

04,09

Спектральные и структурные характеристики ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$

© 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 22 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2022 г.

Принята к публикации 24 апреля 2022 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции синтезированных при 970°C ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. Увеличение x приводит к последовательному изменению структурного состояния этих соединений. При $0 \leq x \leq 0.1$ образцы являются однофазными и имеют структуру арагонита. В интервале $0.1 < x \leq 0.8$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается фаза ватерита. При $0.8 < x \leq 0.99$ образцы являются однофазными со структурой ватерита. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Показано, что фаза ватерита при увеличении концентрации Y^{3+} образуется вначале в объеме микрокристаллов, имеющих структуру арагонита, а затем и во всем образце. Впервые показано, что полоса с максимумом 469 nm наблюдается в спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) образцов, имеющих структуру ватерита, и отсутствует в образцах, которые имеют структуру арагонита. Обнаружено, что полоса в спектре люминесценции, соответствующая электронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, также как и полоса 469 nm в СВЛ, может служить индикатором структурного состояния образца.

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

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52690.359

1. Введение

Направленное изменение спектральных характеристик полиморфных люминофоров, используемых в качестве активных элементов в светодиодных источниках света, крайне важно для оптимизации спектральных характеристик светодиодов. Изменение структурного состояния полиморфных соединений, содержащих оптически активные центры, является одним из наиболее эффективных методов направленного изменения их спектров люминесценции, так как каждой структурной модификации соответствует характерный только для нее спектр свечения. Например, в спектре люминесценции ватеритной модификации ортоборатов редкоземельных элементов $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$, наблюдается три полосы в области длин волн 588–596; 608–616; 624–632 nm, каждая из которых состоит из ряда узких линий [1–5]. В то же время, спектр свечения кальцитной модификации $(\text{Lu}, \text{In})\text{VO}_3(\text{Eu})$ содержит две узкие линии с $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ и 596 nm [6–8]. В соответствии с различным спектральным составом свечения перечисленных выше боратов для ватеритной модификации характерно красное свечение, а для кальцитной структуры — оранжевое. В спектре люминесценции ортобората лантана $(\text{LaVO}_3(\text{Eu}))$, имеющего структуру арагонита (пр. гр. $Pnam$), наибольшую интенсивность имеют полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.4, 591$ и 592.6 nm, соответствующие электронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, а также ряд полос

в диапазоне длин волн 608–628 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) [9–12]. Важно отметить, что спектральный состав свечения $\text{LaVO}_3(\text{Eu})$, имеющего структуру арагонита, более близок к спектральному составу люминесценции соединений $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, имеющих структуру ватерита, чем к ортоборатам, имеющим структуру кальцита.

В спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения различных структурных модификаций боратов $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$ в ультрафиолетовой области спектра наблюдаются широкие полосы (полосы переноса заряда (ППЗ)), максимумы которых для фаз арагонита, ватерита и кальцита находятся при длинах волн 283, 242 и 254 nm соответственно. СВЛ этих соединений содержат также ряд узких полос в диапазоне длин волн 290–500 nm, соответствующих резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} . Наиболее интенсивными в длинноволновой области спектра являются полосы $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$); 466.5 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) [1–5, 10, 11]. Следует отметить, что в ортоборатах, имеющих структуру арагонита и ватерита, нормированные интенсивности полос СВЛ близки, в то время как для структуры кальцита интенсивность полосы переноса заряда значительно выше резонансных полос. Наличие доминирующей коротковолновой полосы является важной особенностью СВЛ образцов, имеющих структуру кальцита. В структуре кальцита MeVO_3 ($\text{Me} = \text{Lu}, \text{In}$) ионы Me^{3+} окружены шестью ионами кислорода. В соединениях ReVO_3 , где $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$, имеющих структуру вате-

рита, ионы Re^{3+} окружены восьмью ионами кислорода [13–15], а в ортоборатах со структурой арагонита $ReVO_3$, где $Re = La, Pr, Nd$ ионы Re^{3+} окружены девятью ионами кислорода [16–19]. Ионы бора в структурах кальцита и арагонита имеют тригональную координацию по кислороду — $(VO_3)^{3-}$ [20]. В то же время, в структуре ватерита три атома бора с тетраэдрическим окружением по кислороду образуют группу $(B_3O_9)^{9-}$ в виде трехмерного кольца [21].

Ортоборат $LaVO_3$ имеет два фазовых состояния: низкотемпературную орторомбическую фазу арагонит (пр.гр. $Pnam$) и высокотемпературную моноклинную фазу (пр.гр. $P2_1/m$), в которую $LaVO_3$ переходит при температуре $1488^\circ C$ [13–16]. Низкотемпературные фазы $PrVO_3$ и $NdVO_3$, как и ортоборат лантана, имеют структуру арагонита [22–24]. Борат лютеция ($LuVO_3$) имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит, который образуется при синтезе $LuVO_3$ при $T = 750–850^\circ C$, и кальцит, образующийся при $T = 970–1100^\circ C$ [14–16].

В работах [8,4,5,25,26] исследовались твердые растворы бората лютеция и боратов, имеющих только одну из модификаций бората лютеция: либо кальцит ($InVO_3$), либо ватерит ($ReVO_3$, $Re = Eu, Gd, Tb, Dy, Y$). Увеличение концентрации ионов In^{3+} в соединениях $Lu_{0.98-x}In_xEu_{0.02}VO_3$, синтезированных при $780^\circ C$ (температуре существования ватерита $LuVO_3$), приводит к увеличению фазы кальцита. При $0 \leq x < 0.04$ твердый раствор является однофазным и имеет структуру ватерита (пр.гр. $C2/c$), при $0.04 \leq x \leq 0.1$ становится двухфазным и содержит фазы ватерита и кальцита, а при $x > 0.1$ ортоборат $Lu_{0.98-x}In_xEu_{0.02}VO_3$ имеет структуру кальцита (пр.гр. $R\bar{3}c$).

В то же время, твердые растворы $Lu_{1-x}Re_xVO_3$ ($Re = Eu, Gd, Tb, Dy$ и Y) при $x > 0.15–0.2$, синтезированные при $T = 970–1100^\circ C$ (температуре существования кальцитной фазы $LuVO_3$), кристаллизуются в структуре ватерита. С ростом концентрации Re происходит последовательная смена двух типов кристаллических фаз: 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. $C2/c$). Следует отметить, что ортобораты $Lu_{1-x}Gd_xVO_3$ при $x \geq 0.12$ имеют структуру ватерита, в то время как структура ватерита в соединениях $Lu_{1-x}Re_xVO_3$ ($Re = Eu, Tb, Dy$) возникает только лишь при $x \geq 0.2$, а в $Lu_{1-x}Y_xVO_3$ — при $x \geq 0.25$.

Твердый раствор $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$, синтезированный при $T = 970^\circ C$ (температуре существования структуры арагонита $LaVO_3$ и фазы кальцита $LuVO_3$) исследован в работе [9]. Вместо ожидаемой нами с ростом x последовательности чередования фаз: арагонит \rightarrow арагонит + кальцит \rightarrow кальцит экспериментально наблюдается более сложная последовательность

чередования структурных состояний. С ростом концентрации лютеция происходит последовательная смена трех типов кристаллических фаз: арагонита, ватерита и кальцита. Схематически процесс чередования структурных состояний в соединениях $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ при увеличении концентрации Lu^{3+} можно представить следующим образом: арагонит (при $0 \leq x < 0.15$) \rightarrow арагонит + ватерит ($0.15 \leq x \leq 0.8$) \rightarrow ватерит ($0.8 < x < 0.88$) \rightarrow ватерит + кальцит ($0.88 \leq x < 0.93$) \rightarrow кальцит ($0.93 \leq x \leq 0.98$). Такая же последовательность изменения структурных состояний наблюдается в ортоборатах $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$ [27], синтезированных при $T = 970^\circ C$ (температуре существования структуры арагонита $PrVO_3$ [22–24]). При этом важно отметить, что в ортоборатах $Pr_{0.99-x}Lu_xEu_{0.01}VO_3$ однофазный ватерит образуется в более широком интервале концентраций Lu^{3+} ($0.6 < x \leq 0.8$), чем в $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ ($0.8 < x < 0.88$).

