

09,04

## Структурные и спектральные характеристики ортоборатов $\text{Pr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{VO}_3$

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

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

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 27 декабря 2021 г.

Принята к публикации 28 декабря 2021 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения и спектров люминесценции синтезированных при  $970^\circ\text{C}$  ортоборатов  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$  при  $0 \leq x \leq 0.99$ . Увеличение концентрации лютеция приводит к последовательному изменению структурного состояния ортоборатов. Вначале ортобораты являются однофазными и имеют структуру арагонита ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), затем становятся двухфазными и содержат фазы арагонита и ватерита ( $0.1 < x < 0.6$ ). При дальнейшем увеличении  $x$  соединения однофазные со структурой ватерита ( $0.6 < x \leq 0.8$ ), затем содержат фазы ватерита и кальцита ( $0.8 < x \leq 0.95$ ) и, наконец, становятся однофазными со структурой кальцита ( $0.95 < x \leq 0.99$ ). Установлено однозначное соответствие между структурной модификацией и ИК-спектрами этих соединений. Показано, что свечение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается в образцах, в которых концентрация европия превышает концентрацию празеодима.

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

DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52188.265

### 1. Введение

Спектральные характеристики ортоборатов, легированных оптически активными редкоземельными ионами ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ), зависят от структурного состояния образца [1–4], поэтому исследование способов направленного изменения их структуры представляет значительный интерес. В работе [5] показано, что твердый раствор  $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{VO}_3$ , состоящий из бората лютеция ( $\text{LuVO}_3$ ), имеющего две устойчивые структурные модификации ватерит и кальцит [6–8] и бората индия ( $\text{InVO}_3$ ), имеющего только одну структурную модификацию — кальцит [9–11], синтезированный при  $780^\circ\text{C}$  (температуре существования ватерита  $\text{LuVO}_3$ ) при  $x > 0.08$ – $0.1$  кристаллизуется в структуре кальцита. В то же время, твердые растворы  $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  и  $\text{Y}$ ), состоящие из бората лютеция и  $\text{REVO}_3$ , имеющих только одну структурную модификацию — ватерит [6–8], при  $x > 0.15$ – $0.2$ , синтезированные при  $T = 970$ – $1100^\circ\text{C}$  (температуре существования кальцитной фазы  $\text{LuVO}_3$ ), кристаллизуются в структуре ватерита [12–15].

Увеличение концентрации ионов  $\text{In}^{3+}$  в ортоборатах  $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ , синтезированных при  $780^\circ\text{C}$ , приводит к увеличению фазы кальцита: при  $0 \leq x < 0.03$  твердый раствор имеет структуру ватерита, при  $0.03 \leq x \leq 0.08$  наряду с ватеритом появляется фаза кальцита, а при  $x > 0.08$ – $0.1$  соединение имеет структуру кальцита. Наряду со структурными преобразованиями происходят изменения морфологии образцов. Микрокристаллы ватерита (при  $0 \leq x < 0.03$ ) имеют

размер  $\sim 0.3$ – $1 \mu\text{m}$ . При увеличении концентрации индия наряду с мелкими ( $0.3$ – $1 \mu\text{m}$ ) появляются более крупные микрокристаллы размером  $\sim 3 \mu\text{m}$ . Количество крупных микрокристаллов растет с увеличением доли фазы кальцита. В образцах  $\text{In}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ , имеющих структуру кальцита, наблюдаются хорошо ограненные микрокристаллы размером  $3$ – $5 \mu\text{m}$  [11].

Увеличение концентрации RE в синтезированных при  $970^\circ\text{C}$  ортоборатах  $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Y}$ ) приводит к последовательному изменению их структуры: при  $0 \leq x \leq 0.05$ – $0.1$  твердый раствор ортоборатов является однофазным и имеет структуру кальцита (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ); при  $0.05$ – $0.1 < x \leq 0.1$ – $0.25$  наряду со структурой кальцита появляется фаза ватерита (пр. гр.  $C2/c$ ), а при  $x > 0.1$ – $0.25$  твердый раствор является однофазным со структурой ватерита (пр. гр.  $C2/c$ ) [12–15]. Одновременно со структурой изменяется и морфология микрокристаллов ортоборатов. Микрокристаллы кальцитной модификации имеют размер  $15$ – $20 \mu\text{m}$ . В интервале концентраций RE  $0.05$ – $0.1 < x \leq 0.1$ – $0.25$ , в котором образцы являются двухфазными, наряду с крупными, появляются мелкие микрокристаллы ( $1$ – $2 \mu\text{m}$ ), количество которых растет при увеличении  $x$ . При  $x > 0.1$ – $0.25$  наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером  $1$ – $2 \mu\text{m}$ , имеющие структуру ватерита.

В работах [11–15] исследовались твердые растворы бората лютеция, имеющего две структурные модификации (ватерит и кальцит) и боратов, имеющих только одну из модификаций бората лютеция: либо кальцит ( $\text{InVO}_3$ ), либо ватерит ( $\text{REVO}_3$ ,  $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ ). В работе [16] проведено изучение структурного

состояния синтезированного при  $970^\circ\text{C}$  твердого раствора  $LuVO_3$  и ортобората лантана ( $LaVO_3$ ), структура которого не является ни кальцитом, ни ватеритом. Соединение  $LaVO_3$  имеет два фазовых состояния: низкотемпературную орторомбическую фазу арагонит (пр. гр.  $Pnma$ ) и высокотемпературную моноклинную фазу (пр. гр.  $P2_1/m$ ), в которую  $LaVO_3$  переходит при температуре  $1488^\circ\text{C}$  [6,17]. Ионы  $La^{3+}$  в структуре арагонита окружены девятью ионами кислорода, а ионы бора имеют тригональную координацию по кислороду [18–25]. Следует отметить, что в структуре кальцита, например в  $LuVO_3$ , ионы  $Lu^{3+}$  окружены шестью ионами кислорода, а атомы бора имеют такую же, как в арагоните, тригональную координацию по кислороду —  $(VO_3)^{3-}$  [26]. 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  $(B_3O_9)^{9-}$  в виде трехмерного кольца [27,28].

Можно было бы ожидать, что в результате синтеза при  $T = 970^\circ\text{C}$  твердого раствора ортобората  $LaVO_3$ , имеющего при этой температуре структуру арагонита, и  $LuVO_3$ , имеющего при  $T = 970^\circ\text{C}$  структуру кальцита, соединение  $La_{1-x}Lu_xVO_3$ , при увеличении концентрации  $Lu^{3+}(x)$  будет иметь вначале структуру арагонита, затем, наряду со структурой арагонита появится фаза кальцита и при дальнейшем увеличении  $x$  соединение будет иметь структуру кальцита. Однако, как показано в работе [16], наблюдается другая последовательность чередования структурных состояний в соединении  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$  при увеличении  $x$ . При  $0 \leq x \leq 0.1$  соединения являются однофазными и имеют структуру арагонита. При  $0.15 \leq x \leq 0.8$  образцы  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$  являются двухфазными, они содержат фазы арагонита и ватерита. При  $0.8 < x < 0.88$  ортобораты имеют структуру ватерита (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). При  $0.88 < x < 0.93$  образцы  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$  являются двухфазными, они содержат фазы ватерита и кальцита. Наконец, при  $0.93 \leq x \leq 0.98$  ортобораты являются однофазными и имеют структуру кальцита (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). Таким образом, при увеличении концентрации  $Lu^{3+}$  в синтезированных при  $970^\circ\text{C}$  соединениях  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$  наряду с фазой арагонита образуется вначале фаза ватерита, несмотря на то, что синтезированный при  $T = 970^\circ\text{C}$  ортоборат  $LuVO_3$  имеет структуру кальцита. Только лишь при  $x > 0.88$  наряду со структурой ватерита появляется фаза кальцита, устойчивая при этой температуре. Следует отметить что 2 at.%  $Eu^{3+}$  в соединениях  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ , использовались в качестве оптически активной и структурно чувствительной метки и не оказывали заметного влияния на структуру образца.

