

09,12,11

Распределение катионов Tb³⁺ и Eu³⁺ в решетке C-Gd₂O₃ по данным спектров фотолюминесценции и дальнего ИК

© В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, Л.А. Шелудякова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: becambe@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.

В окончательной редакции 12 августа 2021 г.

Принята к публикации 20 августа 2021 г.

Исследованы особенности фотолюминесценции люминофоров C-Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_xO₃ при $x = 1.0$ и 2.5 mol%, связанные с распределением ионов активаторов Tb³⁺ и Eu³⁺ по центросимметричным C_{3i} и нецентросимметричным C₂ позициям катионов в решетке биксбиита, а также в позициях на границах кристаллитов C_s. Изучены фазовые превращения образцов, изменения морфологии кристаллитов, фотолюминесцентных спектров и спектров дальней инфракрасной области 50–600 см⁻¹ с изменением режимов отжига исходных продуктов золь-гель синтеза Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO₃)_z · n(H₂O) при температурах 900 и 1200 °C на воздухе и в водороде. Установлены корреляции между изменениями характеристик образцов и параметрами их отжига. На основании анализа этих корреляций определено перераспределение активаторов по указанным катионным позициям и предложена модель идентификации полос инфракрасного поглощения в соответствии с локализацией активаторов по катионным подрешеткам C_{3i} и C₂.

Ключевые слова: оксид Gd, активаторы фотолюминесценции Tb³⁺ и Eu³⁺, отжиг на воздухе и в водороде, корреляция спектров фотолюминесценции и дальней инфракрасной области, распределение активаторов в решетке.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51679.189

1. Введение

Бинарное активирование матрицы C-Gd₂O₃ ионами Tb³⁺ и Eu³⁺ расширяет возможности регулирования в широком диапазоне оттенков свечения люминофоров широкого ряда технического применения, в частности, при решении проблемы — „теплый-холодный“ цвет [1,2]. С точки зрения физической химии твердого тела, изучение изменений спектров эмиссии таких люминофоров приводит к пониманию строения ближнего и дальнего порядков кристаллической решетки, в частности, распределения катионов-активаторов по кристаллическим подрешеткам сложного соединения. В работе [3] были рассмотрены особенности фазовых превращений твердых растворов Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_xO₃ при изменении температуры отжига гидратированных продуктов золь-гель синтеза Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO₃)_z · n(H₂O) и концентрации активаторов люминесценции 1.0 и 2.5 mol%. Установлены изменения спектров фотолюминесценции (FL) с изменением фазового состава.

Особенностью матриц люминофоров на сесквиоксидах РЗЭ кубической модификации является два типа распределения ионов Ln³⁺ по катионным узлам кристаллической решетки типа биксбиита: центросимметричного C_{3i} и нецентросимметричного C₂ [4–6]. Известно, что равновесным соотношением узлов в элементарной ячейке является 8 катионов в позиции C_{3i} и 24 катиона в позиции C₂. Распределение ионов Eu³⁺ активатора FL в реальных материалах, т.е. в матери-

алах, полученных в определенных режимах химического синтеза, термической обработки и химического состава продуктов, обычно описывается так называемым асимметрическим отношением (AR) интенсивностей полос I_{C₂}/I_{C_{3i}} FL катионов в позициях C₂ и C_{3i}, величина которого может изменяться в пределах 2.8–12.0 [6,7]. Пределы изменения AR связаны с концентрационным перераспределением активатора по узлам решетки при повышенной чувствительности излучательного перехода ⁵D₀ → ⁷F₂ ионов Eu³⁺ в нецентросимметричной позиции к изменению симметрии их ближнего окружения ионами [(O²⁻)₆ + 2O²⁻]. Другая ситуация существует относительно распределения катионов Tb³⁺ по указанным позициям, так как нет достаточно обоснованных закономерностей изменения спектров FL этих ионов в указанных позициях. Однако отмечено, что FL катионов Tb³⁺ очень чувствительна к характеру окружения [8]. Следовательно, реакция излучательных переходов электронов на изменение кристаллического поля ближнего окружения достаточно сильная. Известно также, что при повышенных концентрациях двух активаторов FL энергия возбуждения оптических переходов электронов может передаваться от одного активатора к другому [9]. Это изменяет относительную интенсивность полос FL обоих активаторов, и, следовательно, изменяет воспринимаемую цветность люминофора. Наиболее вероятная передача энергии возбуждения происходит при равных концентрациях активаторов. При этом наиболее эффективная эмиссия при 543 nm катионов Tb³⁺ происходит

при их концентрации 2.5 mol%. Однако существуют и другие данные, которые свидетельствуют о повышении эффективности FL ионов Eu^{3+} при малых концентрациях 0.0025–0.0050 mol% ионов Tb^{3+} [1,9,10].

Условия отжига промежуточного продукта синтеза $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$ также вносят изменения в концентрацию FL активатора Tb^{3+} , так как отжиг на воздухе приводит к окислению этих ионов до Tb^{4+} [11]. Причем, выше 600 и до 1150°C образуется фаза переменного состава Tb_xO_y , а концентрация Tb^{4+} уменьшается из-за недостаточности давления кислорода в воздухе для поддержания постоянного состава твердой фазы при повышенных температурах. Кроме того, изучаемые материалы представлены поликристаллическими наноструктурированными образцами, которые обладают развитой удельной поверхностью кристаллитов [12]. Соответствующие поверхностные и пограничные слои кристаллитов содержат порядка $10^{21}–10^{22} \text{ cm}^3$ атомов с деформированным ближним порядком окружения при размерах кристаллитов d_{cr} порядка 50–150 nm. Эти поверхностные слои также содержат FL активаторы Tb^{3+} и Eu^{3+} . Очевидно, геометрия окружения катионов в поверхностных позициях C_S будет отличаться от симметрии позиций C_2 и C_{3i} . Например, было отмечено по уширению полос FL [13], что вследствие нарушения термодинамического равновесия системы катионы Eu^{3+} выходят из октаэдрического окружения в объеме $C-Y_2O_3:Eu^{3+}$ на поверхность кристаллитов. В результате активатор FL в поверхностных и граничных слоях находится под действием различных кристаллических полей окружения.

Наиболее доступными методами изучения изменений кристаллических полей вокруг катионов активаторов FL являются методы оптической спектроскопии, и, в частности, дальней инфракрасной спектроскопии (FIR). Известно, что по правилам отбора переходов рамановский спектр не может содержать полосы комбинационного рассеяния молекулярных групп с centrosymmetric позицией катиона, однако, в FIR спектрах допустимы полосы поглощения для обеих позиций катионов C_{3i} и C_2 [13]. В работе [14] было представлено обоснование того, что в спектрах FIR кубических $C-Eu_2O_3$ и $C-Y_2O_3:Eu^{3+}$ полосы поглощения 130 ± 5 и $200 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ описывают колебания катионов в позициях C_{3i} и C_2 соответственно.

