалльного рентгеновского анализа для определения симметрии структуры [35–37].

Имея в виду прикладное значение триклинных модификаций ортоборатов редких земель и трудоемкость их синтеза из-за необходимости использования очень высоких температур, представляло интерес разработать

метод их получения при относительно низких температурах. В представленной ниже работе для получения триклинной модификации REVO₃ мы попытались использовать наш предыдущий опыт синтеза редкоземельных ортоборатов из аморфных прекурсоров, при котором первой кристаллической фазой при низкотемпературном изотермическом отжиге может образоваться высокотемпературная фаза [14,40]. Такие эксперименты были проведены на примере синтеза ортобората тербия TbVO₃. Полученные результаты фазообразования при использовании исходной шихты в виде аморфного прекурсора были сравнены с результатами синтеза TbVO₃, при использовании шихты в виде гомогенизированной смеси микропорошков оксида тербия Tb₇O₁₂ и оксида бора В₂O₃. В результате для обоих типов шихты были получены неизвестные ранее двухфазные переходные состояния, когда одновременно с равновесной ватеритной модификацией ортобората тербия в определенной области температур дополнительно образуются триклинная модификация при отжиге аморфного прекурсора или тербий-триоксидборатная модификация TbV₂O₆ при отжиге шихты из смеси микрокристаллитов исходных оксидов.

2. Образцы и методы исследования

Аморфные прекурсоры бората тербия были синтезированы обменным взаимодействием нитратов тербия Tb(NO₃)₃ с борной кислотой Н₃ВО₃ в водной среде. Для синтеза использовали реактивы квалификации ХЧ. Водный раствор нитрата тербия получали либо его растворением в минимальном количестве воды, либо растворением соответствующего количества оксида в 40%-й азотной кислоте при кипячении. Далее, водный раствор нитрата смешивали с водным раствором эквивалентного количества борной кислоты. При перемешивании добавляли водный раствор аммиака до достижения щелочной реакции среды (pH = 9.5–10). Затем отделяли полученный порошок либо на плотном стеклянном фильтре, либо центрифугированием, промывали несколько раз водой, сушили на воздухе при 50–70°C в течение 20 h и уплотнившуюся компактную массу растирали в агатовой ступке. На рис. 1 показан дифракционный спектр полученной таким образом шихты. Наличие широких галообразных рефлексов подтверждает аморфный характер прекурсора. Отдельный узкий рефлекс вблизи ~ 68° соответствует отражению (400) кремния, из монокристалла которого была изготовлена кювета.

Гомогенизированной шихту из смеси микропорошков Tb₇O₁₂ и В₂O₃ получали длительным растиранием в агатовой ступке исходных оксидов с превышением бора над тербием в 10%. Избыток оксида бора был обусловлен потерей бора при высоких температурах отжига.

Твердофазный синтез TbVO₃ осуществлялся путем отжига прекурсоров при повышенных температурах в лабораторной печи SNOL-6.7/1300 и характеризовался

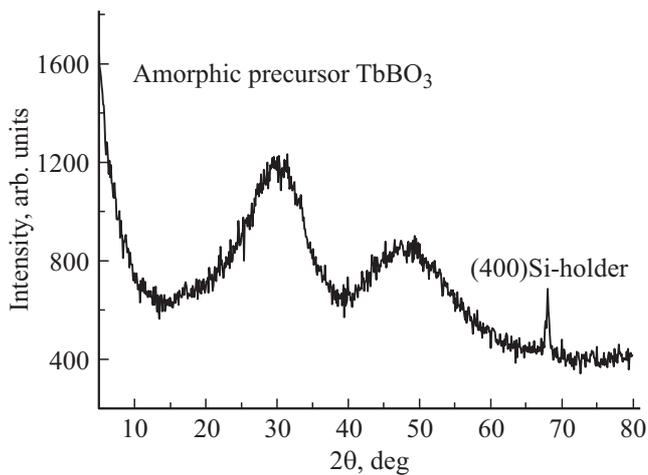


Рис. 1. Дифракционный спектр исходного состояния аморфного прекурсора $TbVO_3$.