При увеличении концентрации  $Lu^{3+}(x)$  образование фазы ватерита в образцах  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ , исходно имеющих структуру арагонита, происходит, как и в образцах  $Lu_{1-x}RE_xVO_3$  ( $RE = Eu, Gd, Tb, Dy$  и  $Y$ ), вначале в объеме образцов, а затем ватеритная структура образуется во всем образце. В то же время образованные фазы кальцита при  $0.88 < x < 0.93$  в ортоборатах

$La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ , которые имеют структуру ватерита, происходит вначале в приповерхностных областях образца, а затем структура кальцита образуется во всем образце, как и в образцах  $Lu_{0.98-x}In_xEu_{0.02}VO_3$ .

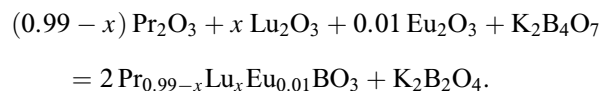
Представляется важным установление того, насколько общей является перестройка структуры, наблюдаемая в образцах  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$  при увеличении концентрации ионов  $Lu^{3+}$ . Как известно, наряду с  $LaVO_3$  ортобораты  $Pr$  и  $Nd$ , синтезированные при  $T = 970^\circ\text{C}$  имеют также структуру арагонита [6,29–31]. Выяснению изменений структуры, морфологии, спектров ИК-поглощения твердых растворов  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  при  $0 \leq x \leq 0.99$  посвящена настоящая работа.

Ортоборат празеодима  $PrVO_3$  также, как и ортоборат лантана  $LaVO_3$ , имеет два фазовых состояния: низкотемпературную орторомбическую фазу арагонит ( $\lambda$ - $PrVO_3$ ) (пр. гр.  $Pnma$ ), и высокотемпературную триклинную фазу  $\nu$ - $PrVO_3$  (пр. гр.  $P-1$ ), в которую  $PrVO_3$  переходит при температуре  $1500^\circ\text{C}$  [6,29–31]. В структуре арагонита ( $\lambda$ - $PrVO_3$ ) ионы  $Pr^{3+}$ , как и ионы  $La^{3+}$  в  $LaVO_3$ , окружены девятью ионами кислорода, а ионы бора имеют тригональную координацию по кислороду  $(VO_3)^{3-}$  [29–31].

## 2. Методики эксперимента

### 2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортоборатов состава  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  получали взаимодействием оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората калия по реакции:



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

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

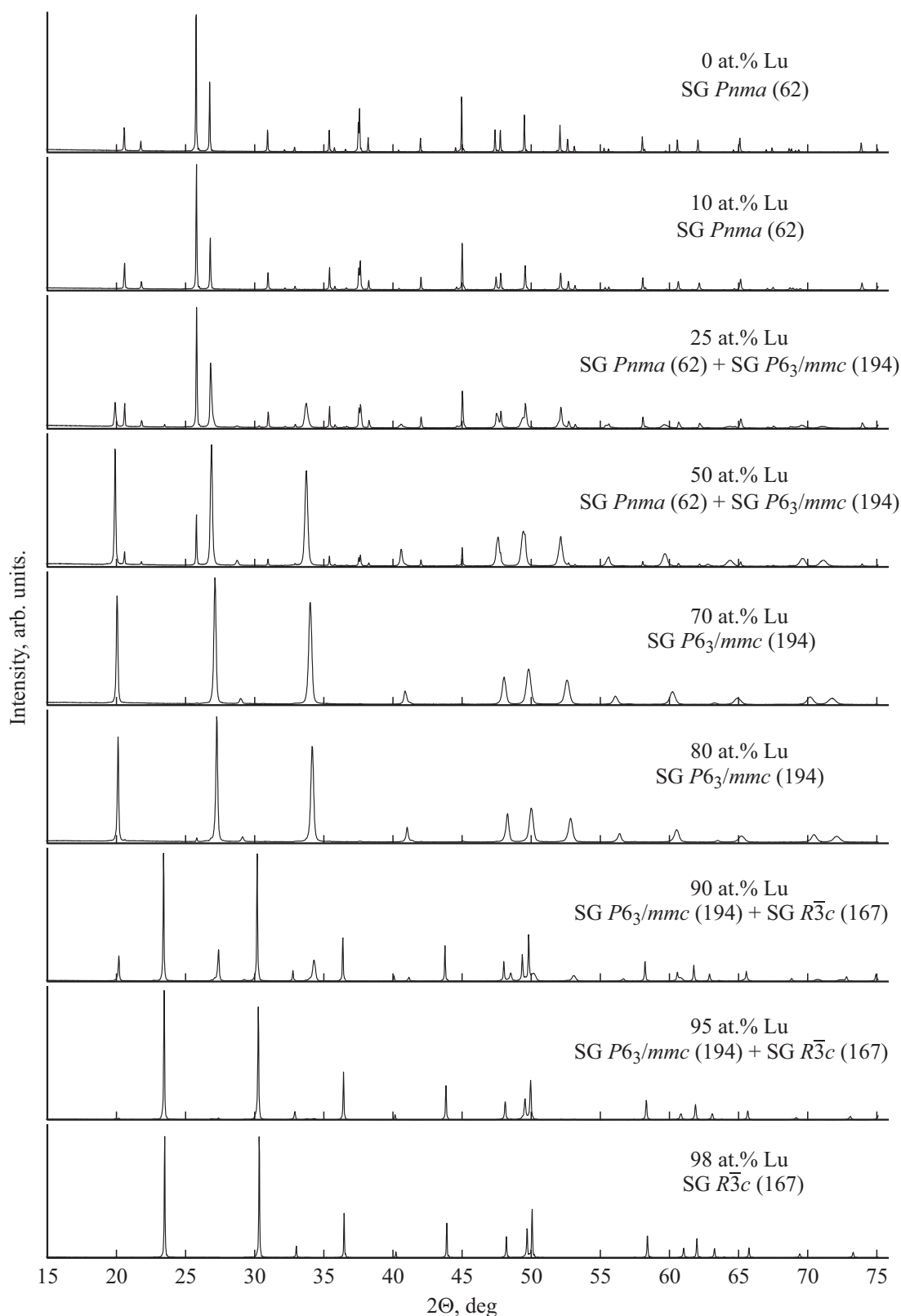


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.99$ ).

отжигу при  $T = 970^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Продукт отжига обрабатывали водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 wt.% в течение 0.2 h при непрерыв-

ном перемешивании на магнитной мешалке. Выделение поликристаллов ортоборатов проводили фильтрованием полученной водной суспензии с последующей про-

Таблица 1. Содержание фаз арагонита (А), ватерита (В) и кальцита (К) в образцах  $Pr_{1-x-y-z}Lu_xEu_yTb_zBO_3$ 

Концентрация RE, at.%				А, %	$V_A,$ $\text{Å}^3$	В, %	$V_B,$ $\text{Å}^3$	К, %	$V_K,$ $\text{Å}^3$
Pr	Lu	Eu	Tb						
99	0	1	0	100	118.6	0	—	0	—
89	10	1	0	100	118.4	0	—	0	—
74	25	1	0	67	118.2	33	112.1	0	—
49	50	1	0	19	118.2	81	111.9	0	—
29	70	1	0	0	—	100	109.8	0	—
19	80	1	0	0	—	100	108.1	0	—
9	90	1	0	0	—	31	106.4	69	114.6
4	95	1	0	0	—	2	—	98	114.0
1	98	1	0	0	—	0	—	100	113.2
0	99	1	0	0	—	0	—	100	113.1
1	97	2	0	0	—	0	—	100	113.3
1	96	3	0	0	—	0	—	100	113.5
2	96	0	2	0	—	0	—	100	113.5
2	94	0	4	0	—	0	—	100	113.6

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

мывкой водой, спиртом и сушкой продукта на фильтре. Полученные порошки поликристаллов ортоборатов окончательно сушились на воздухе при  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение 0.5 h.