Изменяя длину волны света, возбуждающего свечение оптически активных центров в образце, например Eu^{3+} центров, можно получить информацию о структуре приповерхностного слоя и объема образца [28–30]. При возбуждении свечения ионов Eu^{3+} в ортоборатах $LuVO_3(Eu)$ светом, соответствующим области интенсивного поглощения образца, например, при зона–зонном возбуждении, или в полосе переноса заряда (ППЗ) ($\lambda_{ex} = 225–275$ nm), можно получить информацию о локальном окружении Eu^{3+} в приповерхностном слое кристалла [1–3,28–33]. При резонансном возбуждении свечения ионов Eu^{3+} в области прозрачности кристалла ($\lambda_{ex} \sim 394$ и ~ 466 nm) мы получаем информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в объеме кристалла. Исследование спектральных характеристик приповерхностного слоя и объема образца позволило получить информацию о структуре на поверхности и в объеме микрокристаллов в твердых растворах $Lu_{0.98-x}In_xEu_{0.02}VO_3$, $Lu_{1-x}Re_xVO_3$ ($Re = Eu, Gd, Tb, Y$) и $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ [8,9,25,26].

Структурные преобразования в ортоборатах $Lu_{0.98-x}In_xEu_{0.02}VO_3$, синтезированных при $780^\circ C$ (температуре существования ватерита $LuVO_3$), при увеличении концентрации ионов In^{3+} начинаются в приповерхностном слое микрокристаллов этих образцов. При $x \geq 0.04$ приповерхностный слой имеет структуру кальцита, при дальнейшем увеличении концентрации индия количество фазы кальцита увеличивается и в объеме микрокристаллов образца, а при $x > 0.1$ весь образец имеет структуру кальцита [8]. В то же время, в синтезированных при $970^\circ C$ (температуре существования кальцита $LuVO_3$) ортоборате $Lu_{1-x}Gd_xVO_3$ фаза ватерита появляется при $x > 0.05$ в объеме крупных микрокристаллов, имеющих структуру кальцита, и при дальнейшем увеличении концентрации ионов Gd^{3+} наблюдается также и на их поверхности [25,26]. При увеличении концентрации Lu^{3+} (x) образование фазы ватерита в синтезированных при $970^\circ C$ образцах $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$, исходно имеющих структуру

арагонита, происходит, как и в образцах $Lu_{1-x}Re_xVO_3$, вначале в объеме микрокристаллов образцов, а затем ватеритная структура образуется во всем образце. В то же время, образование 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 микрокристаллов, а затем структура кальцита образуется во всем образце, как и в образцах $Lu_{0.98-x}In_xEu_{0.02}VO_3$ [9].

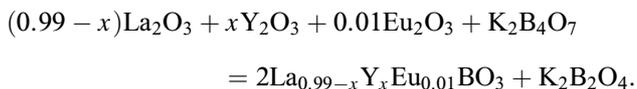
Как отмечалось, синтезированные при 970°C ортобораты $LaVO_3$ ($PrVO_3$) имеют структуру арагонита, а $LuVO_3$ — кальцита. Однако в синтезированном при 970°C твердом растворе $Re_{1-x}Lu_xVO_3$, ($Re = La, Pr$), имеющем вначале структуру арагонита, при увеличении концентрации Lu^{3+} образуется, как отмечалось, вначале фаза ватерита и лишь затем, при дальнейшем увеличении x , соединение $Re_{1-x}Lu_xVO_3$ становится кальцитом. В связи с такими изменениями структуры твердых растворов $Re_{1-x}Lu_xVO_3$, ($Re = La, Pr$), представляется целесообразным исследование твердого раствора, состоящего из ортоборатов, имеющих структуру арагонита и ватерита. Такими ортоборатами являются $LaVO_3$ и YVO_3 .

В настоящей работе проведены исследования изменений структуры, морфологии, ИК-спектров, а также спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции твердых растворов $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$ в широком диапазоне концентраций Y ($0 \leq x \leq 0.99$). Ионы Eu^{3+} , как и в предыдущих наших исследованиях, использовались в качестве оптически активных и структурно-чувствительных меток в количествах, не влияющих на структурные перестройки ортоборатов. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений.

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортоборатов состава $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$ 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 количе-

ство тетрагидрата тетрабората калия помещали в керамическую круглодонную чашку, добавляли стехиометрические количества водных растворов нитратов редких земель, взятых в необходимом соотношении, и тщательно перемешивали. Полученную водную суспензию нагревали на плитке и при слабом кипении отгоняли воду. Полученный твердый продукт отжигали при температуре 550°C в течение 20 min для удаления воды и продуктов разложения нитратов, после чего тщательно перетирали в агатовой ступке. Полученный порошок переносили в керамический тигель и подвергали высокотемпературному отжигу при $T = 970^\circ\text{C}$ в течение 2 h. Продукт отжига обрабатывали водным раствором соляной кислоты с концентрацией 5 wt.% в течение 0.2 h при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Выделение поликристаллов ортоборатов проводили фильтрованием полученной водной суспензии с последующей промывкой водой, спиртом и сушкой продукта на фильтре. Полученные порошки поликристаллов ортоборатов окончательно сушились на воздухе при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 0.5 h.

2.2. Методы исследований

Рентгенодифракционные исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE на CuK_α -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 морфология образцов, исследовались при комнатной температуре.

3. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$ и их фазовый состав при $0 \leq x \leq 0.99$ представлены на рис. 1 и 2.