последовательными изотермическими отжигами в течение $\sim 2-3$ h при температурах 400, 500, 600, 700, 800, 900°C и т.д. После очередного отжига образец извлекался из печи для быстрого охлаждения на воздухе и определения его структурного состояния. Если после очередного отжига наблюдалось заметное изменение дифракционных спектров, температурный шаг последующего отжига уменьшался до нескольких десятков градусов или проводился повторный отжиг при той же температуре. Структурное состояние образцов регистрировалось на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens) с использованием схемы Брэгга–Брентано. Использовалось монохроматизированное выходным графитовым монохроматором $CuK\alpha$ -излучение.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 2 показаны дифракционные спектры структурных состояний после последовательного отжига аморфного прекурсора при нескольких температурах. Спектр (a) на рис. 2 соответствует температуре отжига прекурсора при $T = 600^\circ C$ и фиксирует первые этапы кристаллизации. Индексы отражений наглядно показывают, что на этом этапе кристаллизации на фоне аморфного гало появились только слабые рефлексы ватеритной модификации $TbVO_3$. Повышение температуры отжига до $650^\circ C$, спектр (b) на рис. 2, приводит не только к росту интенсивности рефлексов ватеритной модификации, но и к появлению серии дополнительных отражений на фоне остаточных галообразных рефлексов. Интенсивность дополнительных рефлексов росла с температурой отжига и достигла максимума при температуре отжига $850^\circ C$, см. рис. 2, спектр (c). Однако уже при температуре отжига, равной $900^\circ C$, все дополнительные рефлексы исчезали и оставались только рефлексы ватеритной модификации, см. спектр (d) на рис. 2.

Набор углов дифракции (2-th , °), межплоскостных расстояний (d , Å), пиковых интенсивностей (Cps), полуширин рентгеновских отражений ($\Delta 2\theta^\circ$) и интегральных интенсивностей (Norm), измеренные для дополнительных рефлексов дифракционного спектра образца, полученного отжигом аморфного прекурсора при температуре отжига $850^\circ C$

PEAK №	POSITION		HEIGHT Cps	FWHM $\Delta 2\theta$	AREA (Norm.)	(HKL)
	2-th	d				
1	14.709	6.01746	43	0.207	13.6	(001)
2	17.758	4.99056	29	0.195	8.7	($\bar{1}$ 10)
3	20.993	4.22831	240	0.214	77.2	($\bar{1}$ 11)
4	25.023	3.55569	207	0.320	88.6	($\bar{1}$ 11)
5	25.329	3.51348	91	0.313	38.2	(101)
6	29.642	3.01129	284	0.271	81.9	(002)
7	30.771	2.90339	69	0.287	21.2	($\bar{2}$ 10)
8	31.060	2.87701	101	0.209	22.4	(0 $\bar{1}$ 2)
9	32.504	2.75242	104	0.450	49.8	(200)
10	35.351	2.53703	49	0.321	16.7	(012)
11	35.859	2.50219	98	0.283	29.7	($\bar{2}$ 02)
12	38.716	2.32391	27	0.366	10.4	(0 $\bar{2}$ 2)
13	42.362	2.13191	73	0.283	21.9	($\bar{1}$ 03)
14	50.322	1.81176	35	0.529	25.2	(0 $\bar{3}$ 2)
15	51.547	1.77157	58	0.682	51.6	(222)
16	53.398	1.71444	72	0.278	28.2	(130)

Определение симметрии дополнительной фазы, возникшей на первых этапах кристаллизации совместно с ватеритной модификацией $TbVO_3$, осуществлялось с помощью программы POWD. Для этой цели с помощью программы DIFFRAC-AT (Siemens) из дифракционного спектра, полученного при температуре отжига $850^\circ C$, см. рис. 2, спектр (c), были извлечены наборы углов дифракции, межплоскостных расстояний, пиковых интенсивностей, полуширин и интегральных интенсивностей дополнительных рефлексов, отображенные в таблице. Полученные значения дифракционных углов

