

Эволюция структурных и спектральных характеристик ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

© 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 18 октября 2022 г.

В окончательной редакции 18 октября 2022 г.

Принята к публикации 19 октября 2022 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, спектров люминесценции и морфологии синтезированных при 970°C ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$). При увеличении концентрации Sm^{3+} наблюдается последовательная смена пяти структурных состояний: кальцит ($0 \leq x \leq 0.1$) \rightarrow кальцит + ватерит ($0.1 < x < 0.3$) \rightarrow ватерит ($0.3 \leq x \leq 0.95$) \rightarrow ватерит + триклинная фаза ($0.95 < x \leq 0.98$) \rightarrow триклинная фаза ($0.98 < x \leq 1$). Широкая область концентраций Sm^{3+} , при которых существует фаза ватерита ($0.3 \leq x \leq 0.95$) и очень узкая область образования триклинной фазы ($0.98 < x \leq 1$) являются важными отличительными особенностями этой системы. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Показано, что фаза ватерита появляется в объеме микрокристаллов образцов, имеющих структуру кальцита.

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54308.504

1. Введение

Бораты, содержащие редкоземельные ионы, являются эффективными люминофорами и могут быть использованы в качестве материалов для цветных дисплеев, рентгенолюминофоров, светодиодных источников света [1–5]. Спектральные характеристики этих соединений определяются как электронной структурой оптически активных центров свечения, так и кристаллической структурой матрицы, в которой они находятся. Например, для ионов Eu^{3+} в боратах, имеющих структуру кальцита $\text{Me}(\text{BO}_3):\text{Eu}$, $\text{Me} = \text{Lu}, \text{In}$ и ватерита $\text{Re}(\text{BO}_3):\text{Eu}$, $\text{Re} = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$ характерно оранжевое и красное свечение, соответственно [3,6–9]. Интенсивность свечения при резонансном возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) ионов Eu^{3+} , находящихся в боратах со структурой ватерита, более чем на порядок выше, чем в образцах, имеющих структуру кальцита. Поэтому изменение структурного состояния соединений, содержащих оптически активные редкоземельные ионы, позволяет направленным образом изменять их спектральные характеристики.

Как известно, борат лютетия (LuBO_3) имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит, который образуется при синтезе LuBO_3 при $T = 750\text{--}850^\circ\text{C}$, и кальцит, образующийся при $T = 970\text{--}1100^\circ\text{C}$ [10–12]. Ортобораты ReBO_3 ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) и (InBO_3) имеют одну структурную модификацию: ReBO_3 — ватерит, InBO_3 — кальцит [10–15]. Соединения LaBO_3 и PrBO_3 имеют два фазовых состояния. Низкотемпературной фазой этих соединений является орторомбическая фаза—аргонит (пр. гр. $Pnam$). При $T = 1488^\circ\text{C}$ LaBO_3

переходит в высокотемпературную моноклинную фазу (пр. гр. $P2_1/m$), а PrBO_3 при $T = 1500^\circ\text{C}$ — в триклинную фазу (пр. гр. $P-1$) [16–21].

Следует отметить, что ионы La^{3+} в структуре аргонита окружены девятью ионами кислорода, а ионы бора имеют тригональную координацию по кислороду [18–21]. Ионы Lu^{3+} в структуре кальцита, например в LuBO_3 , окружены шестью ионами кислорода, а атомы бора имеют такую же, как в аргоните, тригональную координацию по кислороду — $(\text{BO}_3)^{3-}$ [22]. В то же время, в структуре ватерита ионы Lu^{3+} окружены восьмью ионами кислорода, а три атома бора с тетраэдрическим окружением по кислороду образуют группу $(\text{B}_3\text{O}_9)^{9-}$ в виде трехмерного кольца [23,24].

В работах [8,25–28] исследованы структурные и спектральные характеристики ортоборатов $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$), $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. В ортоборате $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, синтезированном при $T = 780^\circ\text{C}$ (температуре существования низкотемпературного ватерита LuBO_3), при увеличении концентрации In наблюдается следующая последовательность структурных модификаций (ПСМ): ватерит ($0 \leq x < 0.03$) \rightarrow ватерит + кальцит ($0.03 \leq x < 0.1$) \rightarrow кальцит ($x \leq 0.1$). В соединениях $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$), синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuBO_3), при увеличении концентрации Re наблюдается последовательное изменение структурных состояний (табл. 1): кальцит ($0 \leq x \leq 0.05\text{--}0.1$) \rightarrow кальцит + ватерит

Таблица 1. Области концентраций Re , в которых существуют определенные структурные состояния ортоборатов $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{BO}_3$ ($Re = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ и Y)

| Соединение | Значения x , при которых существуют указанные структуры | | |
|--|---|--|--------------------|
| | Кальцит ($R\bar{3}c$) | Кальцит ($R\bar{3}c$) + Ватерит ($C2/c$) | Ватерит ($C2/c$) |
| $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ | $0 \leq x \leq 0.05$ | $0.05 < x \leq 0.1$ | $x > 0.1$ |
| $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ | $0 \leq x \leq 0.07$ | $0.07 < x < 0.2$ | $x \geq 0.2$ |
| $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ | $0 \leq x \leq 0.09$ | $0.09 < x < 0.2$ | $x \geq 0.2$ |
| $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Y}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ | $0 \leq x \leq 0.10$ | $0.1 < x < 0.25$ | $x \geq 0.25$ |

($0.05-0.1 < x \leq 0.1-0.25$) → ватерит ($x > 0.1-0.25$). Так как при 970°C ортоборат LaBO_3 имеет структуру арагонита, а LuBO_3 — структуру кальцита, то можно было бы ожидать, что в синтезированных при 970°C соединениях $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ при увеличении x будет наблюдаться следующая ПСМ: арагонит → арагонит + кальцит → кальцит. Однако, как показано в работе [27], в этих образцах наблюдается другая последовательность чередования структурных состояний: арагонит ($0 \leq x < 0.15$) → арагонит + ватерит ($0.15 \leq x \leq 0.8$) → ватерит ($0.8 < x < 0.88$) → ватерит + кальцит ($0.88 \leq x < 0.93$) → кальцит ($0.93 \leq x \leq 0.98$). Такая же последовательность изменения структурных состояний наблюдается и в ортоборатах $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. Отличие заключается лишь в том, что в этих образцах однофазный ватерит образуется в более широком интервале концентраций Lu^{3+} ($0.6 < x \leq 0.8$) [28].

Важно отметить, что в $\text{Lu}_{0.98-x}\text{In}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$, синтезированном при $T = 780^\circ\text{C}$, однофазный кальцит образуется уже при концентрации In 10 at.%, а в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($Re = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$), синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$, ватерит образуется при концентрациях Re 10–25 at.% (табл. 1). В то же время, в соединениях $\text{La}_{0.98-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.02}\text{BO}_3$ и $\text{Pr}_{0.99-x}\text{Lu}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$, кальцит образуется только лишь при концентрациях Lu^{3+} 93 и 95 at.% соответственно.

Как отмечалось, в работах [8,25–29] проводились исследования структурных и спектральных характеристик соединений $\text{LuBO}_3(\text{Eu})$ и боратов, имеющих одну из структур: кальцита, ватерита или арагонита. Представляется целесообразным проведение подобных исследований соединений $\text{LuBO}_3(\text{Eu})$ и бората, имеющего структурную модификацию, отличную от перечисленных выше структур. Этим требованиям удовлетворяет SmBO_3 , который имеет при $T = 970^\circ\text{C}$ триклинную структуру, а при температуре $T = 1065-1150^\circ\text{C}$ (по данным разных работ) переходит в структуру ватерита [10,30–32].

В соединениях $\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3(\text{Eu})$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuBO_3 и триклинной фазы SmBO_3), при увеличении x можно было бы ожидать следующую последовательность чередования структурных модификаций: кальцит → кальцит + триклинная фаза → триклинная фаза.

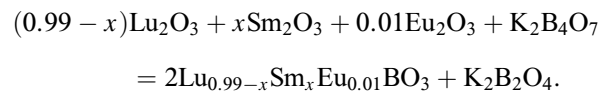
Однако, как показано в настоящей работе, наблюдается другая, более сложная последовательность чередования структурных состояний.

В настоящей работе проведены исследования изменений структуры, ИК-спектров, спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$. Установлено соответствие между структурой и спектральными характеристиками этих соединений. Ионы Eu^{3+} , как и в предыдущих наших исследованиях, использовались в качестве оптически активных и структурно-чувствительных меток в количествах, не влияющих на структурные перестройки ортоборатов.