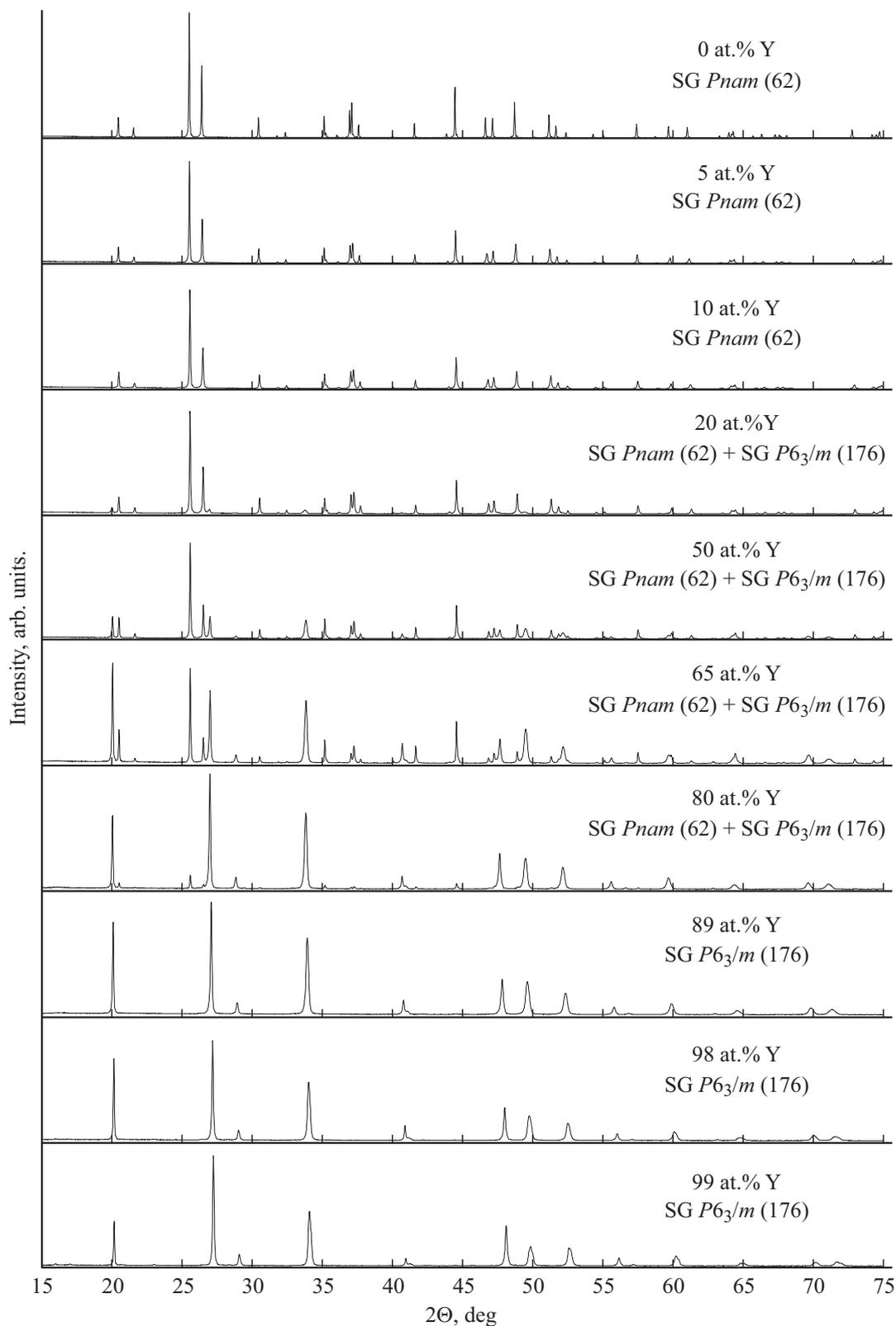


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$).

При легировании LaBO_3 ионами Y^{3+} при $0 \leq x \leq 0.1$ образцы являются однофазными и имеют структуру арагонита, пр.гр. *Pnam* № 62 (PDF 12-0762), $Z = 4$.

В интервале $0.1 < x \leq 0.8$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается фаза ватерита. При $0.8 < x \leq 0.99$ образцы являются

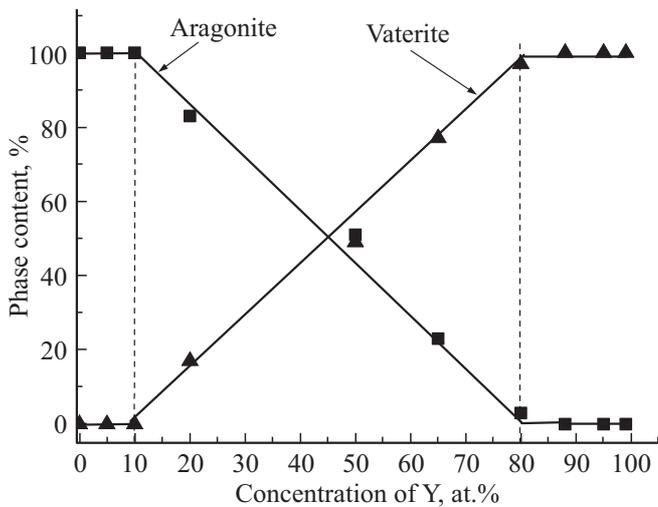


Рис. 2. Фазовый состав синтезированных образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в зависимости от соотношения редких земель в шихте при $0 \leq x \leq 0.99$: квадрат — арагонит, треугольник — ватерит.

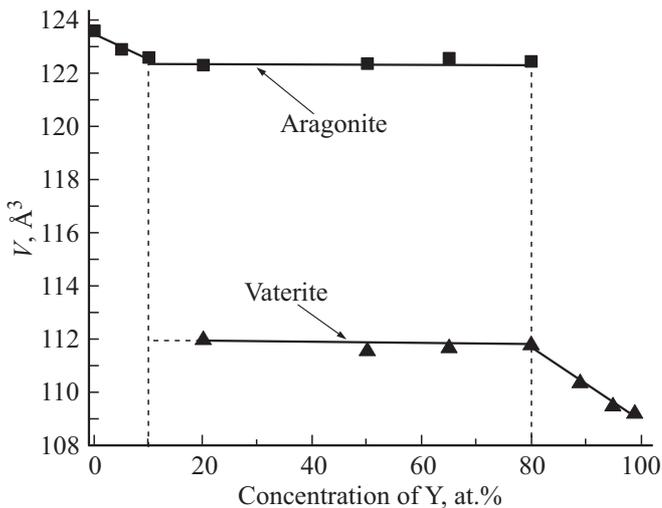


Рис. 3. Объемы элементарных ячеек структурных модификаций $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$, приведенные к $Z = 2$: квадрат — арагонит, треугольник — ватерит.

ся однофазными со структурой ватерита (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ № 176). В однофазных образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$), которые имеют структуру арагонита, наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки при увеличении x (рис. 3). Это свидетельствует о растворении иттрия в структуре арагонита, так как ионный радиус Y^{3+} (0.92836 Å) меньше ионного радиуса La^{3+} (1.11482 Å) [34]. В двухфазной области (арагонит + ватерит) объем элементарной ячейки каждой из этих фаз не меняется, происходит только количественное изменение соотношения фаз арагонита и ватерита.

При легировании $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ионами La^{3+} , имеющими по сравнению с Y^{3+} больший ионный радиус,

Влияние концентрации Y^{3+} на содержание фаз арагонита и ватерита в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Концентрация Y^{3+} , at.%	Арагонит, %	V_A , Å ³	Ватерит, %	V_B , Å ³
0	100	123.57	0	
5	100	122.90	0	
10	100	122.60	0	
20	83	122.31	17	111.96
50	51	122.37	49	111.54
65	23	122.57	77	111.65
80	3	122.45	97	111.76
89	0		100	110.33
95	0		100	109.46
99	0		100	109.18

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

наблюдается увеличение объема элементарной ячейки ватерита с ростом концентрации La^{3+} в однофазных образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.99 \geq x \geq 0.8$, что свидетельствует о растворении La^{3+} в структуре ватерита (рис. 3).

Максимально возможное растворение ионов Y^{3+} в фазе арагонита $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ составляет ~ 10 at.%. Состав образующегося твердого раствора ~ $\text{La}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

Примерный состав ватеритной фазы $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, определенный по границе изменения объема элементарной ячейки ватерита, составляет ~ $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

Таким образом, в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ можно выделить три области концентраций Y^{3+} , в которых существуют определенные структурные состояния. При $0 \leq x \leq 0.1$ твердый раствор $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеет структуру арагонита, в интервале $0.1 < x \leq 0.8$ образцы являются двухфазными — наряду со структурой арагонита наблюдается фаза ватерита, а при $0.8 < x \leq 0.99$ образцы являются однофазными со структурой ватерита (таблица).