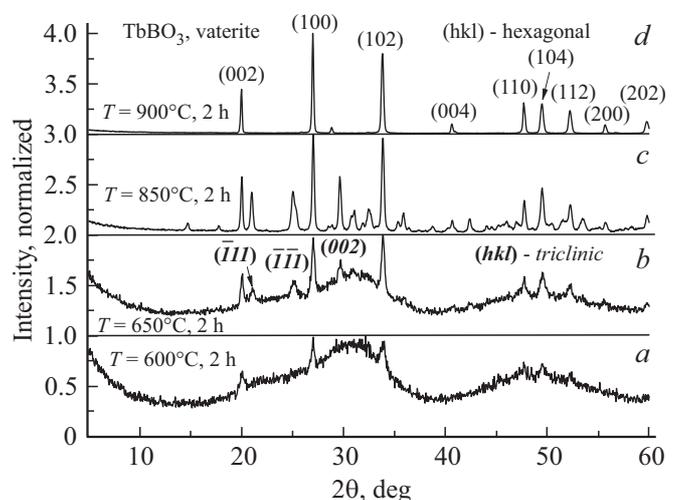


Рис. 2. Дифракционные спектры последовательных отжигов аморфного прекурсора $TbVO_3$.

использовались в программе POWD в виде исходного набора данных. Предполагалось, что все дополнительные рефлексы имеют один и тот же вес (wt.), то есть имеет изотропное распределение ориентации кристаллитов. При этом параметры расчета в программе POWD подбирались таким образом, чтобы граничные параметры решетки и объема определяемой структуры несильно превышали реальные параметры известной триклинной модификации, в нашем случае, параметры триклинной ячейки, полученные в работе Мейера [14]: $a = 6.1563 \text{ \AA}$, $b = 6.4224 \text{ \AA}$, $c = 6.4042 \text{ \AA}$, $V = 226.35 \text{ \AA}^3$. В результате была определена экспериментальная триклинная решетка со следующими параметрами: $a = 6.1534 \text{ \AA}$, $b = 6.4244 \text{ \AA}$, $c = 6.4073 \text{ \AA}$, $\alpha = 92.805^\circ$, $\beta = 108.062^\circ$, $\gamma = 107.747^\circ$, $V = 226.46 \text{ \AA}^3$. При этом расчетные и измеренные значения дифракционных углов отличались на величину, не превышающую 0.04° , что указывает на хорошее соответствие параметров определяемой структуры реальным экспериментальным значениям. Значения индексов (hkl) полученной триклинной модификации представлены в последнем столбце таблицы и отображены на рис. 3 курсивом. Таким образом, как и ожидалось, отжиг аморфных прекурсоров TbVO₃ приводит к появлению высокотемпературной триклинной модификации ортобората тербия уже при низких температурах.

Полученные результаты при синтезе из аморфной шихты сравнивались с результатами обычного твердофазного синтеза из гомогенизированной смеси микропорошков Tb₇O₁₂ и B₂O₃. В этом случае наблюдается другая ситуация фазовых трансформаций в процессе последовательных высокотемпературных изотермических отжигов. На рис. 4 показана динамика фазовых состояний образца после последовательных температурных отжигов. Спектр (a) получен при температуре отжига, равной 800°C , и времени отжига, равного двум h. Видно, что наравне с исходной шихтой, индексы которой обозначены обычным шрифтом, появляются слабые рефлексы известной ватеритной модификации, индексы которых обозначены курсивом. Повышение температуры отжига до 900°C приводит к тому, что интенсивность ватеритной модификации вырастает значительно, но при этом остаются еще рефлексы исходной шихты и появляется серия новых рефлексов, которые соответствуют известной моноклинной тербий-триоксоборатной модификации (TbV₃O₆) (*S.G.* $I2/a$ (15), $a = 7.808 \text{ \AA}$, $b = 8.014 \text{ \AA}$, $c = 6.296 \text{ \AA}$, $\beta = 93.64^\circ$). Повышение температуры отжига до 950°C в течение трех h, см. спектр (c), приводит к исчезновению остатков исходной шихты и значительному росту фазы TbV₃O₆. И, наконец, повышение температуры отжига до 1000°C приводит к полному исчезновению TbV₃O₆ при сохранении ватеритной фазы без каких-либо дополнительных включений, см. спектр (d). Дальнейшее повышение температуры отжига до максимально высокой в наших условиях температуры, равной 1200°C , не приводило к каким-либо заметным изменениям структуры ватеритной фазы. Результаты расчета с использованием программы POWD-структуры, полученной из смеси микропорошков Tb₇O₁₂ и B₂O₃, при