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортоборатов составов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ получали взаимодействием оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората калия по реакции



Взятое в реакцию количество тетрабората калия обеспечивало избыток борсодержащего реагента на 10–20% относительно стехиометрического количества. Исходными соединениями для синтеза ортоборатов были тетрагидрат тетрабората калия $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 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

Таблица 2. Содержание фаз кальцита (К), ватерита (В) и триклинной фазы (Тр) в ортоборатах $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Eu}_y\text{BO}_3$

| Концентрация Re , at.% | | | К, % | V_K , Å ³ | В, % | V_B , Å ³ | Тр, % | V_{Tr} , Å ³ |
|--------------------------|------|----|------|------------------------|------|------------------------|-------|---------------------------|
| Lu | Sm | Eu | | | | | | |
| 99 | 0 | 1 | 100 | 113.08 | 0 | — | 0 | — |
| 89 | 10 | 1 | 100 | 113.89 | 0 | — | 0 | — |
| 79 | 20 | 1 | 69 | 114.25 | 31 | 106.50 | 0 | — |
| 74 | 25 | 1 | 39 | 114.19 | 61 | 106.39 | 0 | — |
| 69 | 30 | 1 | 0 | — | 100 | 106.53 | 0 | — |
| 49 | 50 | 1 | 0 | — | 100 | 108.52 | 0 | — |
| 29 | 70 | 1 | 0 | — | 100 | 110.79 | 0 | — |
| 9 | 90 | 1 | 0 | — | 100 | 113.92 | 0 | — |
| 5 | 95 | 0 | 0 | — | 100 | 115.01 | 0 | — |
| 3.5 | 96.5 | 0 | 0 | — | 44 | 114.92 | 56 | 117.61 |
| 2 | 98 | 0 | 0 | — | 9 | 114.76 | 91 | 117.42 |
| 0 | 100 | 0 | 0 | — | 0 | — | 100 | 117.58 |

Примечание. V_K — объем элементарной ячейки кальцита ($Z = 6$), приведенный к $Z = 2$; V_B — объем элементарной ячейки ватерита, $Z = 2$; V_{Tr} — объем элементарной ячейки тригональной фазы ($Z = 4$), приведенный к $Z = 2$.

тщательно перетирала 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 сушили 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 $\text{CuK}\alpha$ -излучении, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, 40 kV, 35 mA. Угловой интервал $2\theta = 10\text{--}140^\circ$. Фазовый анализ образцов и расчет параметров решетки проводили с использованием программ Match и PowderCell 2.4.

ИК-спектры поглощения образцов измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне $400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Для измерений порошки поликристаллов перетирались в агатовой ступке, а затем тонким слоем наносились на кристаллическую шлифованную подложку KBr.

Морфология образцов изучалась с использованием рентгеновского микроанализатора Supra 50VP с приставкой для EDS INCA (Oxford).

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — лампы ДКСШ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон $200\text{--}1000 \text{ nm}$, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности $200\text{--}800 \text{ nm}$) и

усилительной системой. Монохроматор МДР-4 использовался для изучения спектров возбуждения люминесценции образцов, монохроматор МДР-6 применялся для изучения спектров люминесценции.

Спектральные и структурные характеристики, а также морфологию образцов, исследовали при комнатной температуре.

3. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошковых образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ представлены на рис. 1. Фазовый состав исследуемых соединений и объемы элементарных ячеек приведены на рис. 2, 3 и в табл. 2. В интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.1$ ортобораты $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ являются однофазными со структурой кальцита, пр. гр. $R\bar{3}c$ № 167 (PDF 72-1053), $Z = 6$. В интервале $0.1 < x < 0.3$ образцы двухфазные — они содержат фазы кальцита и ватерита, пр. гр. $P6_3/mmc$ № 194 (PDF 74-1938), $Z = 2$. В широком интервале концентраций $0.3 \leq x \leq 0.95$ образцы являются однофазными со структурой ватерита. Образцы состава $\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ при $0.95 < x \leq 0.98$ двухфазные — они содержат наряду с ватеритом триклинную фазу SmBO_3 , пр. гр. $P(-1)$ № 2 (PDF 88-2007), $Z = 4$. Образец состава SmBO_3 является однофазным и имеет триклинную структуру. Следует отметить, что в интервале концентраций Sm^{3+} 95–100 at.% наблюдается кардинальное изменение структуры образцов (рис. 1, 2, табл. 2). Поэтому, чтобы исключить влияние ионов Eu^{3+} на структуру образцов, в этом интервале концентраций Sm^{3+} легирование соединений ионами Eu^{3+} не проводилось (рис. 1, 2, табл. 2).

В однофазных образцах со структурой кальцита при $0 \leq x \leq 0.1$ с увеличением концентрации ионов самария происходит рост объема элементарной ячейки (рис. 3,

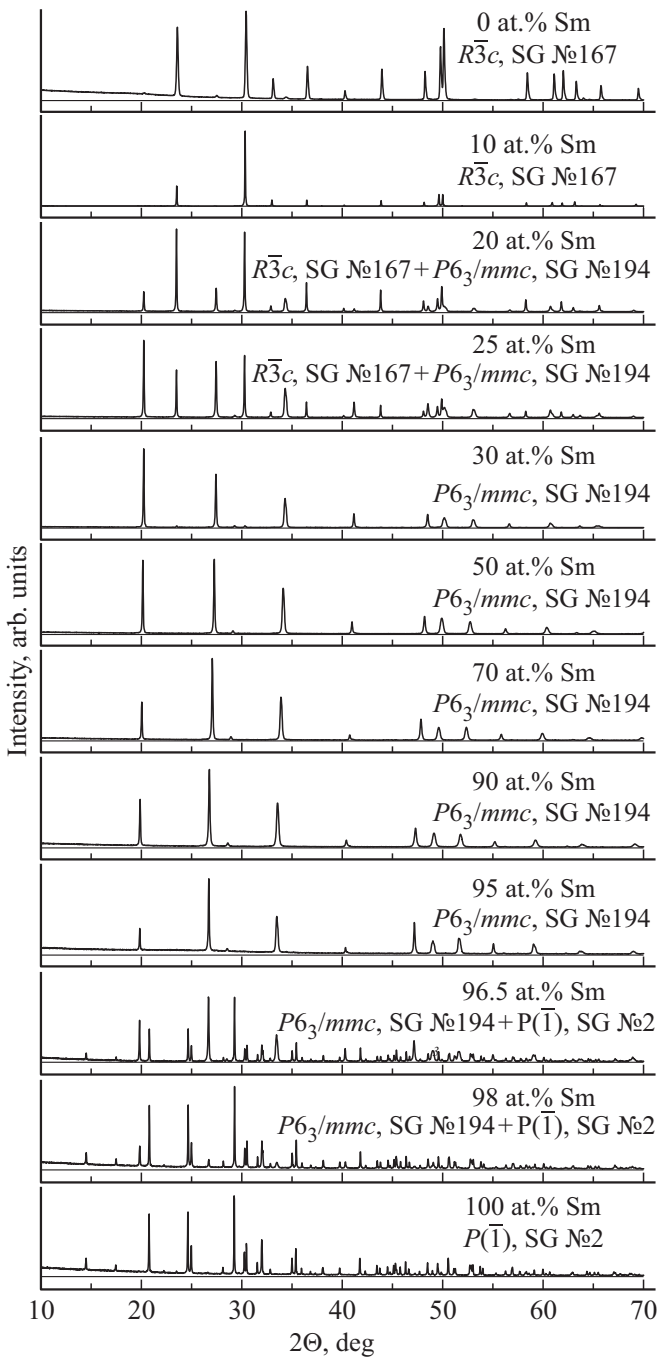


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$.

табл. 2). Это свидетельствует о том, что ионы Sm^{3+} , имеющие ионный радиус 1.00148 Å, замещают ионы Lu^{3+} , которые имеют меньший ионный радиус (0.86722 Å) [33]. Максимально возможное растворение ионов Sm^{3+} в решетке кальцита составляет ~ 10 ат.%. Состав образующегося твердого раствора ~ $\text{Lu}_{0.89}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. При дальнейшем легировании дополнительный самарий уже не входит в структуру кальцита, а расходуется на рост количества фазы ватерита. В двухфазной области (кальцит + ватерит) в интервале концентраций $0.2 \leq x < 0.3$

изменения объемов элементарных ячеек не наблюдается, меняется только соотношение количеств фаз кальцита и ватерита. В однофазных образцах со структурой ватерита при $0.3 \leq x \leq 0.95$ с ростом концентрации Sm^{3+} наблюдается увеличение объема элементарной ячейки, что свидетельствует о том, что ионы самария замещают ионы лютеция в решетке ватерита в соединениях $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 3).