При высоких температурах кубическая модификация сесквиоксидов РЗЭ может переходить в моноклинную $B-Ln_2O_3$ [15], что в присутствии активаторов FL должно привести к изменению спектра излучения ввиду отсутствия в решетке позиций C_{3i} .

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является изучение изменений распределения активаторов FL Tb^{3+} и Eu^{3+} по катионным позициям C_{3i} , C_2 кристаллической решетки и позициям C_S в зависимости от температуры и атмосферы отжига продуктов золь-гель синтеза $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_z(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$, химиче-

ского состава твердых растворов $C-Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_xO_3$ и сосуществующих фаз, а также от наноморфологии порошков на основе анализа спектров FL и FIR спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Для получения соединений твердых растворов $Gd_{2(1-x)}O_3:(Tb^{3+,4+})_x(Eu^{3+})_x$ был использован золь-гель метод [3]. В качестве реагентов в работе использовались полученные из соответствующих оксидов нитраты $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с содержанием основного компонента не менее 99.9%. В качестве осадителя использовался двукратный избыток раствора NaOH марки „ос.ч“ в би-дистиллированной воде. Синтез проводился на установке с распылением исходных реагентов для достижения гомогенности в объеме рабочего раствора. Полученный осадок $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$ отмывали до нейтрального значения pH промывных вод и высушивали на воздухе при 50°C. Затем образцы отжигали при 900 и 1200°C в течение 1–2 h до формирования конечных продуктов — твердых растворов $Gd_{2(1-x)}O_3:(Tb^{3+,4+})_x(Eu^{3+})_x$ при полном отсутствии воды согласно ИК спектроскопии. Детали методики синтеза и обоснование выбора концентраций активаторов, а также подробности X-ray фазового анализа и FL спектроскопии представлены в работе [3]. Спектры FIR регистрировали с помощью спектрометра VERTEX 80v со спектральным разрешением 0.2 cm^{-1} . Образцы порошков растирали с полиэтиленом ПЭ-спектральный и прессовали таблетки. Регистрацию FIR спектров проводили в атмосфере чистого сухого азота.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Наноморфология, фазовый состав, FL и FIR спектры образцов

В таблице представлены температуры и атмосферы отжига образцов, их фазовый состав по данным X-ray фазового анализа и средний размер кристаллитов d_{cr} согласно расчету по модели Дебая–Шеррера. Образцы № 4 и 8 являются продуктами дополнительного отжига в водороде образцов № 3 и 7 соответственно. Образцы 1 и 2 [3] не рассматриваются, так как они содержат карбонатные и гидратные формы продуктов отжига при 700°C. Образец 6, полученный отжигом образца 5 в H_2 не принимался к рассмотрению, так как он был представлен в основном моноклинной модификацией $B-Gd_2O_3:Tb^{3+}$, Eu^{3+} , в решетке которой нет centrosymmetric позиций катионов и примесной фазой Tb_7O_{12} . Поэтому в дальнейшем этот образец будет упоминаться только в случае необходимости. В отличие от ранее представленных данных [3], в настоящей работе

Фазовый состав, температура отжига, атмосфера отжига образцов, размер кристаллитов d_{cr} , области изменения максимумов λ_{FL} , полос FL и их средние значения $\lambda_{FL,middle}$, интенсивность I_{FL} полос FL и их соотношения $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$

Образец № (исходный образец)		3 (золе-гель продукт)	4 (образец 3)	5 (золе-гель продукт)	7 (золе-гель продукт)	8 (образец 7)
Температура отжига, °C		900°C			1200°C	
Атмосфера отжига		Воздух	H ₂	Воздух	Воздух	H ₂
Фазы		C-Gd ₂ O ₃ Tb ₇ O ₁₂ TbO _{1.81}	C-Gd ₂ O ₃	C-Gd ₂ O ₃ Tb ₇ O ₁₂	C-Gd ₂ O ₃	C-Gd ₂ O ₃
d_{cr} , nm		35	80	> 170	120	150
λ_{FL} , range, nm	λ_{FL} , middle, nm	Интенсивность полос фотолюминесценции, I_{FL} , Relative units				
610–614	612	2.04	4.01	10.59	10.48	24.04
594–595	595	0.52	1.54	4.04	2.15	4.96
550–552	551	2.04	7.03	16.75	7.23	18.78
541–547	545	2.55	7.95	18.58	7.34	22.03
490–495	492	1.02	4.99	9.04	3.03	9.75
λ_1/λ_2 , nm		Отношения интенсивностей полос FL, $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$				
612/595		3.92	2.60	2.62	4.87	4.85
492/551		0.50	0.71	0.49	0.42	0.51
492/545		0.40	0.63	0.49	0.41	0.44

величины интенсивностей полос FL I_{FL} и их соотношений $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$ представлены при округлении значений до второго знака после запятой, что не превышает экспериментальных ошибок 5 и 10%, соответственно, но является необходимым для более глубокого анализа последующих результатов.

Сосуществующие фазы соединений Tb₇O₁₂ (тригональная, *нр. гр.* $R\bar{3}$, ICSD 73822) и TbO_{1.81} (кубическая, *нр. гр.* $Fm\bar{3}m$, ICSD 28916) имеют в структуре решетки 50 и 100% катионных C_{3i} позиций соответственно, но уровень содержания этих фаз не превышает 1–2% [3].

На рис. 1 представлены зависимости изменений размеров кристаллитов и гипотетической удельной площади поверхности S_{cr} кристаллитов. Очевидно, что размер кристаллитов увеличивается с увеличением температуры, при повторном отжиге в водороде и несколько уменьшается при повышении концентрации активаторов FL до 2.5 mol%. Изменение удельной поверхности кристаллитов, согласно геометрическим представлениям, зеркально подобно изменению величины d_{cr} . Количественные модельные расчеты величин S_{cr} представлены в работе [12].

В таблице представлены в относительных единицах интенсивности полос FL после нормирования всех спектров по спектру референтного образца C-Y₂O₃:Eu³⁺ (3 mol%). Из таблицы следует, что интенсивность основных полос FL активаторов Eu³⁺ и Tb³⁺: растет при увеличении температуры отжига продуктов золе-гель синтеза на воздухе и при дополнительном отжиге в водороде. Интенсивность слабо изменяется для полосы

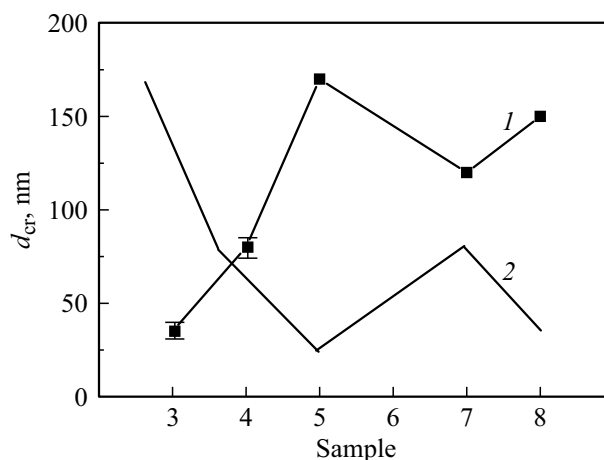


Рис. 1. Размер кристаллитов d_{cr} (1) и гипотетическая удельная площадь границ кристаллитов (2) образцов 3–8.

