

09,04

Спектральные и структурные характеристики ортоборатов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, полученных методом гидротермального синтеза

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2016 г.)

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, морфологии и спектральных характеристик фотолюминесценции полученных методом гидротермального синтеза твердых растворов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные в результате гидротермального синтеза при $T = 200^\circ\text{C}$ образцы $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ имеют структуру ватерита, и все дифракционные пики соответствуют гексагональной фазе с пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc$, изоструктурной чистому LuVO_3 . Отжиг этих образцов при $T = 970^\circ\text{C}$ приводит к изменению структурной модификации и переходу образцов в моноклинную фазу с пространственной группой $C2/c$. Обнаружено, что после отжига этих образцов при $T = 800\text{--}970^\circ\text{C}$ интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} увеличивается более чем на два порядка и становится значительно выше, чем в соединениях такого же состава, полученных при высокотемпературном синтезе. В то же время отжиг бората лютеция, легированного только тербием, не приводит к заметному изменению интенсивности свечения ионов Tb^{3+} . Обсуждаются возможные причины многократного усиления свечения ионов тербия при отжиге полученного методом гидротермального синтеза ортобората лютеция, легированного церием и тербием.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44487.426

1. Введение

Спектральные характеристики ортоборатов редкоземельных элементов (РЗЭ) можно направленно изменять путем изменения их структурного состояния [1–4]. При этом существенную трансформацию претерпевают спектры люминесценции этих соединений. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) боратов редкоземельных элементов радикально изменяются при осуществлении процесса переноса энергии от одних оптически активных центров к другим. Например, перенос энергии электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} приводит к появлению в СВЛ ионов Tb^{3+} новой интенсивной полосы, совпадающей с полосой возбуждения ионов Ce^{3+} [4]. При этом спектральное положение этой полосы зависит от структурного состояния образца: ее максимумы в структурах кальцита и ватерита находятся при ~ 339 и ~ 367 nm соответственно. Изменение количественного соотношения между фазами кальцита и ватерита в образце позволяет направленно изменять спектр возбуждения свечения ионов Tb^{3+} , что важно для оптимизации спектральных характеристик $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при его использовании в светодиодных источниках света. В работах [1–4] исследовались соединения, синтезированные в расплавах тетраборатов щелочных металлов или борного ангидрида. Для получения ватеритной модификации бората лютеция, легированного редкоземельными ионами, синтез проводился при $T = 750\text{--}800^\circ\text{C}$. Синтез кальцитной модификации осуществлялся при $T = 970\text{--}1100^\circ\text{C}$. В то же время получение боратов РЗЭ можно осуществлять гидротермальным синтезом при

температурах $180\text{--}220^\circ\text{C}$ в автоклаве [5–10]. Продуктом такого синтеза являются частицы шарообразной формы размером $5\text{--}10\ \mu\text{m}$, состоящие из наноразмерных элементов, имеющих форму пластин. При этом определенная структурная модификация (кальцит или ватерит) может быть получена при разных величинах кислотности водной реакционной среды [7]. В работах [5–10] исследовались спектральные и структурные характеристики ортоборатов LuVO_3 , YVO_3 , легированных либо ионами Eu^{3+} , либо ионами Tb^{3+} . Согласно данным этих работ, спектральные характеристики образцов, полученных методом гидротермального и твердофазного синтеза, практически совпадают. Близки и интенсивности их свечения. Представляется целесообразным исследование переноса энергии между редкоземельными ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} в полученных в результате гидротермального синтеза ортоборатах РЗЭ.

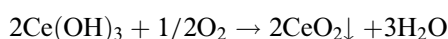
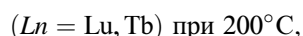
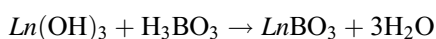
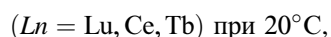
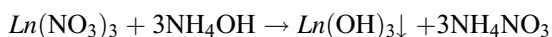
В настоящей работе проведены исследования влияния отжига на спектральные и структурные характеристики полученных методом гидротермального синтеза твердых растворов состава $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. Обсуждаются возможные причины многократного усиления свечения ионов тербия при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} после отжига этих образцов.

2. Методика эксперимента

Для приготовления образцов твердых растворов ортоборатов редких земель с общей формулой $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ были использованы водные раство-

ры нитратов РЗЭ, водный раствор аммиака и борная кислота. Раствор нитрата лютеция с концентрацией 2М получен растворением оксида лютеция Lu_2O_3 в концентрированной азотной кислоте с последующим удалением ее избытка путем выпаривания при длительном кипячении раствора. Для приготовления водных растворов азотно-кислых солей церия и тербия с концентрациями 0.02 и 0.25М соответственно были взяты твердые гидраты этих солей составов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все использованные химические реактивы имели марку ЧДА.