На рис. 4 показан сдвиг дифракционной линии (100) ватерита в однофазных образцах при увеличении концентрации легирующей добавки самария от 30 до 95%. Сдвиг линии происходит в сторону меньших углов, т.е. больших межплоскостных расстояний, так как ионный радиус Sm^{3+} (1.00148 Å) больше, чем ионный

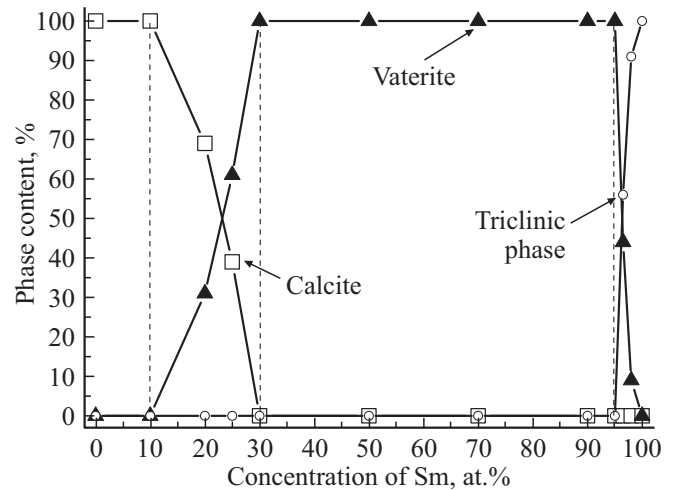


Рис. 2. Фазовый состав синтезированных образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ в зависимости от концентрации Sm^{3+} в шихте: квадрат — кальцит, треугольник — ватерит, круг — триклинная фаза.

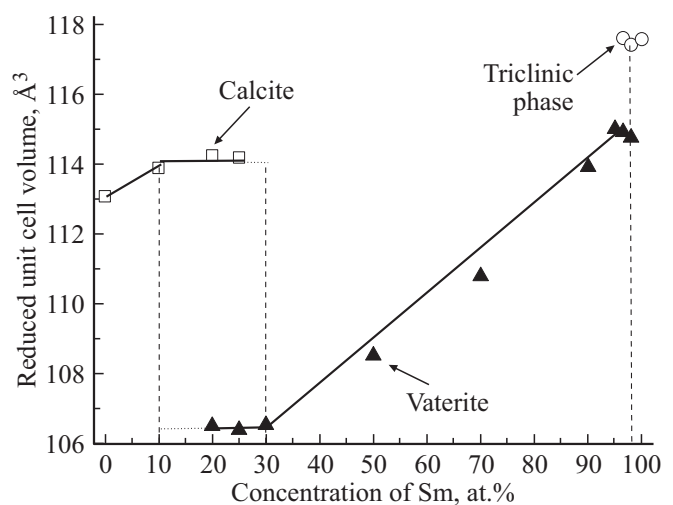


Рис. 3. Объемы элементарных ячеек структурных модификаций $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, приведенные к $Z = 2$: квадрат — кальцит, треугольник — ватерит, круг — триклинная фаза.

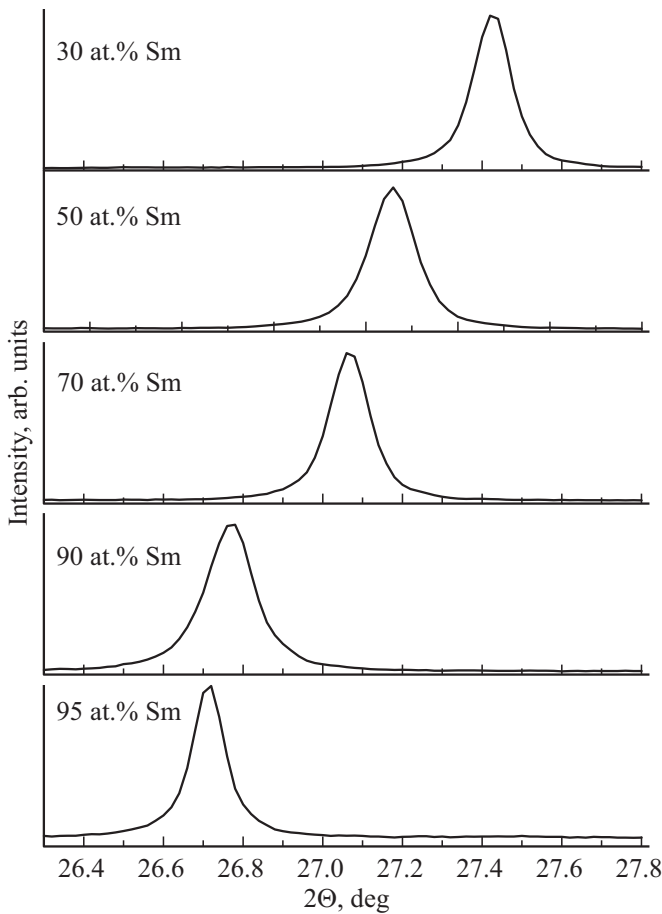


Рис. 4. Положение дифракционного пика (100) для однофазных образцов (ватерит) $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.3 \leq x \leq 0.95$.

радиус Lu^{3+} (0.86722 \AA). Такое смещение коррелирует с увеличением объема ячейки ватерита в соединениях $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при замещении ионов Lu^{3+} ионами Sm^{3+} .

Примерный состав фазы ватерита, оцененный по границе изменения объема ячейки при переходе от двухфазной области (кальцит + ватерит) к однофазному ватериту, — $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 3). Примерный состав максимально легированного самарием ватерита, оцененный по границе изменения объема ячейки при переходе от ватерита к двухфазной области (ватерит + триклинная фаза), отвечает формуле $\text{Lu}_{0.05}\text{Sm}_{0.95}\text{BO}_3$. Таким образом, область составов, в которой наблюдается однофазный ватерит, находится в пределах от $\sim \text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ до $\sim \text{Lu}_{0.05}\text{Sm}_{0.95}\text{BO}_3$. В двухфазной области (ватерит + триклинная фаза) при $0.95 < x \leq 0.98$ наблюдается изменение соотношения количеств этих двух фаз и при составе SmBO_3 образец является однофазным с триклинной структурой. Одновременно два фазовых состояния ватерит и триклинная фаза в соединениях $\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ наблюдаются в очень узком

интервале концентраций Sm^{3+} $0.95 < x \leq 0.98$. В еще более ограниченном интервале концентраций Sm^{3+} (при $0.98 < x \leq 1$) образец является однофазным и имеет триклинную структуру.

На основании результатов рентгеноструктурных исследований можно сделать вывод о том, что в ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuBO_3 и триклинной фазы SmBO_3), при увеличении концентрации Sm^{3+} наблюдается последовательная смена пяти структурных состояний: кальцит ($0 \leq x \leq 0.1$) → кальцит + ватерит ($0.1 < x < 0.3$) → ватерит ($0.3 \leq x \leq 0.95$) → ватерит + триклинная фаза ($0.95 < x \leq 0.98$) → триклинная фаза ($0.98 < x \leq 1$). Таким образом, несмотря на то, что при 970°C равновесными для LuBO_3 и SmBO_3 являются кальцит и триклинная фаза, при концентрациях самария 30–95 at.% ортобораты $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ имеют структуру ватерита. Эта ситуация подобна той, которая наблюдается в соединениях $\text{Re}_{1-x}\text{Lu}_x\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}$), синтезированных при 970°C (температуре существования фазы арагонита ReBO_3 и кальцитной фазы LuBO_3). При увеличении концентрации лютеция $\text{Re}_{1-x}\text{Lu}_x\text{BO}_3$ (Eu) имеет структуру арагонита, затем ватерита и, наконец, кальцита [28,29].

Важно отметить, что интервал концентраций Sm^{3+} , в котором существует фаза ватерита в синтезированных при 970°C ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, очень широкий — $0.3 \leq x \leq 0.95$, в то же время, триклинная фаза существует в очень узком интервале — $0.98 < x \leq 1$.