612 nm, заметно падает для полосы 595 nm ионов Eu³⁺, сильно падает для дублета полос 551, 545 nm и для полосы 492 nm ионов Tb³⁺ при увеличении концентрации Eu³⁺ и Tb³⁺ от 1.0 mol% (образцы 3–5) до 2.5 mol% (образцы 7 и 8).

На рис. 2 представлены FIR спектры образцов C-Gd₂O₃:Tb_x,Eu_x ($x = 1.0$ и 2.5 mol%). Реальные спектры имеют сильно искривленную базовую линию, поэтому на рисунках представлены спектры, приведенные к прямолинейной горизонтальной базовой линии. Сильное искривление фоновой базовой линии наблюдалось и

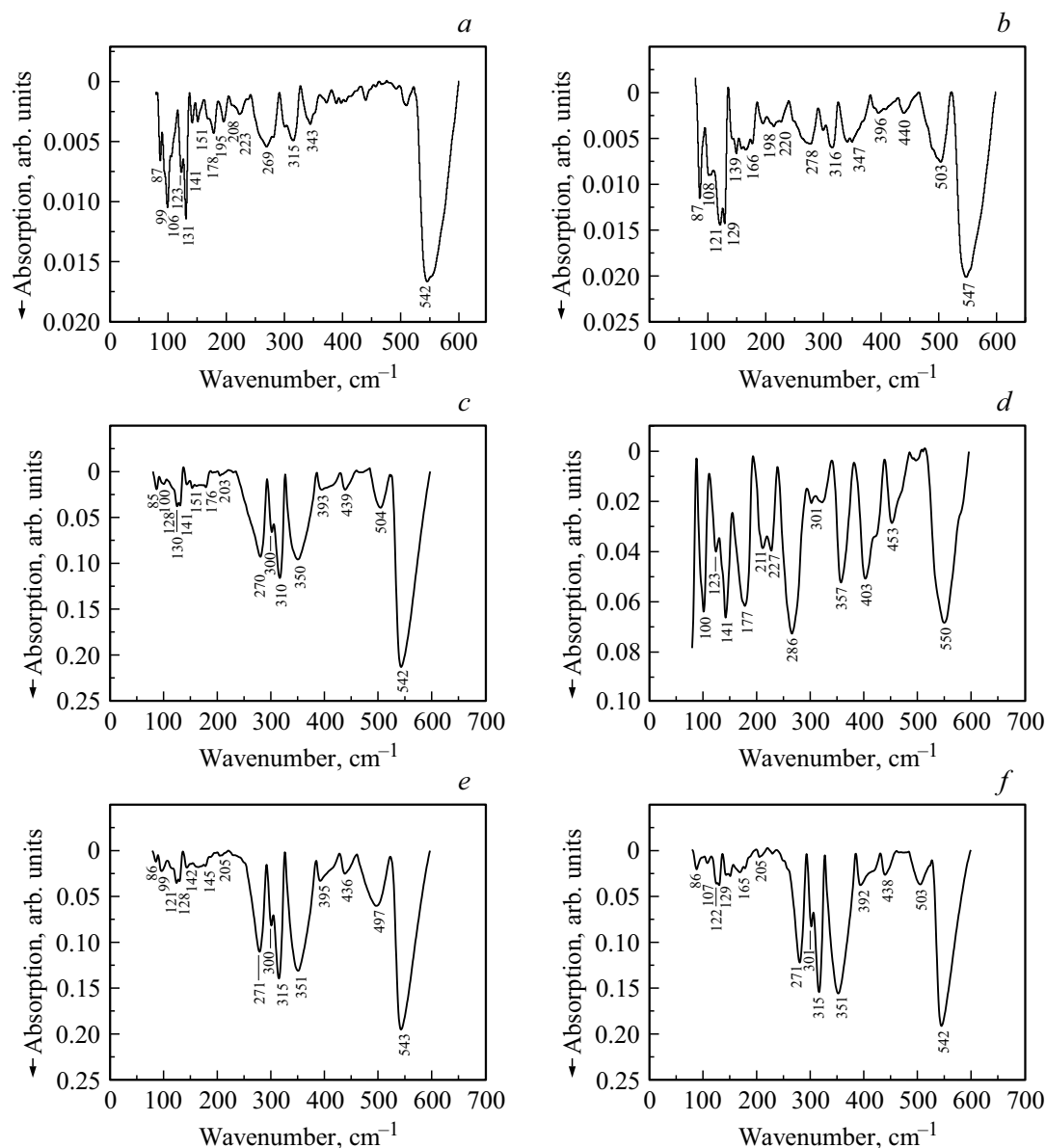


Рис. 2. FIR спектры Gd₂O₃:Tb_x,Eu_x: образцы 3, 4, 5 и 6 ($x = 1.0 \text{ mol}\%$), отжиг 900°C: образец 3 на воздухе (a), образец 4 в водороде (b); отжиг 1200°C: образец 5 на воздухе (c), образец 6 в водороде (d); отжиг 1200°C, образцы 7 и 8 ($x = 2.5 \text{ mol}\%$) на воздухе (e), в водороде (f).

ранее для кубических сесквиоксидов РЗЭ [14,16], что связано с решеточным фонным поглощением и рассеянием светового потока в данной области спектра. Для образцов 3 и 4, отожженных при 900°C, пики достаточно узкие, что характерно для совершенных кристаллических решеток сесквиоксидов РЗЭ [17]. При температурах отжига 1200°C образцов 5, 7 и 8 полосы становятся более широкими, что свидетельствует о возникших нарушениях ближнего порядка решеток.