## 2.2. Методы исследований

Рентгендифракционные 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 образцов измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне  $400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$  с разрешением  $2 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $1.3 \text{ nm/mm}$ ). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности  $200\text{--}800 \text{ nm}$ ) и усилительной системой. Монохроматор МДР-4 использовался для изучения спектров возбуждения люминесценции образцов, монохроматор МДР-6 применялся для изучения спектров люминесценции.

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

## 3. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошковых образцов ортоборатов  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$  представлены на рис. 1. Фазовый состав исследуемых соединений и объемы элементарных ячеек приведены в табл. 1.

Ортобораты  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$  при  $0 \leq x \leq 0.1$  являются однофазными и имеют структуру арагонита ( $\text{PrBO}_3$ , PDF 01-079-8645) —  $Pnma$  (пр. гр. № 62),  $Z = 4$ . В интервале  $0.1 < x < 0.6$  образцы двухфазные — наряду с арагонитом в них содержится фаза ватерита (PDF 74-1938) —  $P6_3/mmc$  (пр. гр. № 194),  $Z = 2$ . В интервале  $0.6 < x \leq 0.8$  образцы имеют структуру ватерита. При  $x > 0.8$  наряду с ватеритом появляется фаза кальцита, пр. гр. ( $R\bar{3}c$ ) № 167 (PDF 72-1053),  $Z = 6$ , количество которой увеличивается с ростом концентрации  $\text{Lu}^{3+}$ . В интервале концентраций  $0.8 < x \leq 0.95$  образцы являются двухфазными и содержат фазы ватерита и кальцита. При  $x > 0.95$  образцы однофазные со структурой кальцита.

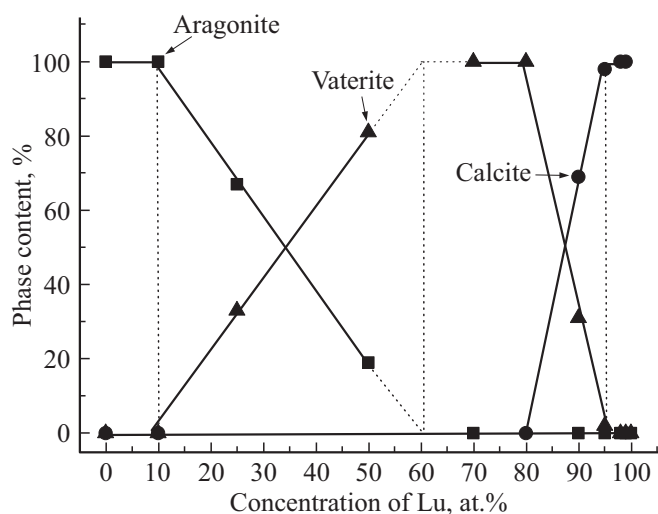
В интервале  $0 \leq x \leq 0.1$  в однофазных образцах со структурой арагонита происходит монотонное уменьшение объема элементарной ячейки с ростом концентрации ионов  $\text{Lu}^{3+}$ . Это свидетельствует о замещении ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , имеющих ионный радиус  $1.052 \text{ \AA}$ , ионами  $\text{Lu}^{3+}$ , которые имеют значительно меньший ионный радиус ( $0.867 \text{ \AA}$ ) [32]. Максимально возможное растворение ионов  $\text{Lu}^{3+}$  в фазе арагонита  $Pr_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$  составляет  $\sim 10 \text{ ат.}\%$  (рис. 2). Состав образующегося твердого раствора  $\sim Pr_{0.89}Lu_{0.10}Eu_{0.01}BO_3$ . В ходе дальнейшего легирования дополнительный лютеций уже не входит в структуру арагонита, а расходуется на рост количества фазы ватерита.

В двухфазной области арагонит–ватерит, при  $0.1 < x < 0.6$ , объемы элементарных ячеек фаз арагонита и ватерита остаются практически постоянными (рис. 3). Примерный состав фазы

**Таблица 2.** Области концентраций Pr и La, в которых существуют определенные структурные состояния ортоборатов  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$  и  $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$

Соединение	Значения $x$ , при которых существуют указанные структуры				
	Арагонит ( $Pnma$ )	Арагонит + Ватерит	Ватерит ( $P6_3/mmc$ )	Ватерит + Кальцит	Кальцит ( $R\bar{3}c$ )
$\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$	$0 \leq x \leq 0.1$	$0.1 < x < 0.6$	$0.6 < x \leq 0.8$	$0.8 < x \leq 0.95$	$0.95 < x \leq 0.99$
$^1\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$	$0 \leq x < 0.15$	$0.15 \leq x \leq 0.8$	$0.8 < x < 0.88$	$0.88 \leq x < 0.93$	$0.93 \leq x \leq 0.98$

Примечание. <sup>1</sup> — Данные работы [16].



**Рис. 2.** Фазовый состав синтезированных образцов  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$  в зависимости от концентрации Lu в шихте: квадрат — арагонит, треугольник — ватерит, круг — кальцит.

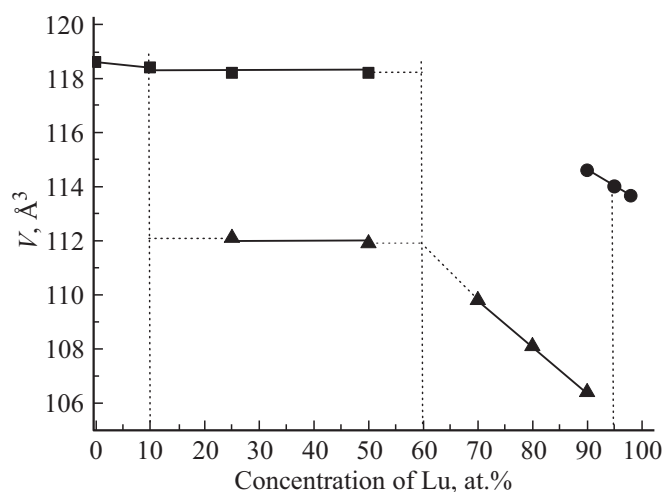
ватерита, оцененный по границе изменения объема элементарной ячейки ватерита —  $\text{Pr}_{0.4}\text{Lu}_{0.59}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ . Как видно из рис. 2, в интервале концентраций  $0.1 < x < 0.6$  изменяется соотношение между фазами арагонита и ватерита. В интервале концентраций  $0.95 < x \leq 0.99$  наблюдается только кальцитная фаза, объем элементарной ячейки которой уменьшается с ростом  $x$ . Следовательно, при легировании  $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$  ионами  $\text{Pr}^{3+}$  в диапазоне концентраций 0–4 at.% происходит увеличение объема элементарной ячейки кальцита, что свидетельствует о растворении празеодима в ортоборате лютеция, имеющего структуру кальцита. Максимально возможное растворение ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в фазе кальцита составляет ~4–5 at.% (согласно границе изменения объема элементарной ячейки). Состав образующегося твердого раствора ~  $\text{Pr}_{0.05}\text{Lu}_{0.94}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ .

При дальнейшем увеличении концентрации празеодима в  $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , в интервале концентраций  $0.95 \geq x \geq 0.9$ , наряду с фазой кальцита появляется фаза ватерита, объем ячейки которой растет с увеличением содержания празеодима в шихте (т.е. растет с уменьшением содержания лютеция), изменяется и соотношение

между количеством фаз ватерита и кальцита (таблица, рис. 2, 3).