4. Морфология образцов

Ортобораты $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$, которые, согласно данным рентгенофазового анализа имеют структуру кальцита (табл. 2), содержат хорошо ограненные микрокристаллы размером $\sim 2\text{--}8 \mu\text{m}$ (рис. 5, a). В двухфазной области ($0.1 < x < 0.3$) в образцах, наряду с более крупными ($2\text{--}5 \mu\text{m}$), появляются мелкие микрокристаллы ($0.5\text{--}2 \mu\text{m}$). Согласно данным рентгенофазового анализа увеличение концентрации ионов Sm^{3+} приводит к уменьшению количества кальцита и увеличению доли ватерита (табл. 2). При увеличении доли ватеритной фазы количество мелких микрокристаллов ($0.5\text{--}2 \mu\text{m}$) растет (рис. 5, b, c). Морфология образцов, имеющих структуру ватерита (при $0.3 \leq x \leq 0.95$) (табл. 2), существенно изменяется при увеличении концентрации ионов Sm^{3+} (рис. 5, c, d, e, f, g). В соединениях, содержащих 30 и 50 at.% самария наблюдаются мелкие микрокристаллы ($0.5\text{--}2 \mu\text{m}$) и более крупные, размер которых $3\text{--}5 \mu\text{m}$ (рис. 5, c, d). Образцы $\text{Lu}_{0.29}\text{Sm}_{0.7}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержат бесформенные мелкие ($0.5\text{--}2 \mu\text{m}$) и более крупные ($3\text{--}5 \mu\text{m}$) микрокристаллы, которые имеют многочисленные нарушения сплошности (трещи-

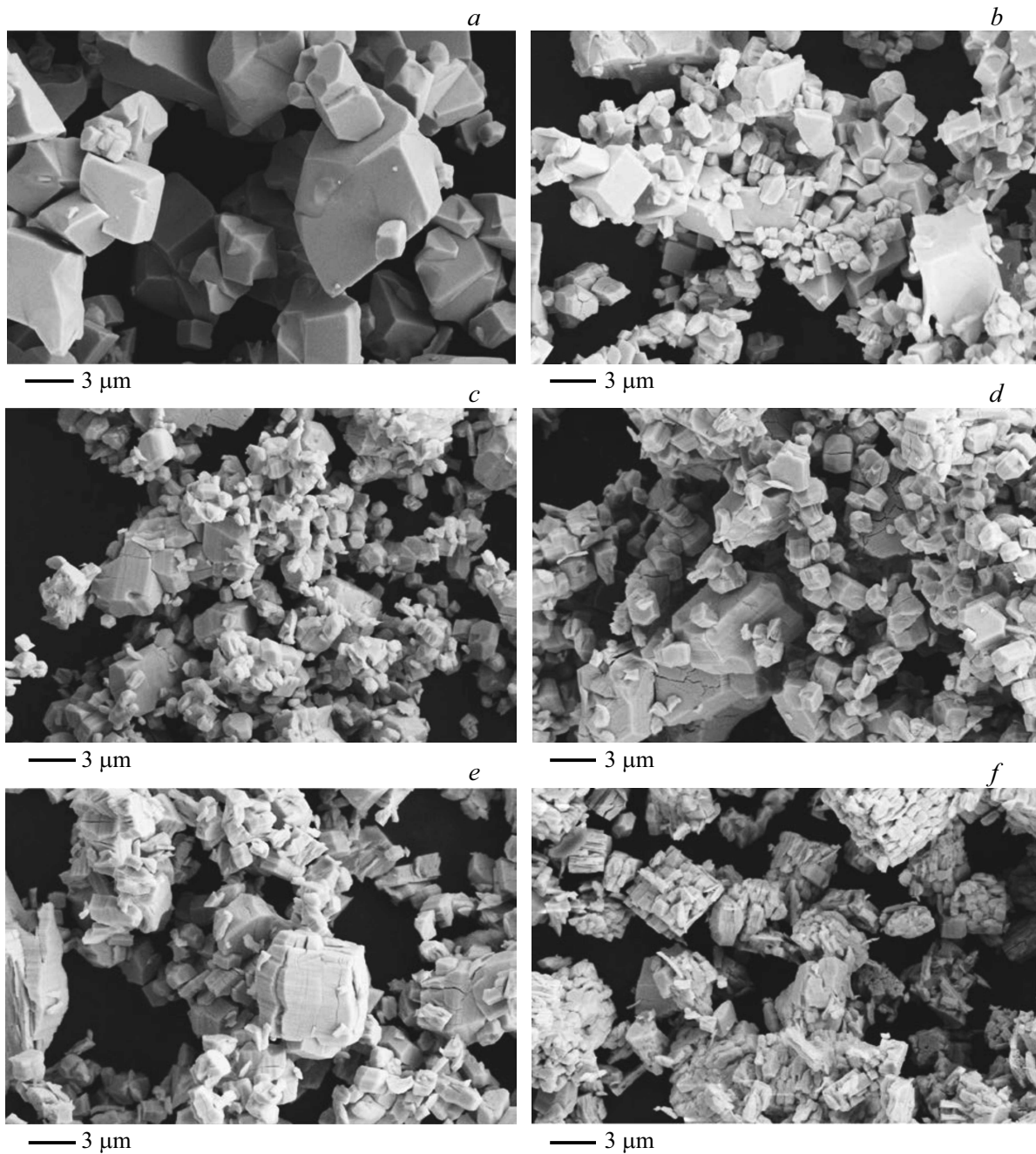


Рис. 5. Морфология образцов *a* — $\text{Lu}_{0.89}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *b* — $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *c* — $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *d* — $\text{Lu}_{0.49}\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *e* — $\text{Lu}_{0.29}\text{Sm}_{0.7}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *f* — $\text{Lu}_{0.09}\text{Sm}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; *g* — $\text{Lu}_{0.05}\text{Sm}_{0.95}\text{BO}_3$; *h* — $\text{Lu}_{0.035}\text{Sm}_{0.965}\text{BO}_3$; *k* — $\text{Lu}_{0.02}\text{Sm}_{0.98}\text{BO}_3$; *l* — SmBO_3 .

ны) (рис. 5, *e*). В соединениях $\text{Lu}_{0.09}\text{Sm}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ наблюдаются мелкие микрокристаллы ($0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$), сгруппированные в более крупные образования размером $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ (рис. 5, *f*). Такая морфология образцов, содержащих 90 at.% самария, обусловлена, скорее всего, тем, что мелкие микрокристаллы образовались в результате разрушения более крупных микрокристаллов. Совершенно другая морфология наблюдается в образцах $\text{Lu}_{0.05}\text{Sm}_{0.95}\text{BO}_3$. Эти образцы, имеющие также структуру ватерита, состоят из тонких пластин-

чатых микрокристаллов и отдельных микрокристаллов ($3\text{--}6\ \mu\text{m}$) с многочисленными трещинами (рис. 5, *g*). Соединения $\text{Lu}_{0.035}\text{Sm}_{0.965}\text{BO}_3$ содержат пластинчатые микрокристаллы $0.2 \times 3\text{--}5\ \mu\text{m}$ и микрокристаллы размером $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ с многочисленными нарушениями сплошности (трещины), а также хорошо ограниченные микрокристаллы размером $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ (рис. 5, *h*). Образцы $\text{Lu}_{0.02}\text{Sm}_{0.98}\text{BO}_3$, содержащие 44% ватерита и 56% триклинной фазы и SmBO_3 , имеющие триклинную структуру (табл. 2), состоят из хорошо ограниченных