Спектры FIR всех образцов можно разделить на три условные группы: малые 100–250 cm⁻¹ (А), средние 250–400 cm⁻¹ (В) и большие 400–600 cm⁻¹ волновые числа (С). Дополнительное поглощение появляется на полосе 111 cm⁻¹. Аналогичная, но гораздо более слабая

полоса появляется у Eu₂O₃ и Gd₂O₃. Это поглощение ранее приписывалось локальной моде, создаваемой примесью, например Sm³⁺, общей для этих трех оксидов [14]. Однако Sm³⁺ имеет интенсивную полосу FL 650 nm, что не наблюдалось в нашем случае [3]. Группа А отражает колебательные моды F_u катионов Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ [14,18], группа В — торсионные и деформационные колебания [18,19], включающая движение ионов кислорода [14] и полоса 500–550 cm⁻¹ — валентные колебания связей Ln–O [18,20]. Поглощения ниже 90 cm⁻¹ связаны с электронным возбуждением [14]. Можно принять, что движения разных редкоземельных элементов слабо связаны, по крайней мере, в катионных позициях C_{3i} (область 120–145 cm⁻¹), так как спек-

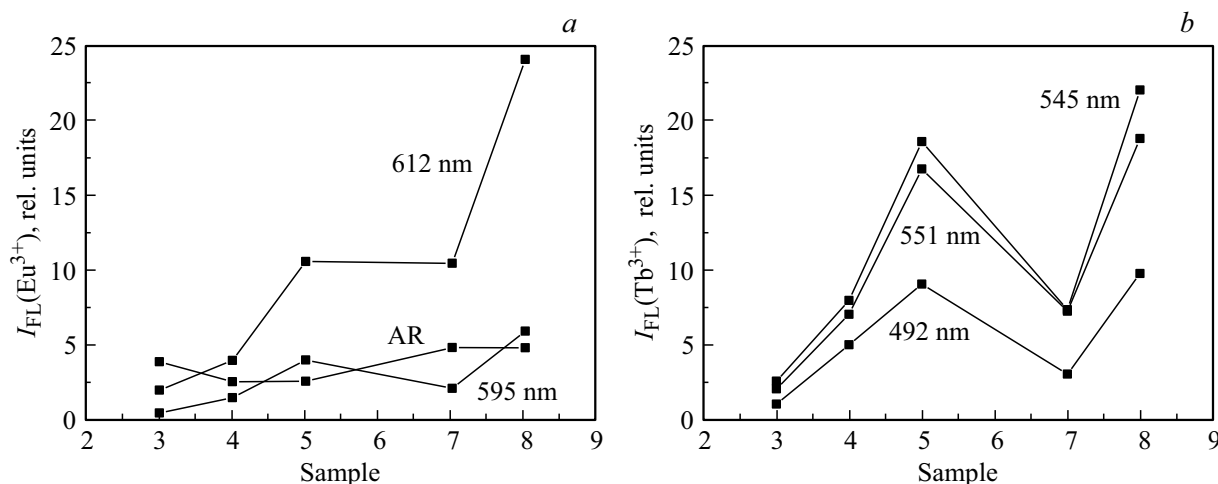


Рис. 3. Интенсивность I_{FL} основных полос FL активаторов ионов Eu^{3+} и AR (a) и Tb^{3+} (b).

тры демонстрируют узкие полосы при малых волновых числах. Этот факт дает основание предположить, что эти движения имеют характер локальных резонансных мод [14]. Для катионных позиций C_2 характерно большее наложение полос поглощения и их большая ширина. Характерно, что спектр $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$ в работе [17] имеет дублет полос поглощения 124 и 130 cm^{-1} , что совпадает с областью спектра катионов Eu^{3+} 130 cm^{-1} в матрице $C\text{-Y}_2\text{O}_3$ в позиции C_{3i} [14]. В наших спектрах наблюдаются триады близко расположенных полос в области $120\text{--}145\text{ cm}^{-1}$. Учитывая сдвиг полос FIR в области малых волновых чисел по ряду сесквиоксидов $\text{Tb} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Eu}$ [16], вероятно, будет более корректно приписать (по средним значениям для всех образцов) полосу $\sim 122\text{ cm}^{-1}$ колебанию ионов Eu^{3+} , а полосу $\sim 130\text{ cm}^{-1}$ колебанию ионов Gd^{3+} . Восстановление ионов Tb^{4+} до Tb^{3+} после отжига при 900°C в водороде (образец 4) проявляется в значительной большей интенсивности полосы $\sim 141\text{ cm}^{-1}$ относительно этой полосы для образца 3. Тогда полосу $\sim 141\text{ cm}^{-1}$ можно приписать движению ионов Tb^{3+} . Указанный сдвиг полос поглощения FIR определяется соотношением масс РЗЭ. По аналогии, позициям C_2 катионов можно приписать триаду полос поглощения: $\sim 192\text{ cm}^{-1}$ ионам Eu^{3+} , $\sim 208\text{ cm}^{-1}$ ионам Gd^{3+} и $\sim 226\text{ cm}^{-1}$ ионам Tb^{3+} . Необходимо отметить, что катионы Gd^{3+} принадлежат матрице и, следовательно, имеют самую высокую концентрацию. Вместе с тем, интенсивность полосы поглощения 130 cm^{-1} , связанная по нашему представлению с движением катионов Gd^{3+} , соизмерима с интенсивностью полос примесных катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Для свободных ионов Gd^{3+} характерна особая электронная конфигурация в ряду РЗЭ с орбитальным магнитным моментом равным $L = 0$. Это, вероятно, проявляется в слабой интенсивности полос поглощения FIR в сфере окружения, близкой к октаэдрической. По-видимому, полосы 130 и 208 cm^{-1} отражают движение только катионов Gd^{3+} , для которых во второй сфере

окружения имеются катионы активаторов, что приводит к существенному нарушению симметрии кристаллического поля и появлению значимого дипольного момента. Очевидно, концентрация таких ионов Gd^{3+} соизмерима с концентрациями активаторов FL.

3.2. Анализ распределения катионов Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} по позициям C_{3i} , C_2 , C_S по наноморфологии кристаллитов и спектрам FL и FIR образцов

Согласно рис. 1, отжиг образца 3 в водороде при 900°C (образец 4) сопровождается увеличением размеров кристаллитов d_{cr} . Следовательно, уменьшается удельная площадь S_{cr} границ кристаллитов [12]. Это сопровождается восстановлением ионов Tb^{4+} до Tb^{3+} и преимущественным уходом их из позиций C_S в объем кристаллитов, предпочтительно в позиции C_{3i} ввиду наименьшего радиуса катиона по ряду $\text{Eu}^{3+} \leq \text{Gd}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$ [3]. Кроме того, концентрация ионов Tb^{3+} растет за счет восстановленных ионов Tb^{4+} , присутствовавших и в объеме кристаллитов.

На рис. 3 представлены зависимости изменений интенсивности основных полос FL активаторов Eu^{3+} и Tb^{3+} образцов 3–8. Интенсивность полос FL ионов Eu^{3+} увеличивается: I_{612} в 2 раза и I_{595} в 3 раза (рис. 3, a, b) за счет повышения степени кристалличности образца и увеличения передачи энергии возбуждения ионов Tb^{3+} ионам Eu^{3+} с ростом концентрации восстановленных ионов Tb^{3+} . При этом AR уменьшается до 2.7 — почти равновесного значения 3. Интенсивность всех полос FL ионов Tb^{3+} растет за счет повышения кристалличности образцов и роста концентрации этих ионов, но I_{492} повышается меньше других. Очевидно, структура ближнего порядка при отжиге изменилась, и это должно отразиться на FIR спектрах.