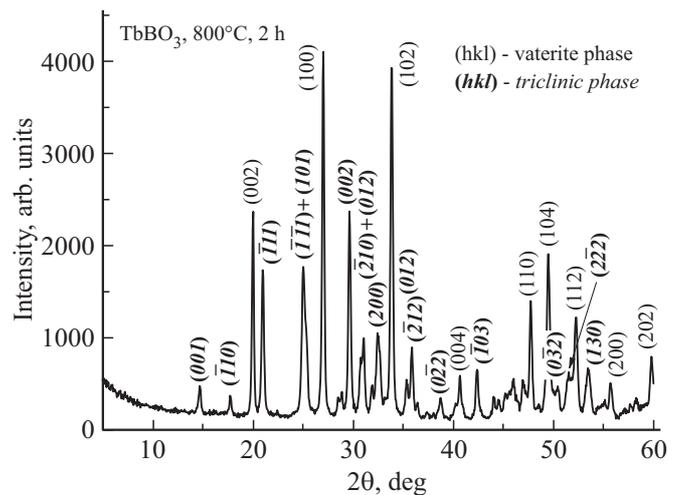


Рис. 3. Дифракционный спектр, полученный при отжиге аморфного прекурсора TbVO₃ при температуре отжига 850°C в течение двух h.

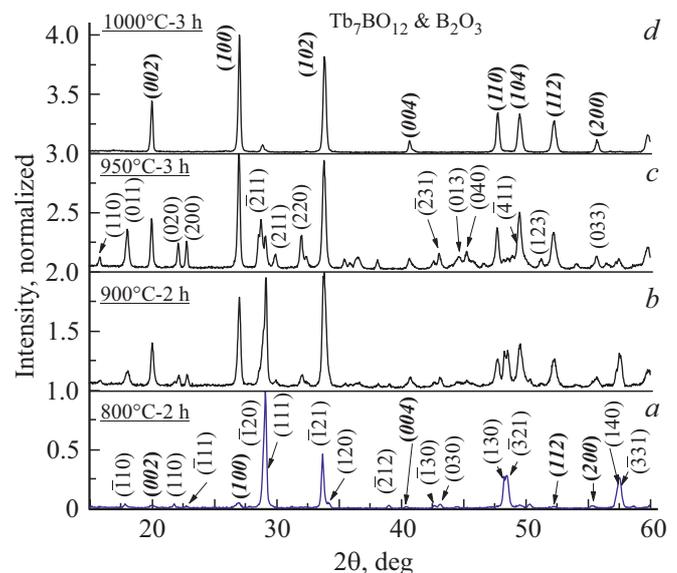


Рис. 4. Трансформация дифракционных спектров при отжиге гомогенизированной смеси микропорошком Tb₇O₁₂ и B₂O₃.

температуре отжига, равной 1200°C , и времени отжига, равного трем h, дало следующие параметры гексагональной решетки: $a = 3.8104 \text{ \AA}$, $c = 8.8755 \text{ \AA}$, $c/a = 2.3293$, $V = 111.60 \text{ \AA}^3$, совпадающие с данными базы структурных данных PDF-2.