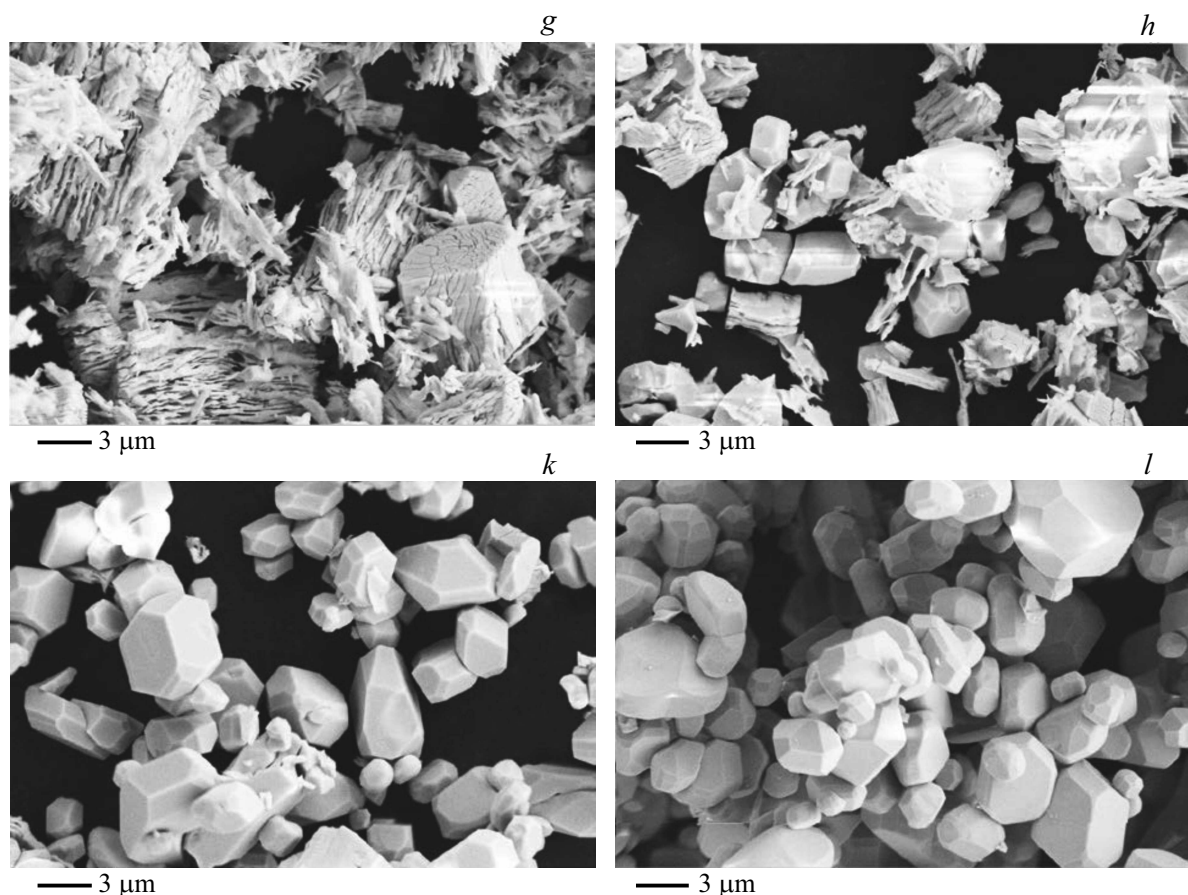


Рис. 5 (продолжение).

микрористаллов, размер которых составляет 2–6 μm (рис. 5, *k, l*).

Таким образом, исследование морфологии ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$ показало, что образцы фазы кальцита ($x = 0.1$) и триклинной фазы SmVO_3 состоят из хорошо ограненных микрористаллов. Для всех остальных составов морфология образцов более сложная и зависит от концентрации самария.

5. Результаты ИК-спектроскопии

Ортобораты редкоземельных элементов с общей формулой ReVO_3 ($\text{Re} = \text{La-Lu}$) отличаются многообразием кристаллических структур, в которых атомы бора имеют тригональную (BO_3), либо тетраэдрическую (BO_4) координацию по кислороду. В первом случае молекулярные орбитали трех атомов кислорода и атома бора находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, а в случае четырех атомов кислорода — в состоянии sp^3 -гибридизации, что существенно влияет на ИК-спектры редкоземельных ортоборатов. Поэтому ИК-спектроскопия используется как дополнительный метод для идентификации структур этих соединений.

На рис. 6 приведены ИК-спектры поглощения образцов ряда исследуемых соединений

$\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$). В спектре образца состава $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($x = 0$), который по данным рентгенофазового анализа (табл. 2) имеет структуру кальцита, наблюдаются полосы поглощения с максимумами 629, 747, 773 и 1239 cm^{-1} , обусловленные колебанием связей В–О в структуре с тригональной координацией атомов бора, характерной для фазы кальцита (рис. 6, спектр 1) [22,25,39]. В соответствии с анализом внутренних колебаний иона $(\text{BO}_3)^{3-}$ в структуре кальцита [22], полосу ИК-поглощения 629 cm^{-1} можно отнести к деформационному плоскостному колебанию ν_4 , дублет 747, 773 — к деформационному внеплоскостному колебанию ν_2 , а полосу поглощения 1239 cm^{-1} — к антисимметричному валентному колебанию ν_3 (рис. 6, спектр 1). Спектр образца состава $\text{Lu}_{0.89}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ (рис. 6, спектр 2) совпадает со спектром 1, т.е. содержит тот же набор полос поглощения, обозначенных „с“. По данным рентгенофазового анализа в этом образце фаза кальцита составляет 100%.

С увеличением концентрации Sm^{3+} в спектрах образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) наряду с полосами фазы кальцита появляются дополнительные полосы „v“ (рис. 6, спектры 3,4). Их интенсивность возрастает с увеличением концентрации Sm^{3+} ,

а интенсивность полос фазы кальцита „с“ уменьшается. По результатам рентгенофазового анализа образцы $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ является двухфазными с соотношением фаз кальцит/ватерит 69/31 и 39/61% соответственно.

В спектре образца состава $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (рис. 6, спектр 5) наблюдаются только полосы поглощения, обозначенные „v“ — 572, 717, 879, 936, 1038 и 1082 cm^{-1} , характерные для фазы ватерита с тетраэдрической координацией атомов бора [22,25]. Как показал рентгенофазовый анализ, образец $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ является однофазным со структурой ватерита (табл. 2). Ранее было установлено, что при концентрациях редкоземельного элемента больших 15–20 at.%, соединения $\text{Lu}_{1-x}\text{Re}_x\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Dy}$ и Y) имеют структуру ватерита [25]. Аналогичная ситуация наблюдается в соединениях $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.3 \leq x \leq 0.95$. ИК-спектры образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0.3 \leq x \leq 0.95$ (рис. 6, спектры 5–9) содержат только полосы поглощения, характерные для фазы ватерита „v“. Согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 2) эти образцы действительно имеют структуру ватерита. Следует заметить, что в области существования фазы ватерита ($0.3 \leq x \leq 0.95$) при увеличении x происходит сдвиг максимумов полос поглощения, обусловленных колебаниями связей В–О, в сторону низких энергий (рис. 6, спектры 5–9, пунктир). В образце состава $\text{Lu}_{0.04}\text{Sm}_{0.95}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ наблюдаются полосы поглощения 566, 690, 856, 914, 995 и 1041 cm^{-1} . Этот сдвиг коррелирует с увеличением объема элементарной ячейки ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при увеличении x в диапазоне $0.3 \leq x \leq 0.95$ (рис. 3).

В спектре образца $\text{Lu}_{0.035}\text{Sm}_{0.965}\text{BO}_3$ наряду с полосами, характерными для фазы ватерита („v“), появляются полосы поглощения, обозначенные „t“. С увеличением концентрации Sm^{3+} интенсивность полос фазы ватерита уменьшается, а полос „t“ увеличивается (рис. 6, спектры 10, 11). В спектре образца SmBO_3 наблюдаются только полосы „t“ (рис. 6, спектр 12). Согласно данным рентгенофазового анализа образцы $\text{Lu}_{0.035}\text{Sm}_{0.965}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.02}\text{Sm}_{0.98}\text{BO}_3$ содержат фазу ватерита и триклинную фазу SmBO_3 с соотношением фаз ватерит/триклинная — 44/56 и 9/91% соответственно, а образец SmBO_3 является однофазным с триклинной структурой (табл. 2). В ИК-спектре образца SmBO_3 наблюдаются полосы поглощения 559, 576, 657, 669, 730, 755, 762, 932, 938, 1169, 1213, 1316 с плечом $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 6, спектр 12). ИК-спектр SmBO_3 , полученный в настоящей работе, аналогичен ИК-спектру, полученному для образца SmBO_3 с триклинной структурой (пр. гр. $P-1$) в работе [41].

Ранее было установлено, что низкотемпературная модификация SmBO_3 , устойчивая от комнатной температуры до $\sim 1100^\circ\text{C}$, имеет триклинную структуру, в которой атомы бора имеют тригональную координацию (планарные треугольные группы BO_3) [30,41].