Типичная синтетическая процедура состояла в следующем. К смеси водных растворов нитратов РЗЭ, взятых в необходимых количествах, добавлялась борная кислота со 100% избытком относительно стехиометрического состава. При этом общий объем раствора составлял 15 ml (при концентрации Lu^{3+} , равной 0.13–0.15М). После этого в полученный раствор по каплям добавлялся водный раствор аммиака (25% концентрации) до образования белого коллоидного осадка гидроокисей РЗЭ и $\text{pH} = 9$. Полученная водная суспензия перемешивалась на магнитной мешалке в течение 20 min, после чего она переливалась в тефлоновый стакан и помещалась на воздухе в металлический автоклав. После выдержки в автоклаве при 200°C в течение 24 или 72 h и последующего охлаждения продукт выделялся фильтрованием, промывался водой, спиртом и сушился при 80°C в течение 4 h. При этом протекали следующие химические реакции:



Полученные образцы отжигались в течение 2 h на воздухе в интервале температур 200–1000°C.

Рентгенодифракционные исследования образцов проводились с использованием дифрактометра SIEMENS D-500 (излучение CuK_α , первичный кварцевый монохроматор).

ИК-спектры поглощения измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне 400–5000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . Для измерений поликристаллические порошки боратов 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, состоя-

щей из источника света — лампы ДКСШ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон 200–1000 nm, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась с помощью фотоумножителя ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности 200–800 nm) и усилительной системы.

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

3. Морфология образцов

Полученные в результате гидротермального синтеза в течение 24 h образцы $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ являются частицами шарообразной формы диаметром $\sim 5 \mu\text{m}$, которые в свою очередь состоят из нановолокон или наночешуек. Такую морфологию имеют все исследованные нами соединения ортоборатов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. Последующий отжиг этих образцов в интервале температур 200–750°C не приводит к заметным изменениям их морфологии (рис. 1, a, c). Морфологические изменения исследуемых образцов начинают проявляться при температурах выше 800°C. При этих температурах происходит плавление нановолокон/наночешуек с образованием более крупных частиц округлой формы диаметром 100–150 nm, которые соединены между собой. При этом формируется пористая структура, имеющая диаметр исходной сферической частицы (рис. 1, b, d). Подобные сферические частицы наблюдались при гидротермальном синтезе ортоборатов иттрия [5].

Иную морфологию имеют образцы $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, полученные в результате гидротермального синтеза в течение 72 h. Увеличение длительности гидротермального синтеза приводит к разрушению сферических частиц и укрупнению наночастиц. Такая картина сохраняется при отжиге образцов вплоть до температуры 800°C. Дальнейшее повышение температуры отжига также приводит к плавлению наночастиц и их слиянию в более крупные образования округлой формы размером 300–600 nm.

4. Рентгеноструктурные исследования

На рис. 2 представлена дифракционная картина исходного образца $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, полученного методом гидротермального синтеза при 200°C (время синтеза 24 h). Все дифракционные линии индицируются в предположении гексагональной фазы, изоструктурной чистому LuBO_3 (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$ (194) (PDF-2, № 74-1938). Как видно из рисунка, дифракционные линии демонстрируют значительное уширение, не одинаковое для различных линий. Линии (002), (004), (104), (106) намного шире, чем (100), (110), (200) (рис. 2 и вставка к нему). Подобный эффект наблюдался в работах [5,8] и связывался с морфологией образца, в частности с квазидвумерностью образцов.