4. Морфология образцов

В образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в диапазоне концентраций Y^{3+} $0 \leq x \leq 0.1$, имеющих согласно данным рентгенофазового анализа структуру арагонита (таблица), наблюдаются микрокристаллы размером ~ 1–3 мкм (рис. 4, а). Микрокристаллы таких же размеров наблюдаются в образцах $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 23% арагонита (А) и 77% ватерита (В) (рис. 4, б). Образцы $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (51% А, 49% В) состо-

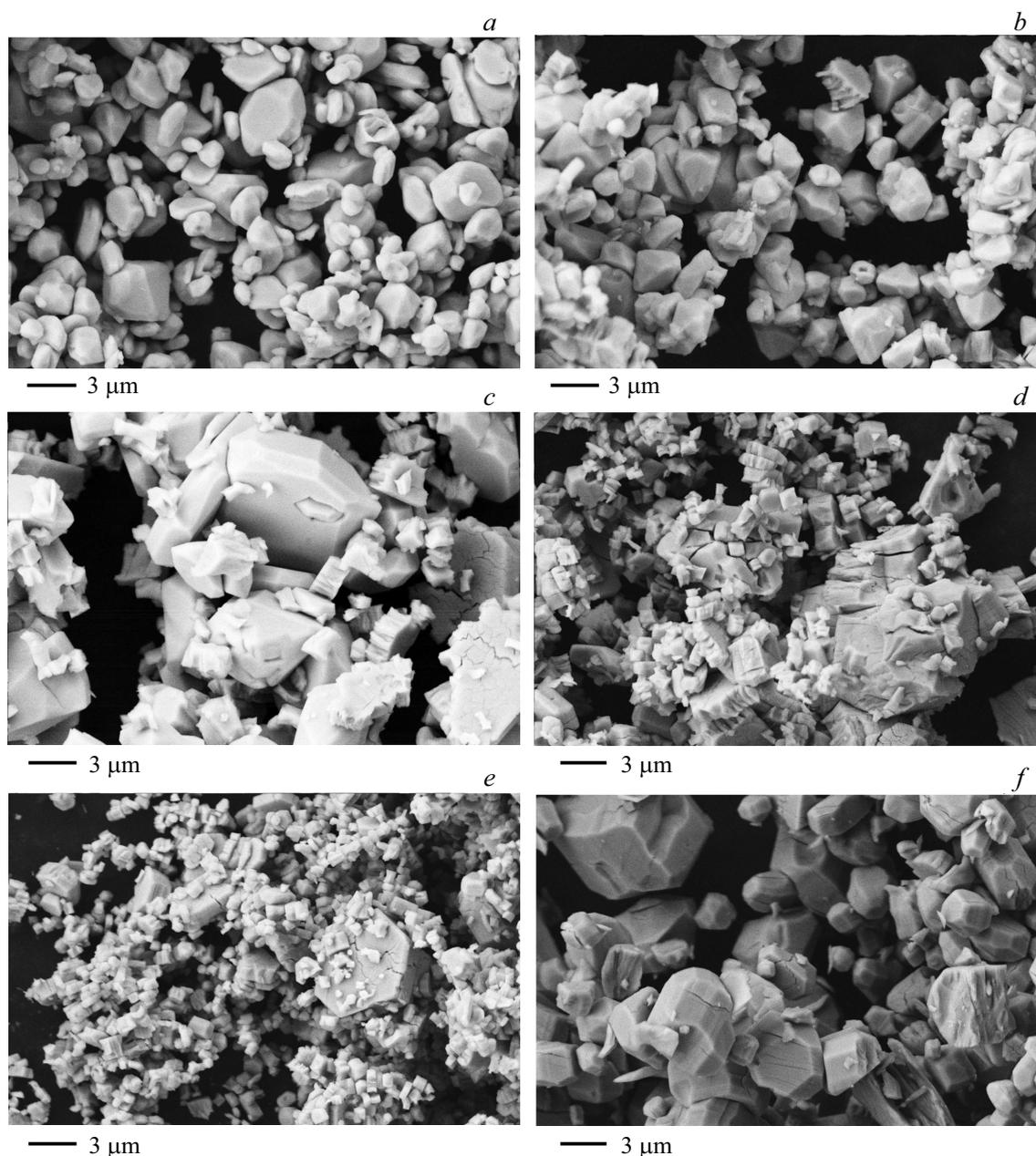


Рис. 4. Морфология образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$: *a* — $\text{La}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *b* — $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *c* — $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *d* — $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *e* — $\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *f* — $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

ят из микрокристаллов, размером $0.5\text{--}6\ \mu\text{m}$. В микрокристаллах больших размеров в этих образцах наблюдаются трещины (рис. 4, *c*). При дальнейшем увеличении концентрации Y^{3+} количество мелких кристаллов увеличивается. Ортобораты $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (3% А, 93% В) состоит как из микрокристаллов размером $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$, так и крупных микрокристаллов $6\text{--}10\ \mu\text{m}$, имеющих большое количество трещин (рис. 4, *d*). В образцах $\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (100% В) наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером $0.3\text{--}0.7\ \mu\text{m}$. Эти образцы содержат небольшое количество крупных кристаллов ($\sim 6\ \mu\text{m}$), в которых

наблюдаются многочисленные трещины (рис. 4, *e*). Образцы $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (100% В) состоят из микрокристаллов размером $1\text{--}6\ \mu\text{m}$. В крупных микрокристаллах наблюдаются нарушения сплошности в виде трещин (рис. 4, *f*).

Таким образом, в имеющих структуру арагонита образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, как и в соединениях $\text{La}_{0.98-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Lu}, \text{Pr}$) [9,27], наблюдаются микрокристаллы размером $1\text{--}3\ \mu\text{m}$. В соединениях $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ со структурой ватерита наблюдаются микрокристаллы размером $1\text{--}6\ \mu\text{m}$, которые имеют нарушения сплошности в виде трещин. В образцах

$\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x > 0.1$ с ростом количества ватерита увеличивается количество мелких кристаллов. В соединениях $\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (100% В) наблюдаются преимущественно микрокристаллы размером 0.3–0.7 μm .

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 5 показаны ИК-спектры образцов исследуемых соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ в частотном диапазоне колебаний связей В–О. В спектре образца состава $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектр 1) наблюдаются полосы поглощения 592, 612, 721, 739, 939 и 1302 cm^{-1} . Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный в условиях нашего синтеза $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, кристаллизуется в решетке арагонита (таблица).

В структуре арагонита каждый атом бора окружен тремя атомами кислорода. ИК-спектры LaBO_3 и их анализ приведены в ряде работ [23,35,36]. Сравнение ИК-спектра соединения $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектр 1) с литературными данными для LaBO_3 показывает, что наблюдаемые нами полосы поглощения являются характерными для структуры арагонита. Для соединения состава $\text{La}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектр 2), имеющего также структуру арагонита (таблица), наблюдается ИК-спектр такой же, как и для ортобората $\text{La}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Y^{3+} в спектрах образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в интервале $0.1 < x \leq 0.8$ появляются дополнительные полосы, обозначенные „v“. По результатам рентгенофазового анализа эти образцы являются двухфазными и содержат фазы арагонита и ватерита (таблица). В спектре состава $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ интенсивность полос „v“ незначительна по сравнению с полосами фазы арагонита „a“. Образец содержит 73% фазы арагонита и 17% фазы ватерита. С увеличением концентрации ионов Y^{3+} интенсивность полос ИК-поглощения, характерных для фазы арагонита „a“, уменьшается, а полос, соответствующих структуре ватерита „v“, увеличивается (рис. 5, спектры 3–6). Важно отметить, что в образце $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ доля фазы ватерита составляет 97% фазы, а арагонита всего 3%, и, тем не менее, очень слабые полосы 592, 612 и 1302 cm^{-1} , характерные для фазы арагонита („a“), в ИК-спектре этого образца присутствуют (рис. 5, спектр 6). Образцы составов $\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 5, спектры 7, 8) по данным рентгенофазового анализа являются однофазными со структурой ватерита. В ИК-спектрах этих образцов наблюдаются полосы поглощения 570, 711, 874, 919, 1023, 1062 cm^{-1} , характерные для спектров ортоборатов редкоземельных элементов и бората иттрия со структурой ватерита [5,23,37,38].