На рис. 4, a, b представлены зависимости интенсивностей полос поглощения FIR для катионов Eu^{3+} , Gd^{3+} и

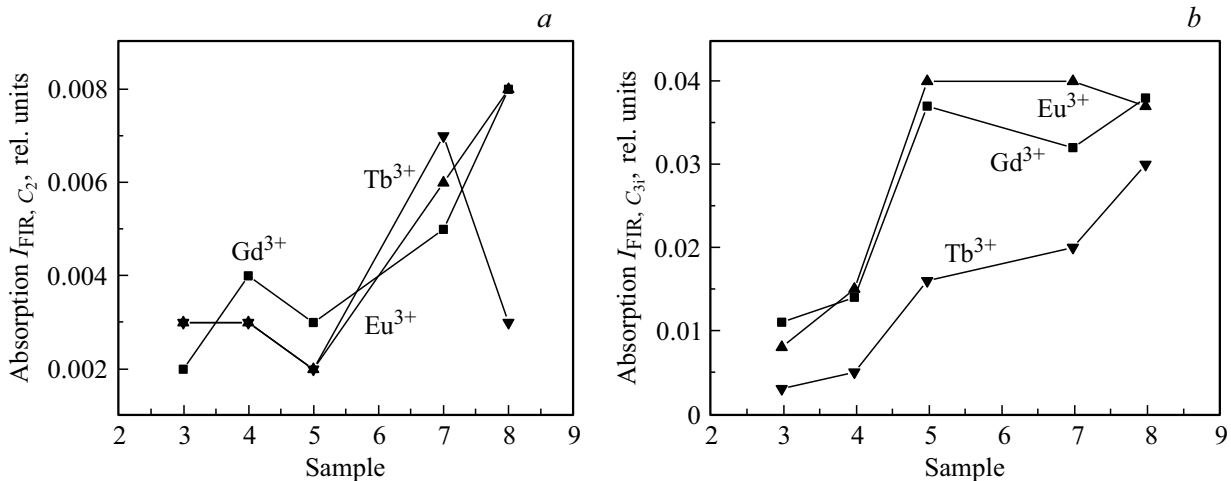


Рис. 4. Интенсивности полос FIR поглощения, вызванных движением катионов в позициях: C_2 (a) и C_{3i} (b).

Tb^{3+} в позициях C_2 и C_{3i} в соответствии со спектрами, представленными на рис. 2.

Попытка нормировки этих величин на максимальную полосу поглощения 545 cm^{-1} , представляющую суперпозицию полос всех катионов для связи Ln–O, которую можно было бы принять за постоянную величину для всех образцов, оказалась не эффективной. Полученные зависимости убедили нас в том, что эти полосы не могут быть референтными, так как происходит изменение рассеяния падающего потока FIR света при значительном изменении размеров кристаллитов поликристаллических образцов при переходе от образцов 3, 4 к образцам 5, 7, 8 (рис. 2). Кроме того, степень этого рассеяния изменяется для каждого образца при переходе спектра падающего потока FIR света из области A в область B и C.

Из рис. 4 следует, что при переходе от образца 3 к образцу 4 интенсивность полос FIR поглощения катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} незначительно уменьшается в позиции C_2 и возрастает в позиции C_{3i} . Это согласуется с переходом части этих катионов из позиций C_S в позиции C_{3i} при уменьшении S_{cr} и при увеличении концентрации ионов Tb^{3+} за счет восстановления ионов Tb^{4+} .

Совокупность этих фактов, с учетом приведенных в следующем абзаце данных, приводит к заключению о повышенной передаче части энергии дублета $551, 545\text{ nm}$ Tb^{3+} на возбуждение полосы 595 nm FL ионов $(Eu^{3+})_{C_{3i}}$ по ряду переходов ${}^5D_4(Tb^{3+})_{C_{3i}} \rightarrow {}^5D_1(Eu^{3+})_{C_{3i}} \rightarrow {}^5D_0(Eu^{3+})_{C_{3i}}$. Причем, учитывая достаточно высокие симметрию и степень дальнего порядка решетки по данным X-гау фазового анализа, передача возбуждения осуществляется именно по подрешетке C_{3i} . Основанием для принятых заключений в данном случае является предположение о повышении вероятности передачи возбуждения именно по указанному выше каналу с последующим излучательным переходом ${}^5D_0(Eu^{3+})_{C_{3i}} \rightarrow {}^7F_1(Eu^{3+})_{C_{3i}}$ при превышении максимальной допустимой заселенности уровней излучательного перехода ${}^5D_{4,C_{3i}} \rightarrow {}^7F_{5,C_{3i}}$ катионов Tb^{3+}

(дублет полос $551, 545\text{ nm}$). В развитие представленного описания процессов FL в данной системе можно предположить, что вторая по интенсивности FL полоса 492 nm относится к ионам $(Tb^{3+})_{C_2}$, находящихся в нецентросимметричной C_2 катионной позиции решетки.

Используя представленный алгоритм анализа, можно описать особенности распределения активаторов Tb^{3+} и Eu^{3+} в решетке $C-Gd_2O_3$ образца 5, который является продуктом отжига на воздухе при 1200°C гидратированного продукта золь-гель синтеза. Размер кристаллитов значительно больше по сравнению с кристаллитами образца 3, концентрация ионов Tb^{3+} в объеме кристаллитов больше за счет меньшей заселенности этими катионами позиции C_S , имеющих свойство ингибитора разрастания кристаллитов. Кроме того, образуется меньше окисленных ионов Tb^{4+} при значительно меньшем парциальном давлении O_2 в атмосфере воздуха при более высокой температуре отжига относительно равновесного значения [11]. Не исключено, что большая часть ионов Tb^{4+} находится в примесной фазе Tb_7O_{12} (см. таблицу). Так как интенсивность полосы FL 492 nm ионов Tb^{3+} выросла в наибольшее число раз — 9, а интенсивность полосы 612 nm ионов Eu^{3+} увеличилась много больше относительно образца 3, чем интенсивность полосы 595 nm , то передача энергии возбуждения ионам $(Eu^{3+})_{C_2}$ от ионов Tb^{3+} произошла по подрешетке узлов C_2 . Это также основывается на эффекте превышения заселенности возбуждения ионов Tb^{3+} на переходе $({}^5D_4)_{C_2} \rightarrow ({}^7F_6)_{C_2}$. Далее этот избыток энергии возбуждения передается по переходам ${}^5D_4(Tb^{3+})_{C_2} \rightarrow {}^5D_1(Eu^{3+})_{C_2} \rightarrow {}^5D_0(Eu^{3+})_{C_2} \rightarrow {}^7F_2(Eu^{3+})_{C_2}$. Причем AR сохраняется близким к равновесному значению 2.8. Следовательно, и в данном случае имеет место факт, что полоса 492 nm относится к позиции C_2 ионов Tb^{3+} , а дублет полос $551, 545\text{ nm}$ относится к C_{3i} позиции катиона.