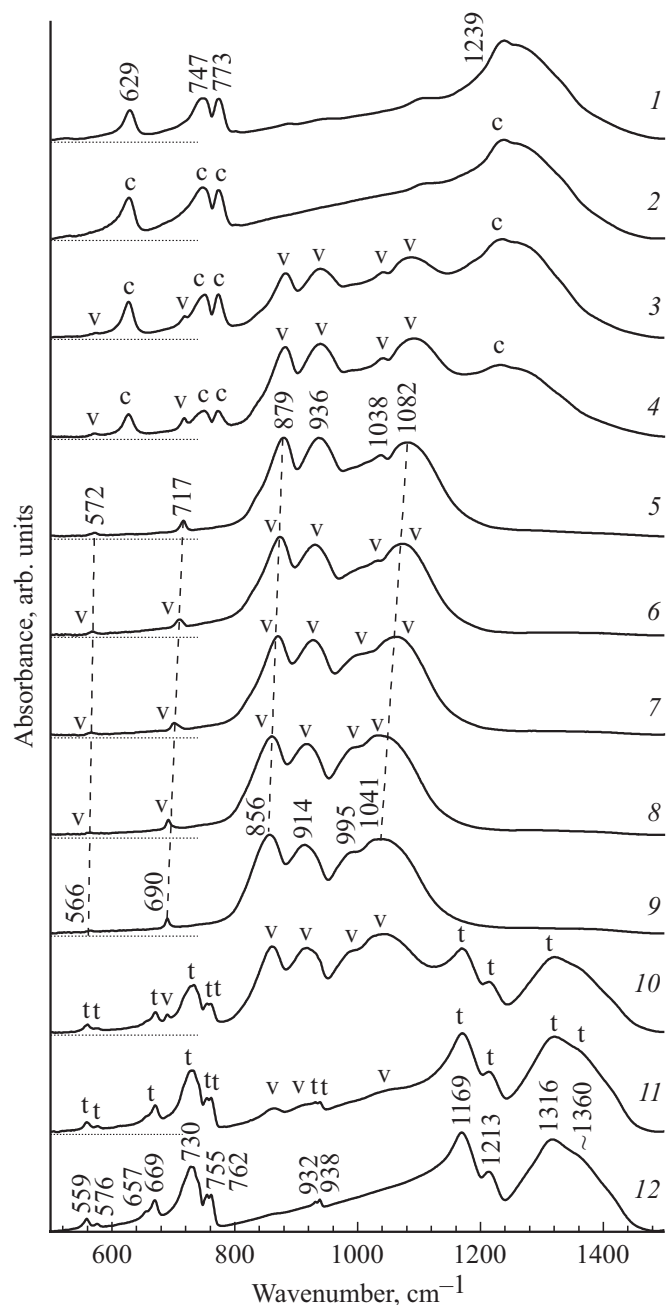


Рис. 6. ИК-спектры ортоборатов 1 — $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{Lu}_{0.49}\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{Lu}_{0.29}\text{Sm}_{0.7}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 8 — $\text{Lu}_{0.09}\text{Sm}_{0.9}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9 — $\text{Lu}_{0.05}\text{Sm}_{0.95}\text{BO}_3$; 10 — $\text{Lu}_{0.035}\text{Sm}_{0.965}\text{BO}_3$; 11 — $\text{Lu}_{0.02}\text{Sm}_{0.98}\text{BO}_3$; 12 — SmBO_3 . Для спектров 1–11 нулевые значения осей ординат показаны пунктирной линией. Для спектров 5–9 штриховыми линиями указан сдвиг линий ватеритной фазы ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при изменении концентрации самария.

В работах [20,23,31,32] была дана интерпретация полос поглощения, обусловленных колебаниями связей В–О в ИК-спектрах образцов ортоборатов с триклинной структурой, в соответствии с которой полосы погло-

шения в диапазоне $1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и полосы с максимумом 938 см^{-1} можно отнести к валентным антисимметричным и валентным симметричным колебаниям соответственно, поглощение в области $710\text{--}780\text{ см}^{-1}$ — к деформационным внеплоскостным колебаниям, а полосы в области $550\text{--}680\text{ см}^{-1}$ — к деформационным плоскостным колебаниям связей В–О.

Эволюция ИК-спектров образцов в области колебаний В–О связей с увеличением концентрации Sm^{3+} в системе $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.99$) сопровождается изменением координации атомов бора в последовательности: тригональная → тригональная + тетраэдрическая → тетраэдрическая → тетраэдрическая + тригональная → тригональная, соответствующей изменению их фазового состава: кальцит → кальцит + ватерит → ватерит → ватерит + триклинная фаза → триклинная фаза.

Таким образом, наблюдается однозначное соответствие между ИК-спектрами и структурой ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$.

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции

В спектрах люминесценции ионов Eu^{3+} в образцах $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$, имеющих структуру кальцита, наблюдаются две узкие полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 нм (электронный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) [7,9,25]. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в ватеритной модификации $\text{ReVO}_3(\text{Eu})$, где $\text{Re} = (\text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Gd})$ содержит три полосы: в области длин волн $588\text{--}596\text{ нм}$ (электронный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), $608\text{--}613$ и $624\text{--}632\text{ нм}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) [3,7,9,25,34].

Как известно, редкоземельные ионы — Re^{3+} (в том числе и Eu^{3+}) чувствительны к ближайшему окружению [35,36]. Поэтому по изменению спектральных характеристик Re^{3+} ионов можно судить об изменении их локального окружения. Ионы Eu^{3+} позволяют следить за структурным состоянием, как в объеме, так и на поверхности образца. Информацию о ближайшем окружении ионов Eu^{3+} в объеме образца можно получить, возбуждая люминесценцию ионов Eu^{3+} светом с энергией, соответствующей резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} \sim 394$ и $\sim 466\text{ нм}$, электронные переходы ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ соответственно), в области прозрачности образцов ($\lambda > 300\text{ нм}$) [8,26,27]. Возбуждение свечения редкоземельных ионов Eu^{3+} светом с энергией, находящейся в области интенсивного поглощения образца ($\lambda = 225\text{--}300\text{ нм}$) — полоса переноса заряда (ППЗ), позволяет получить информацию о локальном окружении ионов Eu^{3+} в приповерхностном слое кристалла [8,26,27]. В работах [36–39] показано, что если ближний порядок вокруг ионов Eu^{3+} во всем образце одинаков, о чем свидетельствует совпадение спектров люминесценции (СЛ) приповерхностного слоя образца и его объема, то образец является однофазным.

6.1. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$

На рис. 7 представлены спектры люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ и 0.3) при возбуждении светом, соответствующим резонансному возбуждению ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394\text{ нм}$), и в максимуме полосы с переносом заряда ($\lambda_{\text{ex}} \sim 250\text{--}230\text{ нм}$). Следует отметить, что при увеличении концентрации Sm^{3+} интенсивность свечения образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ уменьшается и при $x > 0.3$ свечение не наблюдается. Спектры люминесценции приповерхностного слоя ($\lambda_{\text{ex}} = 250\text{ нм}$) и объема ($\lambda_{\text{ex}} = 394\text{ нм}$) образцов, содержащих 0 и $10\text{ ат.}\%$ Sm^{3+} , совпадают (рис. 7, спектры 1–4). Они содержат полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), характерные для кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$. Согласно данным рентгенофазового анализа соединение $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.1$ действительно имеет структуру кальцита (табл. 2). В спектре люминесценции (СЛ) приповерхностного слоя образца, содержащего $20\text{ ат.}\%$ Sm^{3+} , наблюдаются характерные для кальцитной модификации полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 нм (рис. 7, спектр 5). В то же время СЛ объема этого образца содержит преимущественно полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 592.5, \sim 611$ и 628 нм (рис. 7, спектр 6), характерные для ватеритной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$. О том, что в объеме образца присутствует также фаза кальцита, свидетельствует наличие в СЛ полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8\text{ нм}$ (рис. 7, спектр 6). Согласно данным рентгенофазового анализа ортоборат $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержит 69% кальцита и 31% ватерита (табл. 2). Появление в СЛ объема образца ($\lambda_{\text{ex}} = 394\text{ нм}$) полос, соответствующих структуре ватерита, свидетельствует о том, что фаза ватерита образуется вначале в объеме ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$. В спектре люминесценции приповерхностного слоя соединения $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ наибольшую интенсивность имеют полосы, соответствующие кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ — 589.8 и 595.7 нм (рис. 7, спектр 7). Кроме этих полос в СЛ образца, содержащего $25\text{ ат.}\%$ Sm , наблюдается слабая полоса в области длин волн $600\text{--}635\text{ нм}$. В спектре люминесценции объема этого образца наблюдаются только полосы, соответствующие фазе ватерита $\sim 592.5, 611$ и 628 нм (рис. 7, спектр 8). Ортоборат $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержит 31% кальцита и 69% ватерита (табл. 2). В спектре люминесценции приповерхностного слоя соединения $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$, имеющего, согласно данным рентгенофазового анализа структуру ватерита (табл. 2), наблюдается очень слабое свечение без явно выделенных максимумов (рис. 7, спектр 9). Спектр люминесценции объема образца $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ содержит только полосы, характерные для фазы ватерита $588\text{--}596\text{ нм}$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 592.5\text{ нм}$), $608\text{--}613$ и $624\text{--}632\text{ нм}$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 611$ и 628 нм) (рис. 7, спектр 10).