Если в структуре арагонита ионы бора имеют тригональную координацию по кислороду — $(\text{BO}_3)^{3-}$, то в структуре ватерита три атома бора с тетраэдрическим

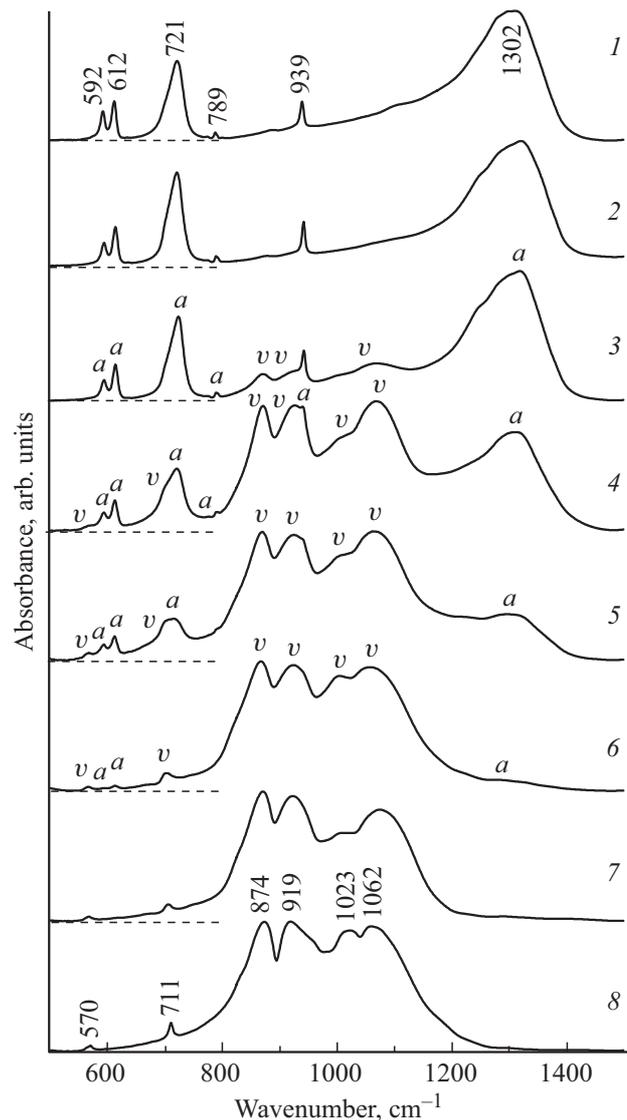


Рис. 5. ИК-спектры ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1 — $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.89}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.34}\text{Y}_{0.65}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Для спектров 1–7 нулевые значения осей ординат показаны тонкой пунктирной линией.

окружением по кислороду образуют группу $(\text{B}_3\text{O}_9)^{9-}$ в виде трехмерного кольца. Полосы в диапазоне частот 800–1200 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями В–О-связей кольца и терминальной связи В–О (рис. 5, спектры 7, 8).

Таким образом, наблюдается соответствие между структурной модификацией и спектром ИК-поглощения ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в диапазоне $0 \leq x \leq 0.99$. При $0 \leq x \leq 0.1$ и $0.8 < x \leq 0.99$ в ИК-спектрах этих соединений наблюдаются полосы, характерные только для структур арагонита и ватерита, соответственно. В то же время, при $0.1 < x \leq 0.8$

ИК-спектры содержат полосы, соответствующие структурам как арагонита, так и ватерита.

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) основных полос свечения ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) для различных структурных модификаций этих соединений (арAGONита, арагонита + ватерита, ватерита) представлены на рис. 6–8.

6.1. Спектры возбуждения люминесценции

Спектр возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивной полосы свечения ортобората

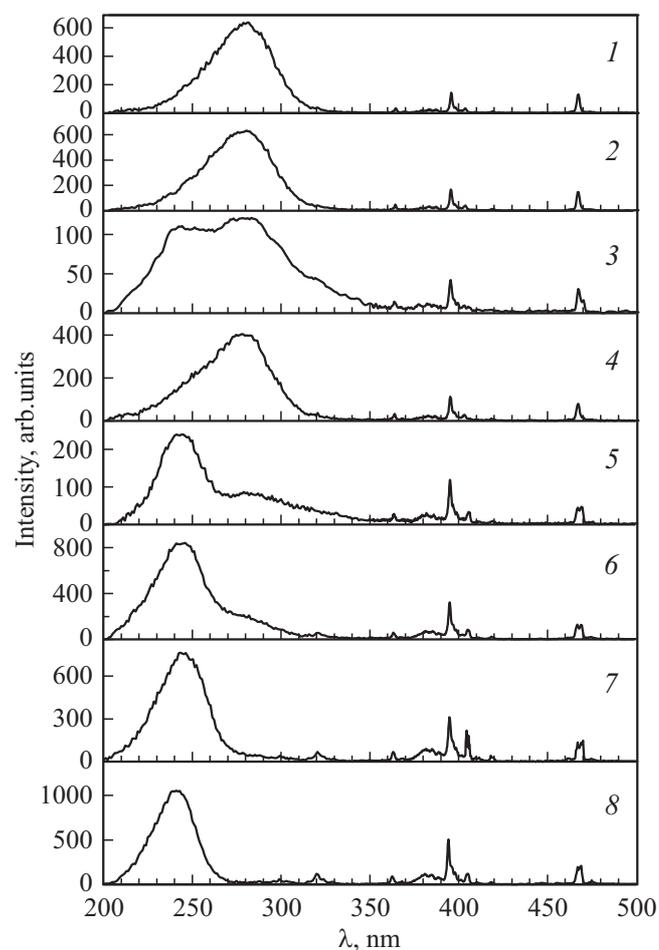


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1 — $\text{La}_{0.94}\text{Y}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{La}_{0.34}\text{Y}_{0.65}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2, 4 — $\lambda_{\text{max}} = 614.5 \text{ nm}$; 3, 5 — $\lambda_{\text{max}} = 627 \text{ nm}$; 6, 7, 8 — $\lambda_{\text{max}} = 592.6 \text{ nm}$.