При формировании образца 5 интенсивность полос FIR поглощения катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} значительно

меньше в позиции C_2 и значительно больше в позиции C_{3i} (рис. 4). Это согласуется с переходом большей части этих катионов из позиций C_S при значительном уменьшении $S_{ст}$. Кроме того, концентрация ионов Tb^{3+} больше при окислении меньшего их числа в условиях относительно меньшего давления кислорода в атмосфере воздуха, необходимого для поддержания избытка кислорода в твердой фазе $C-Gd_2O_3:Tb_x, Eu_x$ при более высокой температуре.

Для образца 7 с концентрацией активаторов Tb^{3+} и Eu^{3+} 2.5 mol%, полученного отжигом гидратированного продукта золь-гель синтеза и отожженного при $1200^\circ C$ размер кристаллитов заметно меньше, чем для образца 5 (рис. 1). Это сопряжено с увеличением концентрации ионов Tb^{3+} , в том числе и на границах кристаллитов, где они является поверхностно активным ингибитором роста кристаллитов [3]. Причем при отжиге на воздухе выходящие из объема кристаллитов на их границы ионы тербия будут представлены окисленной формой Tb^{4+} . Концентрация этих катионов, по-видимому, мала из-за малого давления кислорода в воздухе, так что они находятся только на границах кристаллитов. Действительно, X-ray фазовый анализ не зарегистрировал фаз, отличных от фазы $C-Gd_2O_3$, характеризующихся избытком кислорода, например Tb_7O_{12} или $TbO_{1.81}$. Интенсивность полосы FL 612 nm (Eu^{3+}) $_{C_2}$ не изменилась, а полосы 595 nm (Eu^{3+}) $_{C_{3i}}$ уменьшилась в 2 раза по сравнению с этим параметром для образца 5. При этом интенсивности полос дублета 551, 545 nm ионов Tb^{3+} уменьшились практически одинаково. Таким образом, уменьшение значения I_{595} FL ионов Eu^{3+} (C_{3i}) подтверждает перенос возбуждения FL этих полос по подрешетке C_{3i} с электронного уровня $^5D_4(Tb^{3+})_{C_{3i}}$. Так как известно [9], что при концентрациях активатора FL Tb^{3+} в матрицах $CaWO_4$ и Y_2O_3 выше 1.5 mol% начинает проявляться тушение FL из-за обменных взаимодействий ионов активаторов, то, вероятно, и в матрице Gd_2O_3 происходят подобные процессы тушения FL, особенно ионов Tb^{3+} . Действительно, степень кристалличности образца ниже, чем для образца 5, а интенсивность полосы FL 612 nm ионов Eu^{3+} остается неизменной, при том, что концентрация ионов Eu^{3+} в объеме кристаллитов увеличивается за счет выхода ионов Tb^{3+} на границы кристаллитов. Вероятно, эффекты тушения передаются по обоим подрешеткам, но слабее по подрешетке катионов в нецентросимметричной позиции C_2 , что и наблюдалось в работе [9].

В подтверждение эффектов тушения FL, особенно ионов Tb^{3+} , спектры FIR (рис. 4) демонстрируют существенно большую концентрацию этих ионов относительно образца 5. Это соответствует увеличению валового содержания ионов Tb^{3+} до 2.5 mol%. Вместе с тем, вероятно, малый уровень уменьшения концентрации ионов Eu^{3+} (I_{FIR}) $_{Eu^{3+}, C_{3i}} \approx const$ в позиции C_{3i} компенсируется ростом концентрации этих ионов в позиции C_2 ($(I_{FIR})_{Eu^{3+}, C_2}$ возросла на 0.005 Rel. units) (рис. 4).

Дополнительный отжиг образца 7 в водороде при $1200^\circ C$ (образец 8) приводит к увеличению размеров $d_{ст}$ кристаллитов. Аналогично предыдущим рассуждениям, ионы Tb^{4+} на поверхности границ кристаллитов образца 7 восстанавливаются до Tb^{3+} и переходят из позиций C_S поверхности в позиции C_{3i} матрицы $C-Gd_2O_3$. Интенсивность всех полос FL возросла для обоих активаторов. В этом случае, однако, сильно возросла интенсивность полосы FL 622 nm, что также наблюдалось при образовании моноклинной модификации $B-Gd_2O_3:Tb_x, Eu_x$ [3]. Этот факт связан с тем, что температура отжига $1200^\circ C$ близка к температуре Таммана, вызывающей разрыхление кристаллической решетки за счет развития подвижности атомов [21]. При этом кристаллическая решетка приходит в лабильное состояние относительно перестройки в моноклинную модификацию. Подтверждением этого факта является уменьшение параметра решетки до 10.7958(2) Å против величины 10.8040(2) Å для образца 7 [3], а, как известно, соотношение объемов элементарных ячеек $V_M/V_C = 1263/436$ (ICSD 184528 и ICSD 96207) таково, что на одну формульную единицу приходится 72.666 \AA^3 и 78.995 \AA^3 , соответственно. Следовательно, при переходе к моноклинной модификации кристаллическая решетка сжимается. Действительно, дополнительный отжиг образцов в Ar и в H_2 (образец 6) [3] при температуре $1200^\circ C$ приводит к образованию моноклинной фазы, что следовало ожидать из термодинамических свойств оксидов РЗЭ [15]. Следовательно, для образца 7 симметрия позиций C_{3i} (ближний порядок решетки) значительно деформируется, и дифференциация состояний катионов в позициях C_{3i} , C_2 и C_S методами оптической спектроскопии становится неоднозначной. Необходимо отметить, что интенсивность полос FL моноклинной фазы наибольшая [3], вероятно, в результате снятия ограничений по передаче возбуждения FL от ионов Tb^{3+} ионам Eu^{3+} в связи с отсутствием различающихся подрешеток C_{3i} и C_2 . Этому способствует также увеличение координационного числа катионов Ln^{3+} до 7.