В интервале концентраций  $0.6 < x \leq 0.8$  образцы однофазные со структурой ватерита, все добавочное количество празеодима растворяется в ватерите и приводит к увеличению объема элементарной ячейки. При концентрации  $\text{Pr}^{3+} \sim 39$  at.% (60 at.%  $\text{Lu}^{3+}$ ) достигается предел растворимости  $\text{Pr}^{3+}$  в ватеритной фазе. Дальнейший рост концентрации празеодима не приводит к изменению объема элементарной ячейки ватерита, а расходуется на увеличение количества фазы арагонита в двухфазной области при  $0.1 < x < 0.6$ .

Таким образом, на основании рентгеноструктурных исследований можно сделать следующие выводы. В ортоборатах  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , как и в соединениях  $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$  [16], можно выделить пять областей концентраций  $\text{Lu}^{3+}$ , в которых существуют определенные структурные состояния. С ростом концентрации лютеция происходит последовательная смена трех типов кристаллических фаз: арагонита, ватерита и кальцита (табл. 2). Схематически этот процесс можно представить следующим образом: арагонит (при  $0 \leq x \leq 0.1$ ) → арагонит + ватерит ( $0.1 < x < 0.6$ ) → ватерит ( $0.6 < x \leq 0.8$ ) → ватерит + кальцит ( $0.8 < x \leq 0.95$ ) → кальцит ( $0.95 < x \leq 0.99$ ).



**Рис. 3.** Объемы элементарных ячеек структурных модификаций  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , приведенные к  $Z = 2$ : квадрат — арагонит, треугольник — ватерит, круг — кальцит.

Максимально возможное растворение ионов  $Lu^{3+}$  в фазе арагонита  $Pr_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$  составляет  $\sim 10$  ат.%. Примерный состав фазы ватерита, согласно границе изменения объема элементарной ячейки ватерита, —  $Pr_{0.40}Lu_{0.59}Eu_{0.01}VO_3$ . Максимально возможное растворение ионов  $Pr^{3+}$  в фазе кальцита составляет  $\sim 5$  ат.%. Низкое значение величины предельной растворимости  $Pr^{3+}$  в кальцитной фазе состава  $Lu_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$  обусловлено, по-видимому, большим различием величин ионных радиусов  $Pr^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ .

Важно отметить, что интервал концентраций  $Lu^{3+}$ , в котором существует фаза ватерита в ортоборатах  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  ( $0.6 < x \leq 0.8$ ), намного больше, чем в  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$  ( $0.8 < x < 0.88$ ) (табл. 2).

#### 4. Морфология образцов

Образцы  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  при  $0 \leq x \leq 0.1$ , имеющие согласно данным рентгенофазового анализа структуру арагонита (табл. 1), содержат микрокристаллы размером  $\sim 2-8 \mu m$  (рис. 4, *a*). При увеличении концентрации  $Lu^{3+}$  ( $0.25 \leq x \leq 0.7$ ) в образцах наблюдаются мелкие ( $0.5-1 \mu m$ ) и более крупные микрокристаллы ( $3-5 \mu m$ ). Согласно данным рентгенофазового анализа увеличение концентрации ионов  $Lu^{3+}$  приводит к уменьшению количества арагонита и увеличению доли ватерита (табл. 1). С ростом количества фазы ватерита увеличивается количество мелких кристаллов ( $0.5-1 \mu m$ ) (рис. 4, *b, c*). Образцы  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  при  $x = 0.7$  и  $0.8$ , содержащие 100% ватерита (табл. 1), состоят из микрокристаллов размером  $0.5-3 \mu m$  (рис. 4, *c*). При дальнейшем увеличении концентрации  $Lu^{3+}$  (при  $0.8 < x < 0.95$ ) количество мелких микрокристаллов ( $0.5-1 \mu m$ ) уменьшается, а более крупных ( $\sim 2-4 \mu m$ ) — увеличивается (рис. 4, *d*). В этом диапазоне концентраций ионов  $Lu^{3+}$  наблюдается уменьшение количества фазы ватерита и увеличение доли фазы кальцита (табл. 1). В образцах  $Pr_{0.04}Lu_{0.95}Eu_{0.01}VO_3$ , содержащих 98% кальцита наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером  $\sim 2-4 \mu m$  (рис. 4, *e*). Ортобораты  $Lu_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$ , которые имеют структуру кальцита, состоят из микрокристаллов размером  $3-10 \mu m$  (рис. 4, *f*).

Таким образом, добавление в  $Lu_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$  небольшого количества ионов  $Pr^{3+}$  ( $\sim 5$  ат.%), также как  $La^{3+}$  [16], приводит к заметному изменению размеров микрокристаллов, но не изменяет структуру образца (табл. 1).

В ортоборатах  $LuVO_3$ , содержащих 1 ат.% Pr, 2 и 3 ат.% Eu, которые имеют структуру кальцита (табл. 1), наблюдаются микрокристаллы размером  $3-10 \mu m$  (рис. 4, *g*). Такие же микрокристаллы наблюдаются в образцах  $LuVO_3$ , содержащих 2 ат.% Pr, 2 и 4 ат.% Tb, которые также имеют структуру кальцита (табл. 1) (рис. 4, *h*).

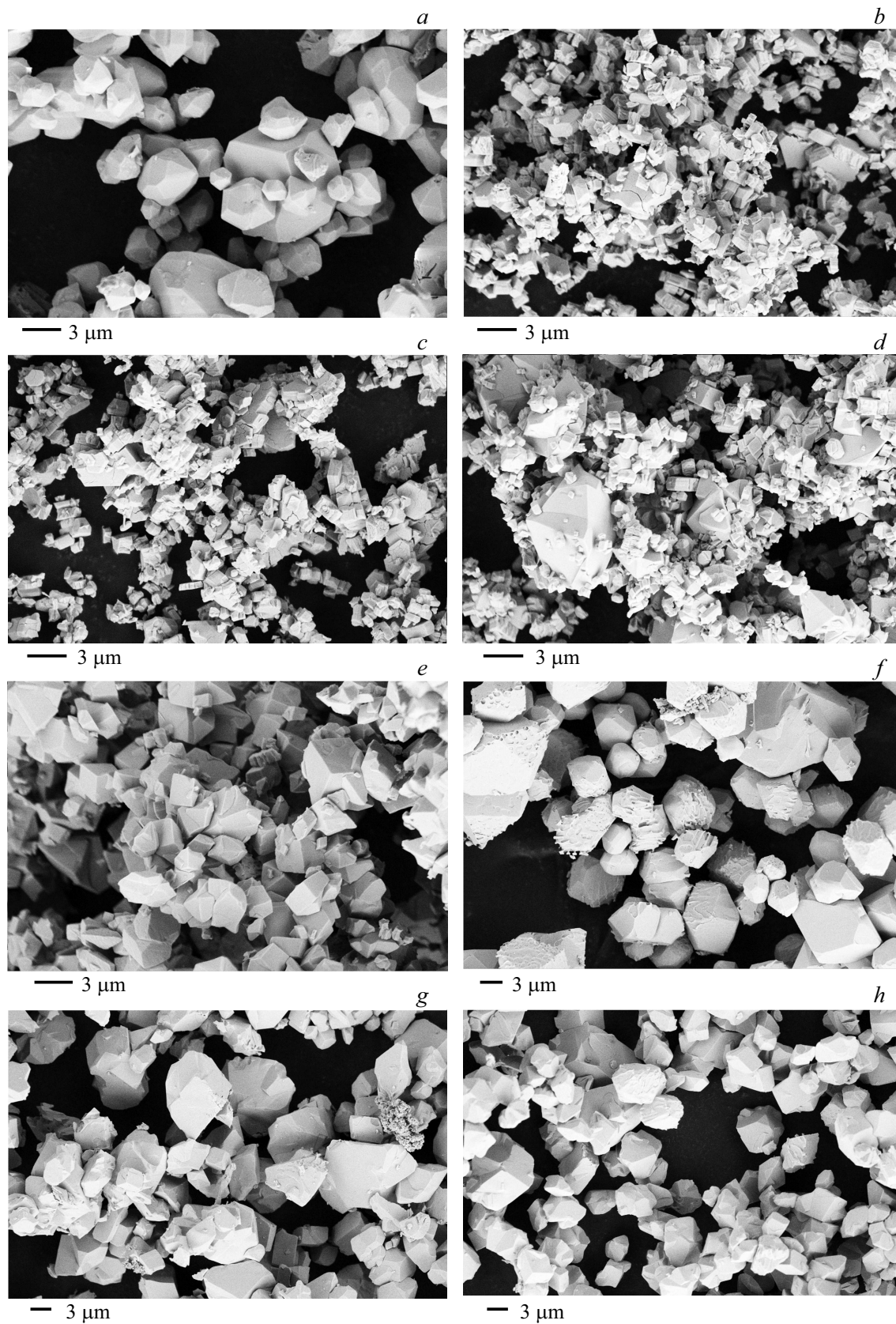
На основании исследования морфологии  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  при  $0 \leq x \leq 0.99$  можно сделать