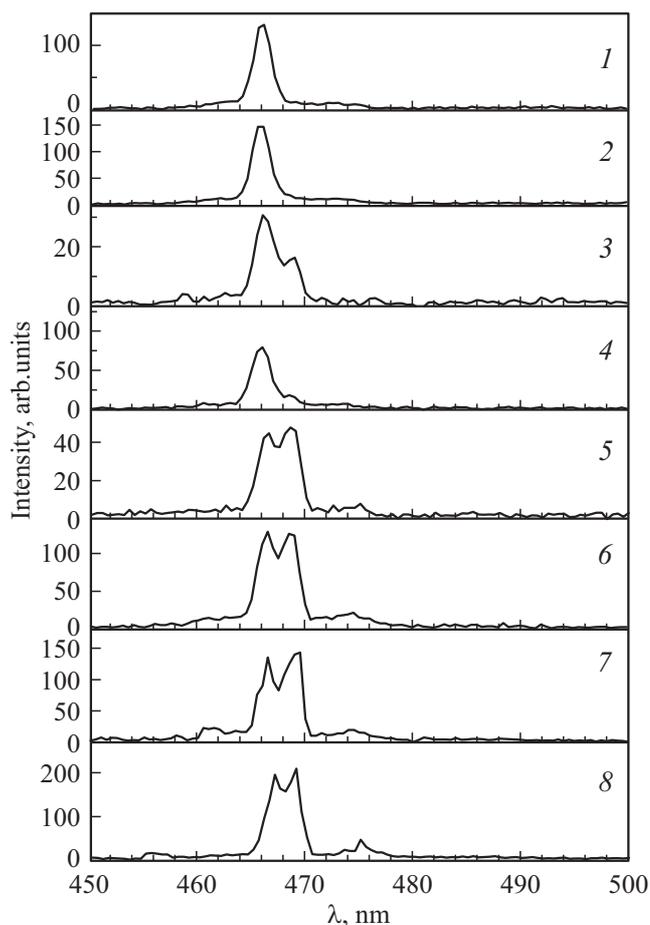


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, представленных на рис. 6, в интервале длин волн 450–500 nm.

$\text{La}_{0.94}\text{Y}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 614.5 \text{ nm}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)) представлен на рис. 6, спектр 1. В СВЛ наиболее интенсивной является широкая полоса ($\lambda = 230\text{--}340 \text{ nm}$) в ультрафиолетовой области спектра с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} \sim 278 \text{ nm}$ (полоса переноса заряда — ППЗ). СВЛ содержит также ряд узких полос в диапазоне длин волн 290–500 nm, соответствующих резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} . Наиболее интенсивными в длинноволновой области спектра являются полосы, соответствующие резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 393.75 \text{ nm}$ (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) и 465.5 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$)) (рис. 6, спектр 1, рис. 7, спектр 1). Аналогичные спектры наблюдаются для образцов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.2$. В качестве примера на рис. 6, спектр 2 приведен СВЛ-полосы свечения с $\lambda_{\text{max}} = 614.5 \text{ nm}$ ортобората $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащего 83% арагонита (А) и 17% ватерита (В) (таблица). В спектре люминесценции образца $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (51% А, 41% В) наряду с полосами, соответствующими структуре арагонита, наблюдается характерная для фазы ватерита полоса ($\lambda_{\text{max}} \sim 627 \text{ nm}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)), не

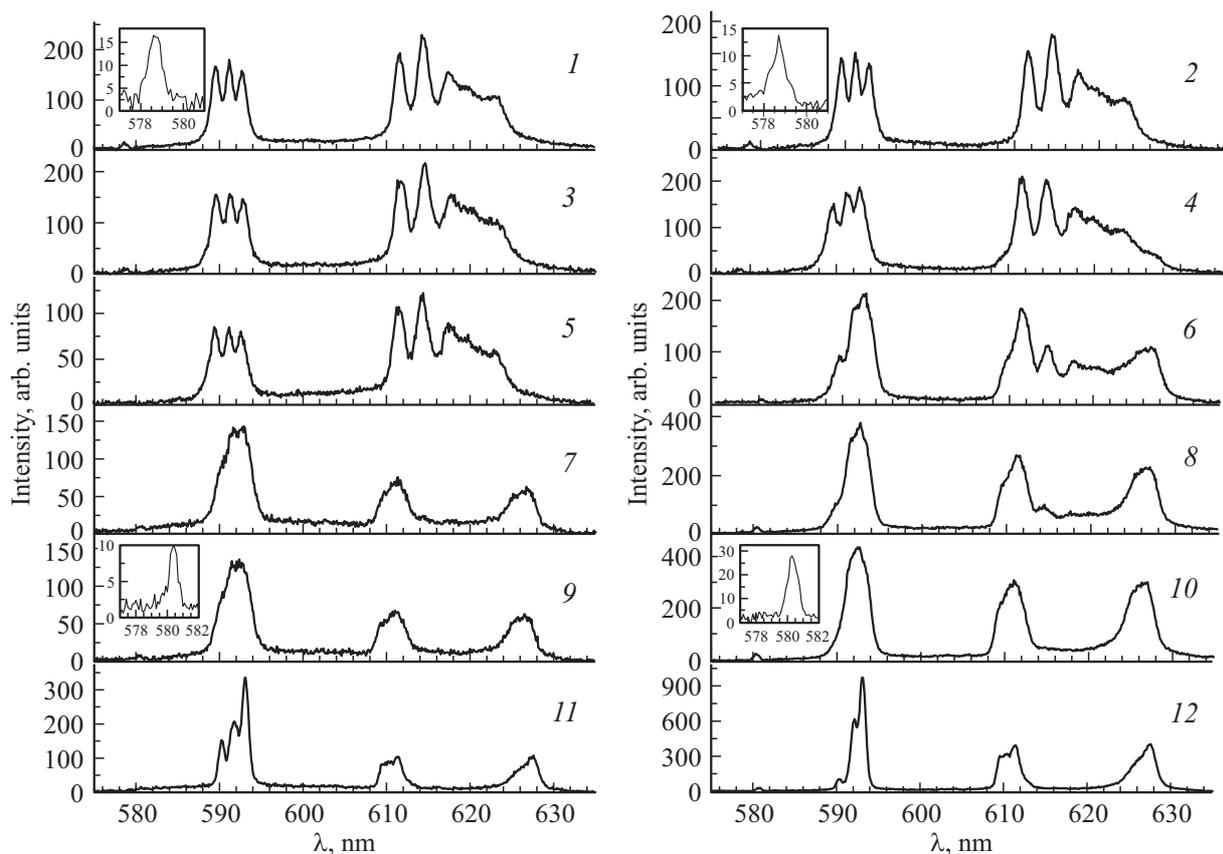


Рис. 8. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2 — $\text{La}_{0.94}\text{Y}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3, 4 — $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5, 6 — $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7, 8 — $\text{La}_{0.34}\text{Y}_{0.65}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9, 10 — $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 11, 12 — $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 3, 5 — $\lambda_{\text{ex}} = 278$ nm; 7, 9 — $\lambda_{\text{ex}} = 243$ nm; 11 — $\lambda_{\text{ex}} = 242$ nm; 2, 4, 6, 8, 10, 12 — $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. На вставках спектры люминесценции в интервалах длин волн $\sim 576\text{--}582$ nm в увеличенных по осям абсцисс и ординат масштабах.

перекрывающаяся с полосами, соответствующими фазе арагонита (рис. 8, спектр 6).

На рис. 6, спектры 4, 5 представлены спектры возбуждения люминесценции полос свечения с $\lambda_{\text{max}} = 614.5$ и 627 nm ортобората $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Эти спектры имеют существенные различия. СВЛ полосы с $\lambda_{\text{max}} = 614.5$ nm совпадает с аналогичными спектрами для фазы арагонита (рис. 6, спектры 1, 2). В то же время, в СВЛ свечения с $\lambda_{\text{max}} = 627$ nm наиболее интенсивной является полоса с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} = 242$ nm. На длинноволновом крае этой полосы наблюдается плечо с максимумом при ~ 280 nm. Кроме того, СВЛ этого образца содержит резонансные полосы $\lambda_{\text{ex}} = 394.25$ и 466.5 nm, а также еще одну полосу ($\lambda_{\text{ex}} = 469$ nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$)), соответствующую резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} (рис. 6, спектр 5, рис. 7, спектр 5). Следует отметить, что ультрафиолетовая полоса с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} \sim 242$ nm в СВЛ характерна для ватеритной модификации ReBO_3 ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Y}$) [1–3, 9–12]. В спектре возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 592.6$ nm) образцов $\text{La}_{0.34}\text{Y}_{0.65}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 23% арагонита и 77% ватерита (таблица),

наибольшую интенсивность имеет полоса с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} \sim 242$ nm. СВЛ этих образцов также содержит полосу $\lambda_{\text{ex}} = 469$ nm (рис. 6, спектр 6, рис. 7, спектр 6). В СВЛ ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.65 \leq x \leq 0.99$ максимальную интенсивность имеет полоса $242\text{--}243$ nm. В этих образцах наблюдаются также резонансные полосы 394.25 , 466.5 и 469 nm (рис. 6, 7, спектры 6–8).