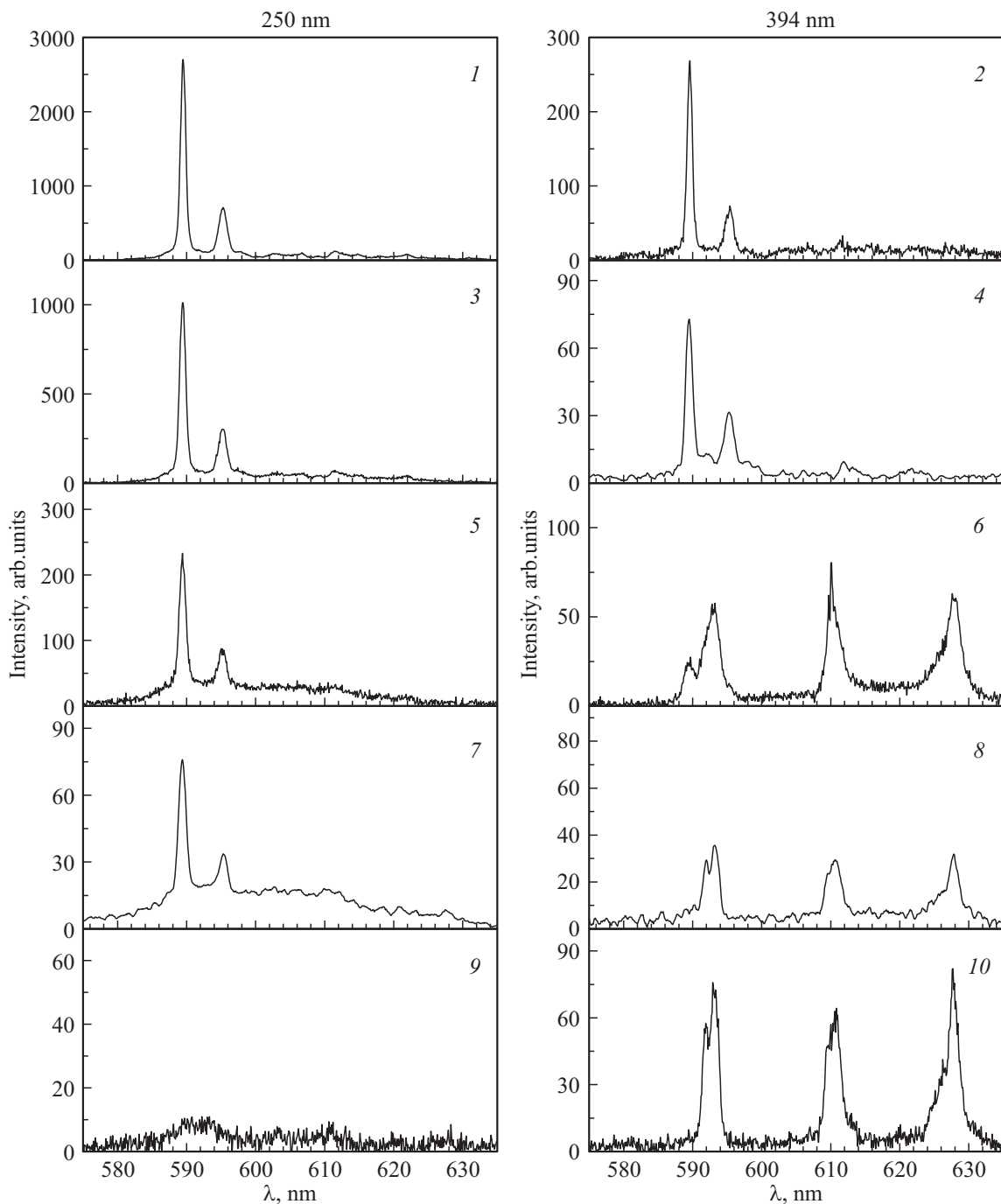


Рис. 7. Спектры люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ 1, 2 — $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3, 4 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5, 6 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7, 8 — $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 9, 10 — $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 3, 5, 7, 9 — $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$; 2, 4, 6, 8, 10 — $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Таким образом, на основании исследования спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема образцов, можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации ионов Sm^{3+} в ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ фаза ватерита появляется вначале в объеме микрокристаллов, имеющих структуру кальцита, также как и в образцах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Re}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$), синтезированных при 970°C [26,27].

6.2. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) наиболее интенсивных полос свечения ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ и 0.3 представлены на рис. 8. СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$) соединений $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.89}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ содержат

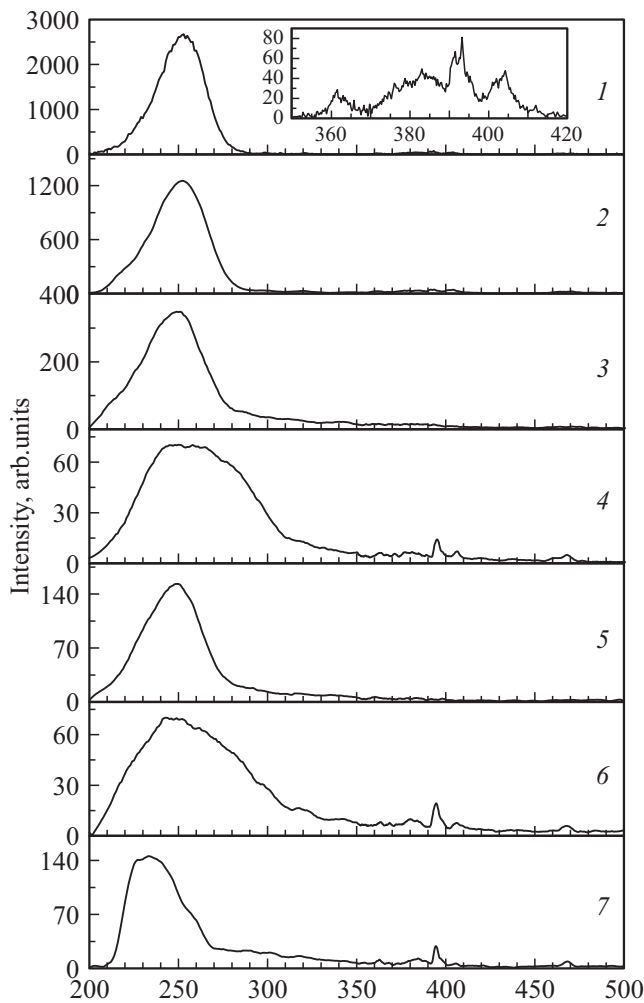


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ 1 — $\text{Lu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 2 — $\text{Lu}_{0.89}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 3 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 4 — $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 5 — $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 6 — $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$; 7 — $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$. 1, 2, 3, 5 — $\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$; 4, 6 — $\lambda_{\text{max}} = 611 \text{ nm}$; 7 — $\lambda_{\text{max}} = 592.5 \text{ nm}$. На вставке увеличенный фрагмент спектра в диапазоне 350–420 nm.

интенсивную коротковолновую полосу ($\lambda_{\text{max}} \sim 250 \text{ nm}$) (полоса переноса заряда — ППЗ) и слабые резонансные полосы иона Eu^{3+} — 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) и 466–470 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) (рис. 8, спектры 1, 2). Интенсивность коротковолновой полосы ($\lambda_{\text{max}} \sim 250 \text{ nm}$) более чем в 35 раз превосходит наиболее интенсивную резонансную полосу ($\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$). Такой СВЛ характерен для кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ [2,3,7,9,25]. Согласно данным рентгенофазового анализа эти образцы имеют структуру кальцита (табл. 2). В образцах $\text{Lu}_{0.79}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, содержащих 69% кальцита (К) и 31% ватерита (В), спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной в спектре люминесценции приповерхностного слоя полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$) содержит полосу с $\lambda_{\text{max}} \sim 250 \text{ nm}$ и слабые резонансные полосы иона Eu^{3+} (рис. 8, спектр 3). В то же время, СВЛ наиболее ин-

тенсивной в СЛ объема этого образца полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 611 \text{ nm}$) (рис. 7, спектр 6) содержит широкую ультрафиолетовую полосу (ППЗ) ($\lambda_{\text{max}} \sim 240\text{--}260 \text{ nm}$) и резонансные полосы 394 и 466–470 nm. Интенсивность полосы 394 nm примерно в 5 раз меньше интенсивности ППЗ (рис. 8, спектр 4). СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 589.8 \text{ nm}$) в СЛ объема соединения $\text{Lu}_{0.74}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (31% К и 69% В) содержит ППЗ ($\lambda_{\text{max}} \sim 250 \text{ nm}$) и очень слабые резонансные полосы иона Eu^{3+} (рис. 8, спектр 5). СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения объема этого образца ($\lambda_{\text{max}} = 611 \text{ nm}$) подобен аналогичному спектру образца, содержащего 20 at.% Sm (рис. 8, спектры 4, 6). В спектре возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ($\lambda_{\text{max}} = 592.5 \text{ nm}$) образца $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ (100% В) наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 235 \text{ nm}$, а также полосы 394 и 466–470 nm. Интенсивность полосы 394 nm в ~ 4 раза меньше интенсивности ППЗ. Важно отметить, что если в кальцитной модификации ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ интенсивность ППЗ в ~ 35 раз выше интенсивности полосы 394 nm, то в соединениях, имеющих структуру ватерита, это соотношение значительно меньше (~ 4), что характерно для СВЛ ортоборатов, имеющих структуру ватерита [3,9,25].