следующие выводы. При использованном в настоящей работе способе синтеза образцы, имеющие структуру арагонита, состоят из микрокристаллов размером  $\sim 2-8 \mu m$  (рис. 4, *a*). Ортобораты  $Pr_{0.29}Lu_{0.7}Eu_{0.01}VO_3$  и  $Pr_{0.19}Lu_{0.8}Eu_{0.01}VO_3$  (100% ватерита), состоят из микрокристаллов размером  $\sim 0.5-3 \mu m$  (рис. 4, *c*). Следует отметить, что полученные таким же методом и имеющие структуру ватерита соединения  $Lu_{1-x}RE_xVO_3$  ( $RE = Eu, Gd, Tb$ ) состоят из микрокристаллов размером ( $\sim 1-2 \mu m$ ) [23,24]. Соединения  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  ( $0.95 \leq x \leq 0.99$ ), имеющие структуру кальцита, состоят из микрокристаллов, размеры которых при  $x = 0.95$  и  $0.99$  равны  $\sim 2-4$  и  $\sim 3-10 \mu m$  соответственно (рис. 4, *e, f*).

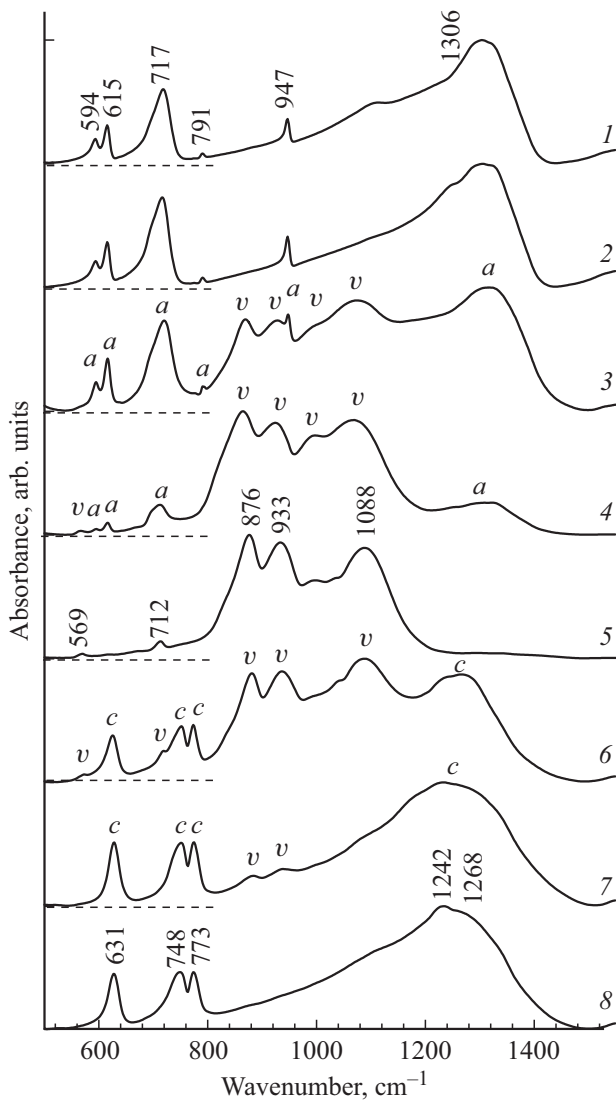
#### 5. Результаты ИК-спектроскопии

Как известно, бораты редкоземельных элементов с общей формулой  $REBO_3$  ( $RE = La-Lu$ ) характеризуются структурами со сложными анионами, образованными плоскими тригональными группами  $BO_3$  или тетраэдрами  $BO_4$ , или  $BO_3$  и  $BO_4$  группами одновременно [26]. В ряду ортоборатов соединение  $PrVO_3$  относится к структурному типу арагонита, в кристаллической решетке которого анионы  $(BO_3)^{3-}$  представляют собой плоские тригональные группы. На рис. 5 приведены спектры ИК-поглощения соединений  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  при  $0 \leq x \leq 0.98$  в частотном диапазоне колебаний В—О-связей. В спектре образца состава  $Pr_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$  (рис. 5, спектр 1) наблюдаются полосы поглощения  $594, 615, 717, 791, 947$  и  $1306 \text{ cm}^{-1}$ . Спектр поглощения  $Pr_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$  (рис. 5, спектр 1) подобен спектру  $PrVO_3$  со структурой арагонита, приведенному в работах [30,33]. Анализ колебаний планарных ионов  $(BO_3)^{3-}$ , выполненный в [26], позволяет отнести полосы поглощения  $594, 615$  и дублет  $717, 791 \text{ cm}^{-1}$  к деформационным колебаниям  $\nu_4$  и  $\nu_2$ , соответственно, а полосы поглощения  $947$  и  $1306 \text{ cm}^{-1}$  — к валентным колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_3$  связей В—О соответственно.

ИК-спектры образцов  $Pr_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$  и  $Pr_{0.89}Lu_{0.1}Eu_{0.01}VO_3$  (рис. 5, спектры 1 и 2) совпадают. По данным рентгенофазового анализа оба образца имеют структуру арагонита (табл. 1). С увеличением концентрации Lu в спектрах образцов  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  при  $0.25 \leq x \leq 0.8$  наряду с фазой арагонита появляются дополнительные полосы „ $\nu$ “ (рис. 5, спектры 3, 4). Их интенсивность возрастает с увеличением концентрации Lu, а интенсивность полос фазы арагонита „ $\alpha$ “ уменьшается. В спектре поглощения образца  $Pr_{0.19}Lu_{0.8}Eu_{0.01}VO_3$  (рис. 5, спектр 5) наблюдается группа интенсивных полос поглощения в диапазоне  $800-1200 \text{ cm}^{-1}$  с максимумами при  $876, 933, \text{ и } 1088 \text{ cm}^{-1}$ , а также слабые полосы поглощения  $569$  и  $712 \text{ cm}^{-1}$ . Присутствия линий фазы арагонита в спектре не наблюдается, спектр подобен спектру образца  $La_{0.1}Lu_{0.88}Eu_{0.02}VO_3$  со структурой ватерита [16]. Колебательный спектр



**Рис. 4.** Морфология образцов  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ : *a* —  $\text{Pr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , *b* —  $\text{Pr}_{0.49}\text{Lu}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , *c* —  $\text{Pr}_{0.29}\text{Lu}_{0.7}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , *d* —  $\text{Pr}_{0.09}\text{Lu}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , *e* —  $\text{Pr}_{0.04}\text{Lu}_{0.95}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , *f* —  $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ , *g* —  $\text{Pr}_{0.01}\text{Lu}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ , *h* —  $\text{Pr}_{0.02}\text{Lu}_{0.96}\text{Tb}_{0.02}\text{BO}_3$ .