Таким образом, в спектре возбуждения основных полос свечения ионов Eu^{3+} в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих $0\text{--}20$ at.% Y, наблюдаются характерные для структуры арагонита полосы: полоса с $\lambda_{\text{ex}} \sim 278$ nm (ППЗ) и резонансные полосы 393.75 и 465.5 nm. СВЛ этих соединений при концентрации Y = 65–99 at.% содержат полосы, характерные для структуры ватерита: полосу с $\lambda_{\text{ex}} = 242\text{--}243$ nm (ППЗ) и резонансные полосы 394.25 , 466.5 и 469 nm. Следует отметить, что если в СВЛ соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуры арагонита и ватерита, положения максимумов резонансных полос возбуждения ионов Eu^{3+} (при $\lambda_{\text{ex}} \sim 394$ и 466 nm) близки, то положения максимумов полос переноса заряда (ППЗ) существенно отличаются.

Важно отметить, что в спектрах возбуждения люминесценции полос, характерных для ватеритной модификации $\text{YVO}_3(\text{Eu})$ наблюдается полоса $\lambda_{\text{ex}} = 469 \text{ nm}$, которая отсутствует в СВЛ полос, характерных для соединения $\text{LaVO}_3(\text{Eu})$, имеющего структуру арагонита. Поэтому наличие или отсутствие в СВЛ-полосы с $\lambda_{\text{ex}} = 469 \text{ nm}$ может служить индикатором структурного состояния ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$.

6.2. Спектры люминесценции

На рис. 8 представлены спектры люминесценции (СЛ) соединений $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) в спектральном диапазоне 575–635 nm при возбуждении светом в максимуме полосы переноса заряда ($\lambda_{\text{ex}} \sim 278\text{--}242 \text{ nm}$) и при резонансном возбуждении ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$). СЛ этих образцов, имеющих при $0 \leq x \leq 0.1$ структуру арагонита (таблица), идентичны. На рис. 8, спектры 1, 2 в качестве примера приведены СЛ ортобората $\text{La}_{0.94}\text{Y}_{0.05}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. Спектры люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 278 \text{ nm}$), и объема ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) этого образца совпадают. Они содержат полосы с $\lambda_{\text{max}} = 578.6 \text{ nm}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 589.4, 591 и 592.6 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), а также полосы 611.6, 614.5, 617.4, 619.8 и 623 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Такие же полосы наблюдались нами ранее в спектрах люминесценции ортобората $\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$, имеющего структуру арагонита [9]. В образцах $\text{La}_{0.79}\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, содержащих 83% арагонита (А) и 27% ватерита (В), СЛ приповерхностного слоя содержит полосы, характерные для структуры арагонита $\text{LaVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 8, спектр 3). В то же время, в спектре люминесценции объема этого образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) возникают изменения в соотношении интенсивностей полос с $\lambda_{\text{max}} = 589.4, 591$ и 592.6 nm (рис. 8, спектр 4). Кроме того, наряду с полосами, характерными для структуры арагонита, на длинноволновом спаде полосы 623 nm появляется плечо ($\lambda_{\text{max}} \sim 627 \text{ nm}$). В спектре возбуждения люминесценции этой полосы (рис. 6, спектр 3) наряду с полосой, характерной для структуры арагонита ($\lambda_{\text{ex}} \sim 278 \text{ nm}$), наблюдается полоса с максимумом при $\lambda_{\text{ex}} \sim 242 \text{ nm}$, характерная для структуры ватерита. Важно отметить, что в СВЛ свечения с $\lambda_{\text{max}} \sim 627 \text{ nm}$ появляется полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$, также характерная для структуры ватерита (рис. 7, спектр 3). На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что формирование фазы ватерита в образцах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ происходит в объеме микрокристаллов, имеющих структуру арагонита, также как и в ортоборатах $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_3$ [9]. Еще большие изменения в СЛ объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) наблюдаются в соединениях $\text{La}_{0.49}\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (51% А, 45% В). В этих образцах увеличивается интенсивность полосы $\sim 627 \text{ nm}$, а также происходят существенные изменения в области длин волн 588–596 nm: полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 592.6 \text{ nm}$ становится самой интенсивной (рис. 8, кривая б). В то же время, в спектре люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 278 \text{ nm}$) наблюдаются

только полосы, характерные для структуры арагонита (рис. 8, спектр 5). Важно отметить, что в спектре возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \sim 627 \text{ nm}$ наибольшую интенсивность имеет полоса с $\lambda_{\text{ex}} \sim 242 \text{ nm}$, характерная для структуры ватерита (рис. 6, спектр 5).

В спектрах люминесценции приповерхностного слоя микрокристаллов ($\lambda_{\text{ex}} \sim 242 \text{ nm}$) и их объема ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) ортобората $\text{La}_{0.34}\text{Y}_{0.65}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (23% А и 77% В) наблюдаются, в основном, полосы, характерные для ватеритной модификации соединений $\text{YVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 8, спектры 7, 8). В спектре возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения образцов $\text{La}_{0.34}\text{Y}_{0.65}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 592.6 \text{ nm}$) наибольшую интенсивность имеет полоса с $\lambda_{\text{ex}} \sim 242 \text{ nm}$ (рис. 6, спектр б). Спектры люминесценции приповерхностного слоя и объема микрокристаллов образцов $\text{La}_{0.19}\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (3% А и 97% В) и $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (100% В), а также СВЛ этих соединений содержат только полосы, характерные для ватеритной модификации соединений $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ (рис. 8, спектры 9–12, рис. 6, спектры 7, 8).

Следует обратить особое внимание на спектральное положение в спектрах люминесценции слабой, но не перекрывающейся с другими, полосы, соответствующей электронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. В образцах, имеющих структуру арагонита, максимум этой полосы находится при $\lambda_{\text{max}} = 578.6 \text{ nm}$ (рис. 8, спектры 1–4). В то время как в соединениях, имеющих структуру ватерита, максимум этой полосы находится при 580.4 nm (рис. 8, спектры 9–12). Поэтому полоса, соответствующая электронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, может служить индикатором структурного состояния образца, также как и полоса $\lambda_{\text{ex}} = 469 \text{ nm}$ в СВЛ. Если λ_{max} меньше 580 nm, то образец имеет структуру арагонита, если λ_{max} больше 580 nm, то образец имеет структуру ватерита.