Изменение FIR спектров образца 8 относительно образца 7 (рис. 2, 4), а именно, увеличение интенсивности полосы 141 cm^{-1} ионов Tb^{3+} и незначительное уменьшение интенсивности полосы 122 cm^{-1} ионов Eu^{3+} в позиции C_{3i} , а также уменьшение интенсивности полосы поглощения 226 cm^{-1} ионов Tb^{3+} и увеличение интенсивности полосы 208 cm^{-1} ионов Eu^{3+} в позиции C_2 , подтверждают факты распределения катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} по указанным позициям согласно идентификации полос FL и увеличению их интенсивности. Исключение составляет незначительное уменьшение величины I_{FIR} полосы 122 cm^{-1} ионов Eu^{3+} в позиции C_{3i} , которое вызвано влиянием эффекта Таммана, вызывающего разрыхление кристаллической решетки.

Если зависимости интенсивностей полос FIR логично описывают распределение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} по центросимметричной C_{3i} и нецентросимметричной C_2 позициям, то и перераспределение катионов Gd^{3+} по

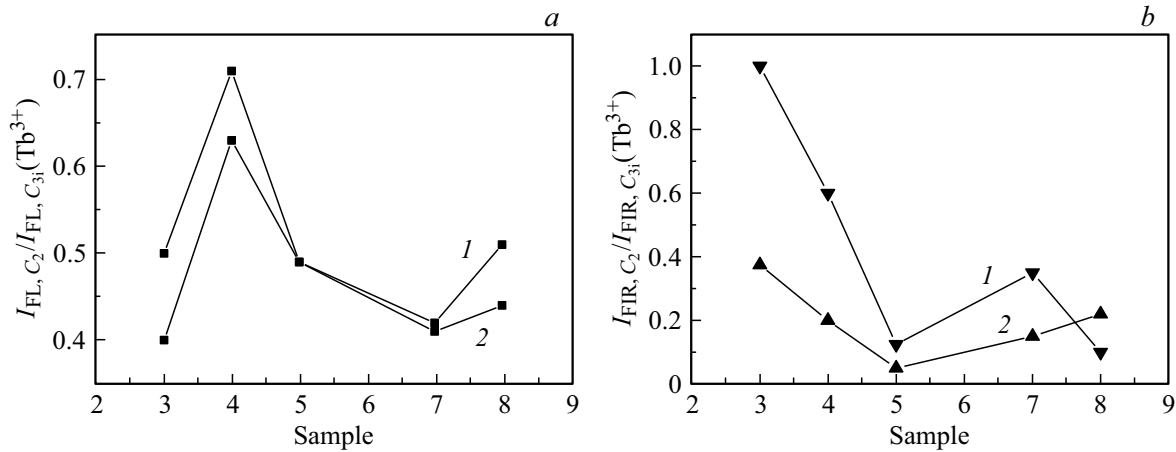


Рис. 5. Изменение отношений $I_{FL, C_2} / I_{FL, C_{3i}}$ полос 492/551 [nm] (1) и 492/545 [nm] (2) ионов Tb³⁺ (a), изменение отношений $I_{FIR, C_2} / I_{FIR, C_{3i}}$ ионов Tb³⁺ (1) и Eu³⁺ (2) (b).

указанным позициям (рис. 4) должно иметь логичное объяснение. Как видно из рис. 4, b, изменение интенсивности FIR полос ионов Gd³⁺ в позиции C_{3i} зеркально отображает изменение удельной поверхности кристаллитов (рис. 1). Более сложная зависимость наблюдается для перераспределения ионов Gd³⁺ в позиции C₂, что может быть связано с большим количеством ионов Tb³⁺, переходящих после отжига образца 3 в водороде из позиций C₅ в объем кристаллитов образца 4 (рис. 4, b). При этом замещаемая часть ионов Gd³⁺ может переходить из позиций C_{3i} в позиции C₂. Детальный анализ природы этих переходов выходит за рамки поставленной цели исследования настоящей работы.

Известно, что отношение интенсивностей полос FL ионов Eu³⁺ 612/595 [nm] излучательных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, называемое асимметрическим отношением AR, связано с концентрационным распределением $AR = I_{612} / I_{595} = C_{24d} / C_{8b}$ этих ионов по катионным позициям C₂ и C_{3i} [22,23,24]. Это утверждение достаточно обосновано для систем C-Ln₂O₃ с одним активатором, например, Eu³⁺ при малых его концентрациях, когда нет обменных взаимодействий между f-орбиталями этих ионов. На рис. 3 представлено изменение величины AR от условий формирования образцов 3–8. В изучаемой нами системе с двумя активаторами FL Tb³⁺ и Eu³⁺ подобный подход не оправдан. Действительно из таблицы следует, что образцы 3 и 5 содержат примесные фазы Tb₇O₁₂: Eu³⁺ и TbO_{1.81}: Eu³⁺, которые также содержат катионные позиции C_{3i}. Это вносит неопределенности в оценке распределения активаторов FL по указанным фазам и матрице C-Gd₂O₃. С другой стороны, в образцах 7 и 8 концентрация катионов настолько высока (2.5 mol%), что начинаются перекрестные обменные взаимодействия между f-орбиталями обоих катионов. Это в данной системе приводит к нарушению равенства отношений интенсивностей полос FL и концентраций активаторов $I_{C_2} / I_{C_{3i}} = N_{C_2} / N_{C_{3i}}$, в частности из-за тушения эмиссии

или повышения интенсивности отдельных излучательных переходов [9].

На рис. 5, a представлены соотношения интенсивностей полос FL ионов Tb³⁺ образцов 3–8, из которых только для образца 4 можно принять величины AR = 0.71 и 0.63 (таблица) как соотношения концентраций этих ионов в позициях нецентросимметричной и центросимметричной, соответственно.

Поскольку эти полосы FL являются дублетом полос излучательных переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ионов Tb³⁺ с участием фононов и без их участия, можно принять величину $AR_{Tb^{3+}} = AR_{Tb,551} + AR_{Tb,545} = 1.34$. Для катионов Eu³⁺ (рис. 3, таблица) образца 3 величина $(AR)_{Eu^{3+}} = (I_{C_2} / I_{C_{3i}})_{Eu^{3+}} = 2.6$.

Можно полагать, что спектры FIR менее чувствительны к наличию примесных фаз Tb₇O₁₂ и TbO_{1.81} в матрице C-Gd₂O₃ и к обменным взаимодействиям f-электронов катионов активаторов Tb³⁺ и Eu³⁺. Действительно, изменение отношений $I_{FIR, C_2} / I_{FIR, C_{3i}}$ (рис. 5, b) для образцов 3–7 остается подобным изменению удельной поверхности границ кристаллитов, что и определяет, в основном, соотношение ионов и Tb³⁺ и ионов Eu³⁺ в позициях C₂ и C_{3i}. Однако необходимо иметь в виду, что величины I_{FIR} являются функциями силовых констант взаимодействия катионов и анионов и расстояний между ними. Характер изменения этих величин от образца к образцу не известен, но можно полагать, что он не сильно влияет на изменение величин I_{FIR} от образца к образцу, так как подобие зависимостей S_{cr} и I_{FIR} сохраняется для образцов 3–7. На это указывают результаты X-гау фазового анализа и малые изменения параметра решетки a (см. таблицу). Образец 8 выпадает из этого ряда, вероятно, из-за отмеченного эффекта Таммана. Таким образом, можно рассматривать величины I_{FIR} как полуколичественную оценку распределения катионов Tb³⁺ и Eu³⁺ по катионным позициям решетки C₂ и C_{3i} кубической матрицы C-Gd₂O₃: Tb³⁺, Eu³⁺.