**Рис. 5.** ИК-спектры ортоборатов  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$ : 1 —  $Pr_{0.99}Eu_{0.01}BO_3$ , 2 —  $Pr_{0.89}Lu_{0.1}Eu_{0.01}BO_3$ , 3 —  $Pr_{0.74}Lu_{0.25}Eu_{0.01}BO_3$ , 4 —  $Pr_{0.49}Lu_{0.5}Eu_{0.01}BO_3$ , 5 —  $Pr_{0.19}Lu_{0.8}Eu_{0.01}BO_3$ , 6 —  $Pr_{0.09}Lu_{0.9}Eu_{0.01}BO_3$ , 7 —  $Pr_{0.04}Lu_{0.95}Eu_{0.01}BO_3$ , 8 —  $Pr_{0.01}Lu_{0.98}Eu_{0.01}BO_3$ . Для спектров 1–7 нулевые значения осей ординат показаны штриховой линией.

боратов в структуре ватерита заметно отличается от их спектров в структуре арагонита и кальцита. Это обусловлено тетрагональной координацией атомов бора с образованием аниона  $(B_3O_9)^{9-}$  в виде трехмерного кольца в этой структуре. Полоса поглощения валентных колебаний В–О-связей в структуре ватерита находится в диапазоне  $800–1200\text{ cm}^{-1}$ , в то время как в структурах арагонита и кальцита, в которых тригональное окружение атомов бора, — в диапазоне  $1200–1400\text{ cm}^{-1}$  [26,33,34]. Согласно данным рентгенофазового анализа образец  $Pr_{0.19}Lu_{0.8}Eu_{0.01}BO_3$  является однофазным и имеет структуру ватерита (табл. 1).

При дальнейшем увеличении концентрации  $Lu^{3+}$  ( $0.8 < x \leq 0.98$ ) в ИК-спектрах соединений  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$  кроме полос поглощения фазы ватерита „v“ появляются дополнительные полосы „с“ (рис. 5, спектры 6–8). В спектре образца  $Pr_{0.01}Lu_{0.98}Eu_{0.01}BO_3$  наблюдаются только полосы поглощения  $631, 748, 773$  и  $1242\text{ cm}^{-1}$  с плечом  $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$  (рис. 5, спектр 8), соответствующие спектру структуры кальцита [13,26]. Полосы поглощения  $631, 748, 773\text{ cm}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями, а полоса с максимумом  $1242\text{ cm}^{-1}$  — валентными колебаниями связей В–О.

Таким образом, исследование ИК-спектров показало, что увеличение концентрации  $Lu^{3+}$  в системе  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.98$ ) приводит к изменению ИК-спектров образцов в соответствии с последовательностью изменения их фазового состава (табл. 1 и 2): арагонит → арагонит + ватерит → ватерит → ватерит + кальцит → кальцит.

## 6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции

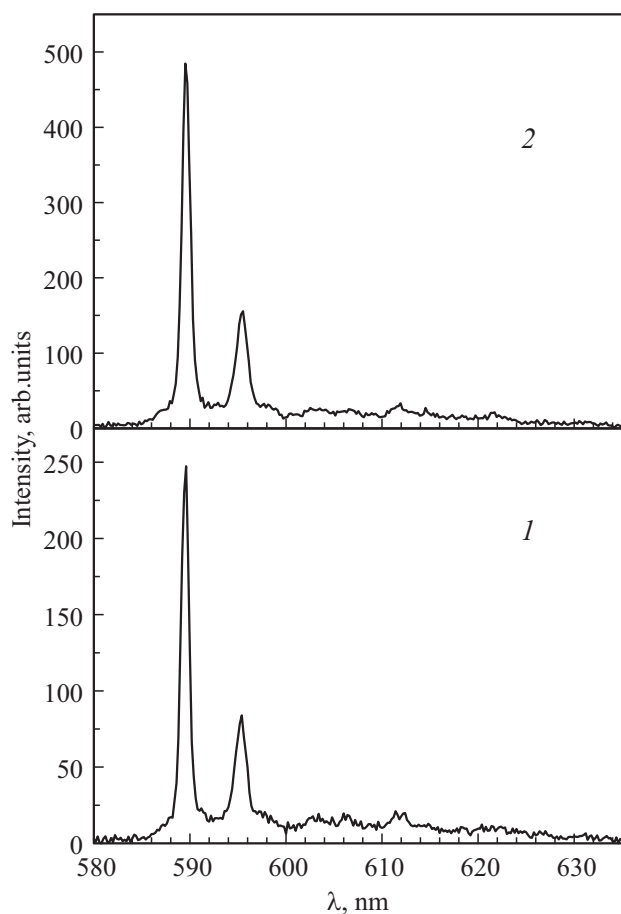
В ортоборатах  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}BO_3$  при  $0 \leq x \leq 0.98$  в исследованном нами диапазоне длин волн  $350–800\text{ nm}$  свечение не наблюдается. Одна из возможных причин отсутствия свечения в этих соединениях связана с тем, что в боратах, содержащих празеодим и европий, происходит перенос заряда от  $Pr^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  по следующей схеме:  $Pr^{3+} + Eu^{3+} \rightarrow Pr^{4+} + Eu^{2+}$ . Такой процесс возможен, так как празеодим может иметь валентность 3+ и 4+, в то время как европий может иметь валентность 2+ и 3+ [32]. Перенос заряда от ионов  $Ce^{3+}$  к ионам  $Eu^{3+}$  (metal–metal charge transfer (ММСТ)) по схеме  $Ce^{3+} + Eu^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + Eu^{2+}$  наблюдался ранее в пионерских работах [35,36] в целом ряде соединений, в том числе и боратах, легированных церием и европием. Перенос заряда от одного активатора к другому приводит к гашению люминесценции участвующих в этом процессе активаторов.

При реализации стехиометрии процесса переноса заряда от празеодима к европию количество ионов  $Eu^{3+}$ , свечение которых погашено, должно быть равно количеству ионов  $Pr^{3+}$ . Поэтому, если концентрация ионов европия в образце будет превосходить концентрацию ионов празеодима, то должно наблюдаться свечение избыточного количества  $Eu^{3+}$ . Для проверки этого предположения были синтезированы образцы  $LuBO_3$ , легированные 1 at.% Pr и 1 at.% Eu, 1 at.% Pr и 2 at.% Eu, а также 1 at.% Pr и 3 at.% Eu. Согласно данным рентгенофазового анализа все три образца имеют структуру кальцита (табл. 1). В соответствии с высказанным выше предположением, в образцах  $Pr_{0.01}Lu_{0.98}Eu_{0.01}BO_3$  свечение не наблюдается, однако свечение ионов  $Eu^{3+}$  наблюдается в ортоборатах  $Pr_{0.01}Lu_{0.97}Eu_{0.02}BO_3$  и  $Pr_{0.01}Lu_{0.96}Eu_{0.03}BO_3$ , спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции которых представлены на рис. 6, спектры 1,2