На основании сопоставления результатов рентгенофазового анализа и спектральных исследований можно сделать вывод о том, что наблюдается соответствие между структурой и спектральными характеристиками ортоборатов $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. Увеличение x приводит к последовательной смене различных структурных модификаций. При $0 \leq x \leq 0.1$ соединение имеет структуру арагонита и в СВЛ и СЛ наблюдаются полосы, соответствующие структуре арагонита (рис. 6, спектр 1, рис. 8, спектры 1, 2). При $0.1 < x < 0.8$ образцы являются двухфазными, они содержат фазы арагонита и ватерита, и спектры этих образцов содержат полосы арагонитной и ватеритной модификаций (рис. 6, спектры 5, 6, рис. 8, спектры 5–8). При $0.8 < x \leq 0.99$ ортобораты имеют структуру ватерита и в СВЛ и СЛ наблюдаются полосы ватеритной модификации (рис. 6, спектры 7, 8, рис. 8, спектры 9–12).

Важно отметить, что формирование фазы ватерита в ортоборатах $\text{La}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющих структуру арагонита, происходит при $x > 0.1$ вначале в объеме микрокристаллов этих образцов. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Lu^{3+} фаза ватерита

образуется и на поверхности образца. Этот процесс подобен образованию фазы ватерита в объеме ортобората $Lu_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$ при $x \geq 0.15$ [9].

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров, а также спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема синтезированных при 970°C ортоборатов $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. Установлено однозначное соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений.

Показано, что в ортоборатах $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$ увеличение концентрации ионов Y^{3+} приводит к последовательному изменению их структурного состояния и спектральных характеристик:

– при $0 \leq x \leq 0.1$ соединения являются однофазными и имеют структуру арагонита (пр.гр. $Pn\bar{m}$). Соответствующие структуре арагонита спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое и объеме микрокристаллов этих образцов содержат, как и в соединениях $La_{0.98-x}Lu_xEu_{0.02}VO_3$, полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.4, 591$ и 592.6 nm, соответствующие электронному переходу $5D_0 \rightarrow 7F_1$, а также полосы 611.6, 614.5, 617.4, 619.8, 621.3 и 623 nm ($5D_0 \rightarrow 7F_2$). В спектре возбуждения люминесценции наблюдается полоса $\lambda_{\text{ex}} \sim 278$ nm (полоса переноса заряда — ППЗ), а также полосы, соответствующие резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm ($7F_0 \rightarrow 5L_6$) и 466.5 nm ($7F_0 \rightarrow 5D_2$)). В ИК-спектрах наблюдаются характерные для фазы арагонита полосы поглощения 592, 612, 721, 789, 939 и 1302 cm^{-1} ;

– при $0.1 < x < 0.8$ образцы $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$ являются двухфазными, они содержат фазы арагонита и ватерита. В спектрах люминесценции и ИК-спектрах этих образцов наблюдаются полосы, характерные для структуры арагонита $La_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$ и ватерита $Y_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$;

– при $0.8 < x \leq 0.99$ ортобораты имеют структуру ватерита (пр.гр. $P6_3/m$). Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое и объеме микрокристаллов этих образцов идентичны и содержат полосы 588–596, 608–613 и 624–632 nm, характерные для $Y_{0.99}Eu_{0.01}VO_3$. В СВЛ наблюдается полоса с $\lambda_{\text{ex}} \sim 242$ nm (полоса переноса заряда — ППЗ), а также резонансные полосы 394, 466.5 и 469 nm. В ИК-спектрах фазы ватерита наблюдаются полосы поглощения 570, 711, 874, 919, 1023 и 1062 cm^{-1} .

Установлено, что при увеличении концентрации ионов Y^{3+} образование фазы ватерита в образцах $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$, исходно имеющих структуру арагонита, происходит вначале в объеме микрокристаллов образцов, а затем и во всем образце.

Впервые показано, что полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 369$ nm ($7F_0 \rightarrow 5D_2$) в СВЛ и полоса в области длин

волн 575–582 nm ($5D_0 \rightarrow 7F_0$) в СЛ соединений $La_{0.99-x}Y_xEu_{0.01}VO_3$ могут служить индикаторами структурного состояния образца. В СВЛ образцов, имеющих структуру ватерита, наблюдается полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 369$ nm, в то время как в образцах со структурой арагонита она отсутствует. Если в СЛ 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.

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] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 6, 697 (2007).
- [2] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag (1994). 233 p.
- [3] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 14, 4336 (2008).
- [4] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмыгько. *ФТТ* **57**, 1, 19 (2015).
- [5] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмыгько. *ФТТ* **57**, 8, 1558 (2015).
- [6] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Mater. Res. Bull.* **94**, 31 (2017).
- [7] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Solid State Sci.* **67**, 76 (2017).
- [8] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **62**, 12, 2110 (2020).
- [9] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **63**, 12, 2142 (2021).
- [10] Н.И. Стеблевская, М.И. Белобелецкая, М.А. Медков. *Журн. неорганической химии* **66**, 4, 440 (2021).
- [11] J. Guang, C. Zhang, C. Wang, L. Liu, C. Huang, S. Ding. *Cryst. Eng. Commun.* **14**, 579 (2012).
- [12] J. Zhang, M. Yang, H. Jin, X. Wang, X. Zhao, X. Liu, L. Peng. *Mater. Res. Bull.* **47**, 247 (2012).
- [13] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 9–10, 1030 (1961).
- [14] J. Hölsä. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 1–2, 257 (1987).
- [15] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [16] R.S. Roth, J.L. Waring, E.M. Levin. *Proc. 3rd. Conf. Rare Earth Res. Clearwater, Fla* (1964). P. 153.

- [17] J. Zhang, M. Yang, H. Jin, X. Wang, X. Zhao, X. Liu, L. Peng. *Mater. Res. Bull.* **47**, 247 (2012).
- [18] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова. *ФТТ* **55**, 7, 1369 (2013).
- [19] Heng-Wei Wei, Li-Ming Shao, Huan Jiao, Xi-Ping Jing. *Opt. Mater.* **75**, 442 (2018).
- [20] Ling Li, Shihong Zhou, Siyuan Zhang. *Solid State Sci.* **10**, 1173 (2008).
- [21] A. Szczeszak, T. Grzyb, St. Lis, R.J. Wiglusz. *Dalton Transact.* **41**, 5824 (2012).
- [22] A. Haberer, R. Kaindl, H. Huppertz, Z. Naturforsch. B **65**, 1206 (2010).
- [23] R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi, G. Prasad, D.J. Prakash, M. Vital. *Mater. Res. Bull.* **46**, 8, 1219 (2011).
- [24] Jin Teng-Teng, Zhang Zhi-Jun, Zhang Hui, Zhao Jing-Tai. *J. Inorg. Mater.* **28**, 10, 1153 (2013).
- [25] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 7, 933 (2021).
- [26] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. *ФТТ* **63**, 10, 1615 (2021).
- [27] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТТ* **64**, 4, 474 (2022).
- [28] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 8, 1458 (2006).
- [29] S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, V.V. Sinitsyn, I.M. Shmyt'ko, B.S. Red'kin, S.S. Khasanov. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55**, 1–3, 1128 (2008).
- [30] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын. *ЖЭТФ* **137**, 5, 867 (2010).
- [31] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель*. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [32] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [33] D. Hrrniak, E. Zych, L. Kerinski, W. Strek. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1, 11 (2003).
- [34] А.Г. Рябухин. *Изв. Челябинского науч. центра* **4**, 33 (2000).
- [35] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. RES. Natl. Bur.* **65A**, 3, 173 (1961).
- [36] W.C. Steele, J.C. Decius. *J. Chem. Phys.* **25**, 6, 1184 (1956).
- [37] J.P. Laperches, P. Tarte. *Spectrochim. Acta* **22**, 1201 (1966).
- [38] J.H. Denning, S.D. Ross. *Spectrochim. Acta* **284**, 1775 (1982).

Редактор Т.Н. Василевская