Полученные результаты структурных трансформаций TbVO₃ как при синтезе из аморфного прекурсора, так и при синтезе из гомогенизированного набора порошков Tb₇O₁₂ и B₂O₃ отличаются от полученных ранее синтезов других ортоборатов REVO₃ в аналогичных условиях. Так, например, при синтезе LuVO₃ из аморфного прекурсора [14], первая кристаллическая фаза образуется при $T \sim 500^\circ\text{C}$ и является высокотемпературной ромбоэдрической ватеритной модификацией. Никаких

других кристаллических фаз не образуется вплоть до температуры отжига, равной $\sim 1000^\circ\text{C}$, выше которой ватеритная модификация переходит в равновесную кальцитную фазу. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к превращению кальцитной модификации снова в ватеритную при $T \sim 1250^\circ\text{C}$, но уже термодинамически равновесную. Аналогичный результат наблюдается и для $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ [14,40]. Первой кристаллической фазой при отжиге аморфного состояния молибдата европия образуется высокотемпературная β -фаза, которая сохраняется в интервале $550\text{--}700^\circ\text{C}$, после чего переходит в равновесную низкотемпературную α -фазу. В случае же синтеза TbVO_3 из аморфного прекурсора мы сначала получаем промежуточное двухфазное состояние в температурной области $650\text{--}850^\circ\text{C}$, состоящее из известной равновесной гексагональной ватеритной модификации и дополнительной высокотемпературной триклинной модификации, которое при последующем повышении температуры отжига трансформируется в однофазное ватеритное состояние.

Можно предложить механизм образования двухфазного промежуточного состояния, основанный на предположении, что исходное аморфное состояние содержит выделения разного размера — глобулы. Тогда малоразмерные глобулы кристаллизуются в триклинную модификацию по причине значительной доли поверхностных атомов с повышенной энергией, а большеразмерные в ватеритную модификацию. Если наше предположение верно, то технологически можно изменить ситуацию или в сторону получения только ватеритной модификации, или в сторону триклинной высокотемпературной модификации, меняя фрагментацию исходного аморфного прекурсора. Учитывая, что метод обменного взаимодействия обеспечивает получение больших объемов аморфного прекурсора, можно ожидать, что с доработкой метода для получения только мелкодисперсной фрагментации исходного продукта можно будет получать промышленные объемы триклинной модификации с разными легирующими добавками для люминофорных и сцинтилляционных изделий.

Получение промежуточного двухфазного состояния при синтезе TbVO_3 из гомогенизированной смеси микрочастиц Tb_7O_{12} и V_2O_3 также можно объяснить размерным эффектом. Известно, что V_2O_3 при $T \approx 500^\circ\text{C}$ плавится. Поскольку исходные частицы оксида бора также имеют разброс размеров, то выше 500°C система превращается в капельную смесь жидкого оксида бора, соприкасающуюся с твердофазными частицами оксида тербия. Если частица Tb_7O_{12} попадает в большую каплю V_2O_3 , то возможно образование TbV_3O_6 . В других ситуациях, когда концентрации бора недостаточно для образования тетрагональной тербий-триоксборатной модификации, образуется ватеритная модификация TbVO_3 .

Остается очевидный вопрос: „Почему и триклинная модификация и триоксборатная модификация трансформируются в ватеритную модификацию при достижении определенной температуры отжига?“ Ответ, как

мы предполагаем, в следующем. Кинетика образования и триклинной и триоксборатной модификаций является замедленной при средних температурах отжига. Поэтому при малых временах отжига система остается в неравновесном термодинамическом состоянии. Однако поскольку скорость синтеза растет с температурой отжига, то начиная с некоторой температуры используемого в эксперименте времени отжига достаточно, чтобы система перешла в равновесное для этой температуры состояние. Такой температурой отжига при времени отжига, равном трем h , для синтеза из аморфного прекурсора является температура в интервале $850\text{--}900^\circ\text{C}$, а для системы из смеси микрочастиц такая температура находится в интервале $950\text{--}1000^\circ\text{C}$.