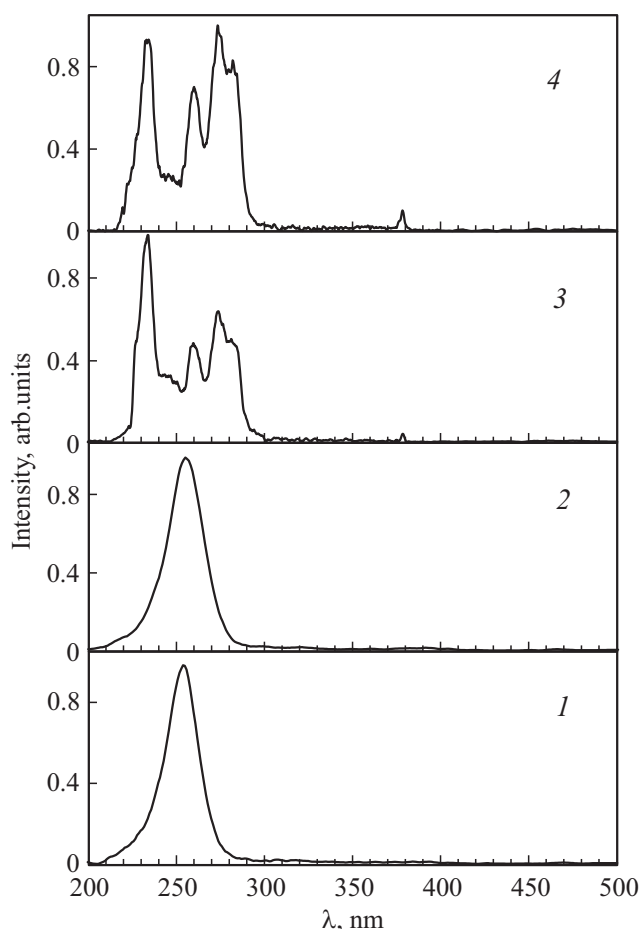


и рис. 7, спектры 1, 2. В спектрах люминесценции этих образцов наибольшую интенсивность имеют полосы с  $\lambda_{\max} = 589.8$  и  $595.7$  nm (электронный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), характерные для кальцитной модификации  $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$  [1,37,38]. В спектрах возбуждения наиболее интенсивной полосы люминесценции ( $589.8$  nm) в ультрафиолетовой области наблюдается широкая полоса с максимумом при  $\lambda_{\text{ex}} = 254$  nm, соответствующая полосе с переносом заряда (ППЗ) [1,3,39]. Полоса с  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm (электронный переход  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ), соответствующая резонансному возбуждению ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , более чем в  $\sim 40$  раз меньше ППЗ (рис. 7, спектры 1, 2), что характерно для кальцитной модификации  $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$  [1,3,13,14].

Следует отметить, что в образцах  $\text{Pr}_{0.01}\text{Lu}_{0.96}\text{Eu}_{0.03}\text{VO}_3$  (обр. 2) количество избыточных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  относительно ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в 2 раза выше, чем в образцах  $\text{Pr}_{0.01}\text{Lu}_{0.97}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$  (обр. 1). Поэтому, если в этих соединениях осуществляется перенос заряда от  $\text{Pr}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ , то интенсивность свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в обр. 2 должна быть в 2 раза больше чем в обр. 1. Эксперимент подтверждает это предположение. Отношения интенсивностей наиболее интенсивных полос с  $\lambda_{\max} = 589.8$  и  $595.7$  nm в спектрах обр. 2 и 1



**Рис. 6.** Спектры люминесценции ортоборатов  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_y\text{VO}_3$ . 1 —  $x = 0.97$ ,  $y = 0.02$ ; 2 —  $x = 0.96$ ,  $y = 0.03$ .

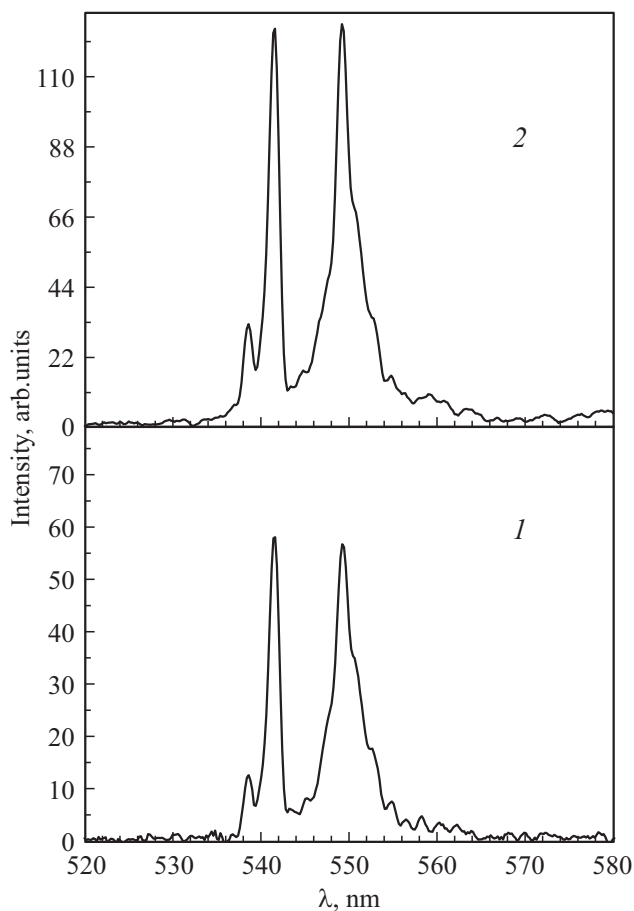


**Рис. 7.** Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов  $\text{Pr}_{1-x-y-z}\text{Lu}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z\text{VO}_3$ . 1 —  $x = 0.97$ ,  $y = 0.02$ ,  $z = 0$ ; 2 —  $x = 0.96$ ,  $y = 0.03$ ,  $z = 0$ ; 3 —  $x = 0.96$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0.02$ ; 4 —  $x = 0.94$ ,  $y = 0$ ,  $z = 0.04$ .

равно  $\sim 2$  и  $\sim 1.9$  соответственно (рис. 6, спектры 1 и 2). Это является дополнительным подтверждением высказанного выше предположения о том, что перенос заряда от ионов  $\text{Pr}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  (ММСТ) действительно происходит. При осуществлении процесса ММСТ свечение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  может наблюдаться только в образцах, в которых концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$  больше концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Этим обстоятельством объясняется отсутствие свечения в ортоборатах  $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$  при  $0 \leq x \leq 0.98$ .

Представляет интерес исследование спектральных характеристик ортоборатов  $\text{Pr}_{1-z}\text{Lu}_x\text{Tb}_z\text{VO}_3$ , в которых оптически активными являются ионы  $\text{Tb}^{3+}$ . Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции наиболее интенсивных полос свечения ортоборатов  $\text{Pr}_{0.02}\text{Lu}_{0.96}\text{Tb}_{0.02}\text{VO}_3$  (обр. 3) и  $\text{Pr}_{0.02}\text{Lu}_{0.94}\text{Tb}_{0.04}\text{VO}_3$  (обр. 4), имеющих, согласно данным рентгенофазового анализа, структуру кальцита (табл. 1), представлены на рис. 7 и рис. 8 соответственно.

В спектре возбуждения люминесценции образцов 3 и 4 наблюдаются четыре полосы в коротковолновой области спектра с  $\lambda_{\text{ex}} \sim 235$ , 260, 274 и 283 nm



**Рис. 8.** Спектры люминесценции ортоборатов  $Pr_{0.99-x-z}Lu_xTb_zVO_3$ . 1 —  $x = 0.96$ ,  $z = 0.02$ ; 2 —  $x = 0.94$ ,  $z = 0.04$ .