Таким образом, на основании исследования спектральных характеристик ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.3$ можно сделать вывод о том, что в этом интервале концентраций Sm^{3+} наблюдается соответствие между спектральными характеристиками и структурой этих соединений. На основании исследования спектров люминесценции можно сделать вывод о том, что фаза ватерита появляется при ($x \geq 0.2$) в объеме микрокристаллов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру кальцита.

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров и спектров люминесценции ортоборатов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.99$, синтезированных при 970°C .

Установлено однозначное соответствие между структурной модификацией и ИК спектрами этих соединений. Исследование спектров люминесценции при разных длинах волн возбуждающего света показало, что фаза ватерита появляется при ($x \geq 0.2$) в объеме микрокристаллов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, имеющих структуру кальцита. При увеличении концентрации Sm^{3+} интенсивность свечения образцов $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ уменьшается и при $x > 0.3$ свечение не наблюдается.

В синтезированных при 970°C ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ при увеличении концентрации самария происходит последовательная смена трех типов кристаллических структур: кальцита, ватерита и триклинной фазы.

При $0 \leq x \leq 0.1$ ортобораты $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ являются однофазными со структурой кальцита

(пр. гр. $R\bar{3}c$). В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 629, 746, 773 и 1236 cm^{-1} , соответствующие фазе кальцита LuBO_3 . Спектры люминесценции содержат полосы с $\lambda_{\text{max}} = 589.8$ и 595.7 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), характерные для кальцитной модификации $\text{LuBO}_3(\text{Eu})$.

При $0.1 < x < 0.3$ образцы являются двухфазными — содержат фазы кальцита и ватерита. В ИК-спектрах и спектрах люминесценции наблюдаются полосы, характерные для структур кальцита и ватерита.

При $0.3 \leq x \leq 0.95$ соединения $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ становятся однофазными со структурой ватерита (пр. гр. $P6_3/mmc$). При $x = 0.3$ в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения фазы ватерита 572, 717, 879, 936, 1038 и 1082 cm^{-1} . С увеличением концентрации ионов Sm^{3+} наблюдается сдвиг этих полос поглощения в низкоэнергетическую область, коррелирующий с увеличением параметров элементарной ячейки. При $x = 0.95$ максимумы полос ИК-поглощения наблюдаются при 566, 690, 856, 914, 995 и 1041 cm^{-1} . В спектрах люминесценции образцов $\text{Lu}_{0.69}\text{Sm}_{0.3}\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$ наблюдаются только полосы с $\lambda_{\text{max}} = 592.5\text{ nm}$ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 611 и 628 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), характерные для структуры ватерита.

При $0.95 < x \leq 0.98$ образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ двухфазные. Они содержат наряду с ватеритом триклинную фазу SmBO_3 . В ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для ватеритной и триклинной модификаций этих образцов.

При $0.98 < x \leq 1$ образцы $\text{Lu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ однофазные с триклинной структурой (пр. гр. $P(-1)$). В ИК-спектрах этих образцов наблюдаются полосы поглощения в частотных диапазонах $1100\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, $710\text{--}780\text{ cm}^{-1}$, $550\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ и вблизи 938 cm^{-1} , соответствующие триклинной фазе SmBO_3 .

Интервал концентраций Sm^{3+} , в котором существует фаза ватерита в синтезированных при 970°C ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, очень широкий $0.3 \leq x \leq 0.95$, в то же время триклинная фаза существует в очень узком интервале $0.98 < x \leq 1$.

Таким образом, в ортоборатах $\text{Lu}_{0.99-x}\text{Sm}_x\text{Eu}_{0.01}\text{BO}_3$, синтезированных при $T = 970^\circ\text{C}$ (температуре существования кальцитной фазы LuBO_3 и триклинной фазы SmBO_3), при увеличении концентрации Sm^{3+} наблюдается последовательная смена пяти структурных состояний: кальцит ($0 \leq x \leq 0.1$) \rightarrow кальцит + ватерит ($0.1 < x < 0.3$) \rightarrow ватерит ($0.3 \leq x \leq 0.95$) \rightarrow ватерит + триклинная фаза ($0.95 < x \leq 0.98$) \rightarrow триклинная фаза ($0.98 < x \leq 1$).

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТГ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.F. Shubert, J.K. Kim. *Science* **308**, 1274 (2005).
- [2] X. Zhang, X. Fu, J. Song, M.-L. Gong. *Mater. Res. Bull.* **80**, 177 (2016).
- [3] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 697 (2007).
- [4] A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, N.G. Kononova, V.S. Shevchenko, S.V. Rashchenko, D.M. Ezhov, A.Y. Jamous, A. Bolatov, B. Uralbekov, V.A. Svetlichnyi, A.E. Kok. *J. Alloys Comp.* **851**, 156825 (2021).
- [5] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meotishvili, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Rad. Measur.* **45**, 307 (2010).
- [6] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag (1994). 233 p.
- [7] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 4336 (2008).
- [8] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. *ФТГ* **62**, 12, 2110 (2020).
- [9] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1, 19 (2015).
- [10] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 9–10, 1030 (1961).
- [11] J. Hölsä. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 1–2, 257 (1987).
- [12] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [13] D. Santamaría-Pérez, O. Gomis, J. Angel Sans, H.M. Ortiz, A. Vegas, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, D. Martínez-García, B. García-Domene, André L.J. Pereira, F. Javier Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, F. Piccinelli, M. Bettinelli, C. Popescu. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4354 (2014).
- [14] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Mater. Res. Bull.* **94**, 31 (2017).
- [15] Wen Ding, Pan Liang, Zhi-Hong Liu. *Solid State Sci.* **67**, 76 (2017).
- [16] Heng-Wei Wei, Li-Ming Shao, Huan Jiao, Xi-Ping Jing. *Opt. Mater.* **75**, 442 (2018).
- [17] R. Nayar, S. Tamboli, A.K. Sahu, V. Nayar, S.J. Dhoble. *J. Fluoresc.* **27**, 251 (2017).
- [18] S.K. Omanwar, N.S. Savala. *Appl. Phys. A* **123**, 673 (2017).
- [19] A. Haberer, R. Kaindl, H. Huppertz. *Z. Naturforsch. B* **65**, 1206 (2010).
- [20] R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi, G. Prasad, D.J. Prakash, M. Vital. *Mater. Res. Bull.* **46**, 8, 1219 (2011).
- [21] Jin Teng-Teng, Zhang Zhi-Jun, Zhang Hui, Zhao Jing-Tai. *J. Inorgan. Mater.* **28**, 10, 1153 (2013).
- [22] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. RES. Natl. Bur. Std.-A. Phys. Chem.* **65A**, 3, 173 (1961).
- [23] A. Szczeszak, T. Grzyb, St. Lis, R.J. Wiglusz. *Dalton Transact.* **41**, 5824 (2012).
- [24] Ling Li, Shihong Zhou, Siyuan Zhang. *Solid State Sci.* **10**, 1173 (2008).
- [25] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 8, 1558 (2015).

- [26] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. ФТТ **63**, 7, 933 (2021).
- [27] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, Е.Ю. Постнова. ФТТ **63**, 10, 1617 (2021).
- [28] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. ФТТ **63**, 12, 2142 (2021).
- [29] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова. ФТТ **64**, 4, 474 (2022).
- [30] К.К. Палкина, В.Г. Кузнецов, Л.А. Бутман, Б.Ф. Джурицкий. Координационная химия **2**, 2, 286 (1976).
- [31] S. Lemanceau, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, J.C. Cousseins, P. Conflant, R.N. Vannier. J. Solid State Chem. **148**, 229 (1999).
- [32] N. Akçamlı, D. Ağaoğulları, Ö. Balcı, M. Lütüf Öveçoğlu, I. Duman. Ceram. Int. **42**, 10045 (2016).
- [33] А.Г. Рябухин. Изв. Челябинск. науч. центра **4**, 33 (2000).
- [34] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. J. Solid State Chem. **181**, 12, 2672 (2008).
- [35] М.А. Ельяшевич. Спектроскопия редких земель. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [36] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). 195 с.
- [37] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Синецын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 1, 48 (2006).
- [38] 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).
- [39] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синецын. ЖЭТФ **137**, 5, 867 (2010).
- [40] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. J. Non-Crystalline Solids **306**, 2, 110 (2002).
- [41] <https://open.metu.edu.tr/bitstream/handle/11511/18903/index.pdf>
- [42] G. Corbel, M. Leblanc, E. Abtic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, J.C. Krupa. J. Alloys Comp. **287**, 71–78 (1999),

Редактор Ю.Э. Китаев