4. Заключение

Показано, что фазообразование TbVO_3 как при отжигах исходно аморфного прекурсора, полученного обменным взаимодействием нитратов тербия $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ с борной кислотой H_3BO_3 в водной среде, так и при отжигах гомогенизированной смеси микрочастиц Tb_7O_{12} и V_2O_3 осуществляется через образование промежуточных переходных двухфазных состояний. При отжиге аморфного прекурсора переходное двухфазное состояние реализуется в интервале $\sim 650\text{--}850^\circ\text{C}$ и состоит из термодинамически равновесной ватеритной модификации TbVO_3 (*S.G. P63/mmc*) и высокотемпературной триклинной модификации TbVO_3 (*S.G. P1*). При повышении температуры отжига до 900°C триклинная фаза исчезает и остается только ватеритная модификация, которая сохраняется до самой высокой в эксперименте температуры отжига, равной 1250°C .

При отжиге гомогенизированной смеси микрочастиц Tb_7O_{12} и V_2O_3 переходное двухфазное состояние также состоит из термодинамически равновесной ватеритной модификации TbVO_3 и дополнительно из тербий-триоксборатной модификации TbV_3O_6 (*S.G. I2/a*), реализующихся в интервале $\sim 850\text{--}950^\circ\text{C}$. При повышении температуры отжига выше 950°C тербий-триоксборатная фаза исчезает и остается, как и в предыдущем случае, только ватеритная модификация, которая сохраняется до самой высокой в эксперименте температуры отжига, равной 1250°C .

Образование двухфазного состояния при синтезе из аморфного прекурсора связывается с фрагментацией аморфного порошка на глобулы разного размера. При кристаллизации в малоразмерных глобулах в силу большой доли поверхностных атомов с повышенной энергией образуется высокотемпературная триклинная модификация. В более крупных — ватеритная гексагональная модификация.

Образование двухфазного состояния при синтезе из гомогенизированной смеси микрочастиц Tb_7O_{12} и V_2O_3 также объясняется размерным эффектом. Известно, что V_2O_3 при $T \sim 500^\circ\text{C}$ плавится. Поскольку

исходные частицы оксида бора также имеют разброс размеров, то выше 500°C система превращается в капельную смесь жидкого оксида бора, соприкасающуюся с твердофазными частицами оксида тербия. В ситуации, когда частица Tb₇O₁₂ попадает в большую каплю В₂O₃, то возможно образование TbB₃O₆. В других ситуациях, когда концентрации бора недостаточно для образования тетрагональной тербий-триоксоборатной модификации, образуется ватеритная модификация TbVO₃.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г.К. Струковой за помощь в синтезе аморфного прекурсорного состояния TbVO₃.