4. Заключение

Предложенный ранее [14] вариант рассмотрения полос поглощения FIR спектров 130 и 200 cm^{-1} ионов Eu^{3+} в кубических сесквиоксидах Eu и Y в качестве меток расположения этих ионов в C_{3i} и C_2 позициях решетки типа биксбиита оказался весьма продуктивным для развития алгоритма обоснования распределения двух катионов активаторов FL в более сложной системе $C\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$. В результате совместного рассмотрения изменений фазового состава и морфологии образцов, а также их спектров FL и FIR были получены самоогласованные данные по распределению этих активаторов по centrosymmetric и noncentrosymmetric позициям решетки кубического сесквиоксида гадолиния, а также по поверхностным состояниям C_S на границах кристаллитов. Установлено, что режимы синтеза и отжига образцов $C\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}_x, \text{Eu}_x$ ($x = 1.0$ и $2.5 \text{ mol}\%$) при 900 и 1200°C в окислительной атмосфере воздуха и в восстановительной атмосфере водорода определяют прежде всего фазовый состав продуктов и размеры кристаллитов. Изменение этих показателей вызывается переходом поверхностно активных ионов тербия на границы кристаллитов и сосуществованием этих ионов в различных степенях окисления Tb^{3+} и Tb^{4+} . Это, в свою очередь, сопровождается закономерным перераспределением активаторов FL по C_2 и C_{3i} катионным узлам кристаллической решетки. При этом характерным образом изменяются спектры FL образцов. Показано, что изменение спектров FL образцов коррелирует с изменением удельной поверхности кристаллитов и со спектрами FIR в рамках известных моделей описания этих спектров. Используя полученные корреляции зависимостей S_{cr} , FL и FIR для катионов Eu^{3+} от режимов синтеза и отжига образцов с известными взаимосвязями полос FL с позициями C_{3i} и C_2 локализации этих ионов, впервые удалось распространить понимание природы подобных корреляций на интерпретацию взаимосвязей полос FL катионов Tb^{3+} 545, 551 и 492 nm с локализацией их по позициям C_{3i} и C_2 , соответственно. Полученные результаты являются необходимыми для создания фотолюминофоров с определенной заданной цветностью за счет контролируемого распределения активаторов FL по кристаллической решетке с привлечением анализа спектров достаточно доступной FIR спектроскопии.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 121031700315-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Garcia-Murillo, A. de J. Morales Ramirez, F. de J. Carrillo Romo, M. Garcia Hernandez, M.A. Dominguez Crespo. *Mater. Lett.* **63**, 1631 (2009).
- [2] S.V. Mahajan, J.H. Dickerson. *Nanotechnology* **18**, 325605 (2007).
- [3] В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, М.И. Рахманова. *ФТТ* **62**, 2147 (2020).
- [4] C.J. Shilpa, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, C. Shivakumara, K.H. Sudheerkumar, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar. *Spectrochim. Acta A* **128**, 730 (2014).
- [5] В.В. Баковец, Т.Д. Пивоварова, И.П. Долговесова, И.В. Корольков, О.В. Антонова, С.И. Кожемяченко. *ЖОХ* **88**, 850 (2018).
- [6] Z.K. Heiba, L. Arda, Y.S. Hascicek. *J. Appl. Cryst.* **38**, 306 (2005).
- [7] В.В. Баковец, Е.С. Золотова, О.В. Антонова, И.В. Корольков, И.В. Юшина. *ЖТФ* **86**, 104 (2016).
- [8] W.-C. Chien, Y.-Y. Yu, C.-C. Yang. *Mater. Des.* **31**, 1737 (2010).
- [9] M. Nazarov, D.Y. Noh. *J. Rare Earths* **28**, 1 (2010).
- [10] A. de J.M. Ramirez, A. Garcia Murillo, F. de J.C. Romo, M.G. Hernandez, D.J. Viguera, G. Chaderyon, D. Boyer. *Mater. Res. Bull.* **45**, 40 (2010).
- [11] M.A. Flores-Gonzalez, G. Ledouxa, S. Rouxa, K. Lebboua, P. Perriat, O. Tillement. *J. Solid State Chem.* **178**, 989 (2005).
- [12] V.V. Bakovets, A.V. Sotnikov, A.Sh. Agazhanov, S.V. Stankus, E.V. Korotaev, D.P. Pishchur, A.I. Shkatulov. *J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 4773 (2018).
- [13] R.P. Singh, K. Gupta, A. Pandey, A. Pandey. *World J. Nano Sci. Eng.* **2**, 1 (2012).
- [14] D. Bloor, J.R. Dean. *J. Phys. C* **5**, 1237 (1972).
- [15] П.П. Федоров, М.В. Назаркин, Р.М. Заклюкин. *Кристаллография* **47**, 316 (2002).
- [16] M.W. Urban, B.C. Cornilsen. *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 475 (1987).
- [17] N.T. Mcdevitt, A.D. Davison. *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 636 (1966).
- [18] Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, M. Beny. *J. Solid State Chem.* **138**, 163 (1995).
- [19] J. Ibanez, J.Á. Sans, V. Cuenca-Gotor, R. Oliva, Ó. Gomis, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, U. Rodriguez-Mendoza, M. Velazquez, P. Veber, C. Popescu, F.J. Manjon. *Inorganic. Chem.* **59**, 9648 (2020).
- [20] H. Guo, X. Yang, T. Xiao, W. Zhang, L. Lou, J. Mugnier. *Appl. Surf. Sci.* **230**, 215 (2004).
- [21] А. Уббеллоде. *Плавление и кристаллическая структура*. Мир, М. (1969). 420 p.
- [22] J. Heber, K. H. Hellwege, U. Kobler, H. Murmann. *Z. Physik* **237**, 189 (1970).
- [23] B. Antic, J. Rogan, A. Kremenovic, A.S. Nikolic, M. Vucinic-Vasic, D.K. Bozanic, G.F. Goya, P. Colombar. *Nanotechnology* **21**, 245702 (2010).
- [24] R. Srinivasan, N.R. Yogamalar, J. Elanchezhian, R.J. Joseyphus, A.C. Bose. *J. Alloy Compd.* **496**, 472 (2010).

Редактор Ю.Э. Кумаев