(переход  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ ) и узкая резонансная полоса с  $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$  ( ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ ) (рис. 8, спектр 1). Такой спектр характерен для свечения тербия в кальцитной модификации  $LuVO_3(Tb)$  [1,4,13]. В спектре люминесценции образцов  $Pr_{0.02}Lu_{0.96}Tb_{0.02}VO_3$  и  $Pr_{0.02}Lu_{0.94}Tb_{0.04}VO_3$  наибольшую интенсивность имеют, характерные для кальцитной модификации  $LuVO_3(Tb)$ , полосы свечения с  $\lambda_{max} = 541.8$  и  $549.5 \text{ nm}$  ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), амплитуды которых сравнимы (рис. 8, спектры 1, 2) [1,4,13]. Интенсивность свечения обр. 3 и 4 пропорциональна концентрации ионов Tb в этих образцах: в обр. 4 она в  $\sim 2$  раза выше, чем в обр. 3. Можно было бы ожидать, что в ортоборатах  $Pr_{0.98-x}Lu_xTb_{0.02}VO_3$  свечение ионов тербия будет наблюдаться при концентрации ионов Pr значительно больших, чем 2 at.%. Однако свечение ионов  $Tb^{3+}$  отсутствует в образцах, содержащих 98 и 28 at.% Pr. Возможно, так как Tb может иметь валентность 2+, 3+ и 4+ [32], то при больших концентрациях ионов  $Pr^{3+}$  также реализуется процесс переноса заряда от  $Pr^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ , в результате которого происходит гашение свечения ионов тербия. Таким образом, свечение ионов  $Eu^{3+}$  наблюдается в ортоборатах  $Pr_{1-x}Lu_xVO_3(Eu)$ , в которых концентрация

ионов  $Eu^{3+}$  больше концентрации ионов  $Pr^{3+}$ . Свечение ионов  $Tb^{3+}$  наблюдается в образцах  $LuVO_3(Pr, Tb)$ , содержащих 2 at.%  $Pr^{3+}$  и 2 at.%  $Tb^{3+}$ , но отсутствует в ортоборатах  $Pr_{0.98-x}Lu_xTb_{0.02}VO_3$  при  $0.7 \geq x \geq 0$ .

## 7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров синтезированных при  $970^\circ\text{C}$  ортоборатов  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  при  $0 \leq x \leq 0.99$ .

Установлено однозначное соответствие между структурной модификацией и ИК-спектрами этих соединений.

В ортоборатах  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  можно выделить пять областей концентраций  $Lu^{3+}$ , в которых существуют определенные структурные состояния.

При  $0 \leq x \leq 0.1$  ортобораты  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$  являются однофазными со структурой арагонита (пр. гр.  $Pnma$ ). В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения  $594$ ,  $615$ ,  $717$ ,  $791$ ,  $947$  и  $1306 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие фазе арагонита  $PrVO_3$ .

При  $0.1 < x < 0.6$  образцы являются двухфазными — содержат фазы арагонита и ватерита. В ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для структур арагонита и ватерита.

При  $0.6 < x \leq 0.8$  соединения становятся однофазными со структурой ватерита (пр. гр.  $R6_3/mmc$ ). В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения  $569$ ,  $712$ ,  $876$ ,  $933$  и  $1088 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для ортоборатов со структурой ватерита.

При  $0.8 < x \leq 0.95$  образцы двухфазные — они содержат фазы ватерита и кальцита. В ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для ватеритной и кальцитной модификаций этих образцов.

При  $0.95 < x \leq 0.99$  ортобораты однофазные со структурой кальцита (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ). ИК-спектры содержат полосы поглощения  $631$ ,  $748$ ,  $773$ ,  $1242 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для ортоборатов со структурой кальцита.

Показано, что свечение ионов  $Eu^{3+}$  наблюдается в образцах  $LuVO_3(Pr, Eu)$ , в которых концентрация европия превышает концентрацию празеодима.

Таким образом, в синтезированных при  $970^\circ\text{C}$  ортоборатах  $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$ , как и в соединениях  $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ , с ростом концентрации лутеция происходит последовательная смена трех типов кристаллических фаз: арагонита, ватерита и кальцита.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

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

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 6, 697 (2007).
- [2] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 14, 4336 (2008).
- [3] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. *Opt. Mater.* **20**, 1, 13 (2002).
- [4] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 12, 2672 (2008).
- [5] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **62**, 12, 2110 (2020).
- [6] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 9–10, 1030 (1961).
- [7] J. Hölsä, *Inorg. Chim. Acta* **139**, 1–2, 257 (1987).
- [8] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [9] 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 Manjoón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, F. Piccinelli, M. Bettinelli, C. Popescu. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4354 (2014).
- [10] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Mater. Res. Bull.* **94**, 31 (2017).
- [11] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Solid State Sci.* **67**, 76 (2017).
- [12] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1, 19 (2015).
- [13] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 8, 1558 (2015).
- [14] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 7, 933 (2021).
- [15] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 10, 1615 (2021).
- [16] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **63**, 12, 2142 (2021).
- [17] R.S. Roth, J.L. Waring, E.M. Levin. *Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res. Clearwater, Fla.* (1964). P. 153.
- [18] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова. *ФТТ* **55**, 7, 1369 (2013).
- [19] Н.И. Стеблевская, М.И. Белобелецкая, М.А. Медков. *Журн. неорганической химии* **66**, 4, 440 (2021).
- [20] J. Guang, C. Zhang, C. Wang, L. Liu, C. Huang, S. Ding. *Cryst. Eng. Commun.* **14**, 579 (2012).
- [21] J. Zhang, M. Yang, H. Jin, X. Wang, X. Zhao, X. Liu, L. Peng. *Mater. Res. Bull.* **47**, 247 (2012).
- [22] Heng-Wei Wei, Li-Ming Shao, Huan Jiao, Xi-Ping Jing. *Opt. Mater.* **75**, 442 (2018).
- [23] R. Nayar, S. Tamboli, A.K. Sahu, V. Nayar, S.J. Dhoble. *J. Fluoresc.* **27**, 251 (2017).
- [24] S.K. Omanwar, N.S. Savala. *Appl. Phys. A* **123**, 673 (2017).
- [25] C. Badan, O. Esenturk, A. Yelmaz. *Solid State Sci.* **14**, 11–12, 1710 (2012).
- [26] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. RES. Natl. Bur. Std.-A. Phys. Chem.* **65A**, 3, 173 (1961).
- [27] A. Szczeszak, T. Grzyb, St. Lis, R.J. Wiglusz. *Dalton Transactions* **41**, 5824 (2012).
- [28] Ling Li, Shihong Zhou, Siyuan Zhang. *Solid State Sci.* **10**, 1173 (2008).
- [29] A. Haberer, R. Kaindl, H.Z. Huppertz. *Naturforsch. B* **65**, 1206 (2010).
- [30] R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi, G. Prasad, D.J. Prakash, M. Vital. *Mater. Res. Bull.* **46**, 8, 1219 (2011).
- [31] Jin Teng-Teng, Zhang Zhi-Jun, Zhang Hui, Zhao Jing-Tai. *J. Inorganic Mater.* **28**, 10, 1153 (2013).
- [32] А.Г. Рябухин. *Изв. Челябинского науч. центра* **4**, 33 (2000).
- [33] J.P. Laperches, P. Tarte. *Spectrochim. Acta* **22**, 1201 (1966).
- [34] C.E. Weir, R.A. Schroeder. *J. RES. Natl. Bur. Std.-A. Phys. Chem.* **68A**, 5, 465 (1964).
- [35] G. Blasse. *A. Bril. J. Chem. Phys.* **47**, 6, 1920 (1967).
- [36] G. Blasse. *Phys. Status Solidi A* **75**, 1, K41 (1983).
- [37] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 12, 2672 (2008).
- [38] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1994). 233 p.
- [39] D. Hrmniak, E. Zych, L. Kepinski, W. Strek. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1, 11 (2003).

Редактор Т.Н. Василевская