Список литературы

- [1] Z. Wei, L. Sun, C. Liao, J. Yin, X. Jiang, C. Yan, S. Lü. *J. Phys. Chem. B* **106**, 10610 (2002).
- [2] H. Giesber, J. Ballato, W. Pennington, J. Kolis. *J. Inf. Sci.* **149**, 61 (2003).
- [3] H. Giesber, J. Ballato, G. Chumanov, J. Kolis, M. Dejneka. *J. Appl. Phys.* **93**, 8987 (2003).
- [4] T. Kim, S. Kang. *Mater. Res. Bull.* **40**, 1945 (2005).
- [5] J. Lin, Y. Huang, J. Zhang, X. Ding, S. Qi, C. Tang. *Mater. Lett.* **61**, 1596 (2007).
- [6] L. Chen, Y. Jiang, S. Chen, G. Zhang, C. Wang, G. Li. *J. Lumin.* **128**, 2048 (2008).
- [7] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, B. Caillier, P. Guillot, T. Beaudette, G. Jia, P. Tanner, B. Cheng. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6681 (2010).
- [8] J. Li, Y. Wang, B. Liu. *J. Lumin.* **130**, 981 (2010).
- [9] A. Szczeszak, S. Lis, V. Nagirnyi. *J. Rare Earths* **29**, 1142 (2011).
- [10] Z. Yang, D. Yan, K. Zhu, Z. Song, X. Yu, D. Zhou, Z. Yin, P. Qiu. *J. Mater. Lett.* **65**, 1245 (2011).
- [11] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R. Wiglusz. *J. Dalton Trans.* **41**, 5824 (2012).
- [12] S. Choi, B.-Y. Park, H.-K. Jung. *J. Lumin.* **131**, 1460 (2011).
- [13] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol. *J. Alloys Compd.* **275–277**, 669 (1998).
- [14] I.M. Shmytko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. *Crystallography Rep.* **51**, Suppl. 1, S163 (2006).
- [15] E.A. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **50**, 924 (2008).
- [16] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова, Н.В. Класен. *ФТТ* **50**, 1108 (2008).
- [17] И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **51**, 1796 (2009).
- [18] I. Shmytko, G. Strukova, E. Kudrenko. *Acta Cryst. A* **66**, S230 (2010).
- [19] I.M. Shmytko, I.N. Kiryakin, G.K. Strukova. *Phys. Solid State* **53**, 377 (2011).
- [20] I. Shmytko. *Acta Cryst. A* **67**, C533 (2011).
- [21] V.V. Kedrov, I.M. Shmytko, S.Z. Shmurak, E.A. Kudrenko, N.V. Klassen. *J. Mater. Res.* **27**, 2117 (2012).
- [22] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова. *ФТТ* **55**, 1369 (2013).
- [23] E.A. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *Acta Cryst. A* **64**, C427 (2008).
- [24] I.M. Shmytko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.V. Klassen. *Z. Kristallogr. Suppl.* **27**, 211 (2008).
- [25] E.A. Kudrenko, I.M. Shmytko, V.V. Synytzin, E.G. Ponyatovsky, B.S. Red'kin. *Z. Kristallogr. Suppl.* **27**, 205 (2008).
- [26] A. Szczeszak, T. Grzyb, B. Barszcz, V. Nagirnyi, A. Kotlov, S. Lis. *Inorg. Chem.* **52**, 4934 (2013).
- [27] L. Yang, L. Zhou, Y. Huang, Z. Tang. *Mater. Lett.* **64**, 2604 (2010).
- [28] J. Zhang, J. Lin. *J. Chem. Phys.* **271**, 207 (2004).
- [29] X. Guo, Y. Wang, J. Zhang. *J. Cryst. Growth* **311**, 2409 (2009).
- [30] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Mineral.* **46**, 1030 (1961).
- [31] H.J. Meyer. *Naturwissenschaften* **59**, 215 (1972).
- [32] K.K. Palkina, V.G. Kuznetsov, L.A. Butman, B.F. Dzhurinskii. *Acad. Sci. USSR* **2**, 286 (1976).
- [33] G. Corbel, M. Leblanc, E. Antic-Fidancev, M. Lemaître-Blaise, J.C. Krupa. *J. Alloys Compd.* **287**, 71 (1999).
- [34] H. Huppertz, B. von der Eltz, R.-D. Hoffmann, H. Piotrowski. *J. Solid State Chem.* **166**, 203 (2002).
- [35] S. Noirault, O. Joubert, M.T. Caldes, Y. Piffard. *Acta Cryst. E* **62**, i228 (2006).
- [36] Teng-Teng Jin, Zhi-Jun Zhang, Hui Zhang, Jing-Tai Zhao. *J. Inorgan. Mater.* **28**, 1154 (2013).
- [37] M. Yin, G. Corbel, M. Leblanc, E. Antic-Fidancev, J.C. Krupa. *J. Alloys Compd.* **302**, 12 (2000).
- [38] A. Goryunova. Beitrag zur Kristallchemie und Kristallsynthese binärer Seltenerd borate vom Typ SEB₃O₆ und SEBO₃, Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln, 1-127 (2003).
- [39] L.L. Cao, Y.Y. Chen, C.J. Lin, Z.B. Shen, F.Y. Guo, J. Ye, J.Z. Chen. *Adv. Mater. Res.* **306–307**, 416 (2011).
- [40] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Синицын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 1458 (2006).

Редактор Т.Н. Василевская