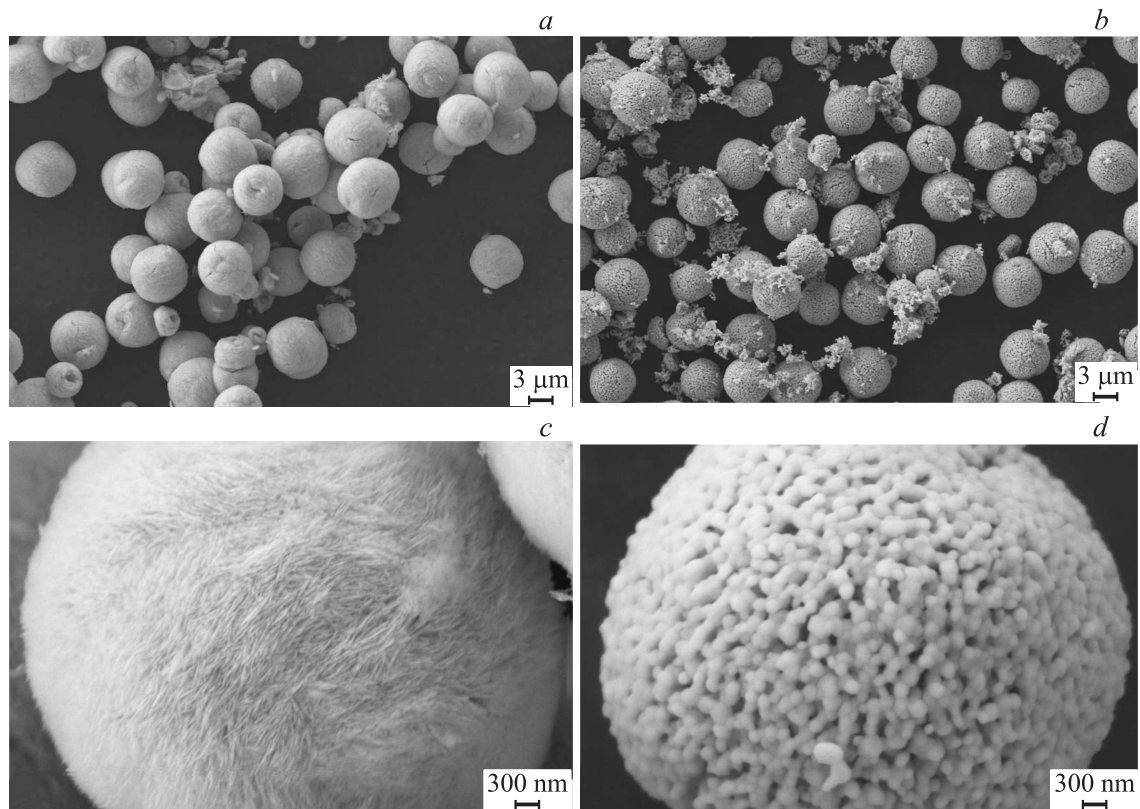


Рис. 1. Морфология соединения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, полученного методом гидротермального синтеза при 200°C и отожженного при различных температурах. *a–d* — время синтеза 24 h. *a, c* — отжиг при 200°C , *b, d* — отжиг при 970°C . Время отжига для всех образцов 2 h.

И в нашем случае частицы, имеющие форму клубков, состоят из наночешуек толщиной $\sim 15\text{--}20\text{ nm}$ (рис. 1, *c*).

Наблюдаемое уширение дифракционных линий, связанное с размерным эффектом, а также, вероятно, с некоторой дефектностью синтезированных частиц, за-

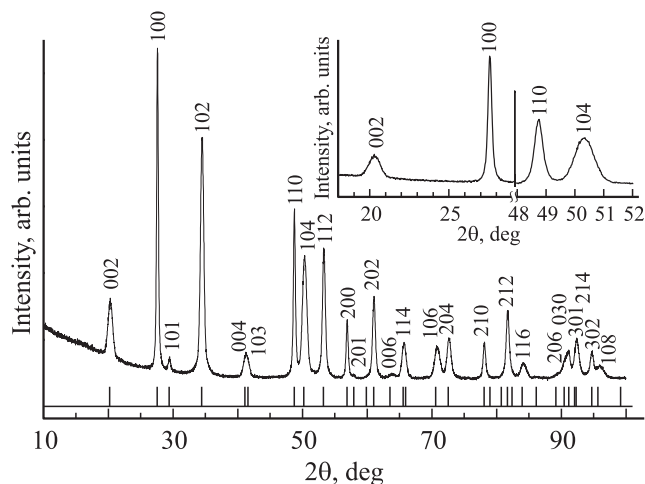


Рис. 2. Дифрактограмма соединения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, полученного методом гидротермального синтеза, время синтеза $t = 24\text{ h}$. На вставке — увеличенные фрагменты дифрактограммы, включающие рефлексы (002), (100), (110) и (104).

трудняет определение кристаллической структуры. Действительно, наблюдаемый набор дифракционных линий можно также описать моноклинной решеткой, которая изоструктурна описанной в работах [11–13], в предположении, что уширение не позволяет разделить перекрывающиеся близкие линии. Таким образом, сделать выбор между двумя близкими структурами не представляется возможным.

Увеличение длительности синтеза приводит к сужению дифракционных линий, что позволяет идентифицировать структуру образца. На рис. 3 показана дифрактограмма синтезированного в течение 72 h образца $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ (кривая 1). Этот образец имеет гексагональную структуру, (пространственная группа $P6_3/mmc$ (194), параметры кристаллической решетки $a = 3.736\text{ \AA}$ и $c = 8.780\text{ \AA}$ (см. таблицу).

Отжиг образцов при температуре 750°C в течение 2 h приводит к смещению некоторых дифракционных линий, связанному с изменением параметров ячейки и соответственно соотношения c/a гексагональной решетки: $c/a = 2.339$ (2.35 для исходного образца). Рассчитанные параметры ячейки $a = 3.742\text{ \AA}$, $c = 8.751\text{ \AA}$.

Отжиг образцов при температуре 970°C значительно изменяет как морфологию, так и структуру образца. На дифрактограмме (рис. 3, кривая 2) на-

Структурные параметры образцов ортоборатов лютетия после гидротермального синтеза (72 h) и после их отжига при $T = 970^\circ\text{C}$ (2 h)

Состав	Параметры элементарной ячейки исходного образца (гексагональная фаза, $P6_3/mmc$)	Параметры элементарной ячейки отожженного образца (моноклинная фаза, $C2/c$)
$\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$	$a = 3.736 (1) \text{ \AA}$ $c = 8.780 (1) \text{ \AA}$	$a = 11.217 (2) \text{ \AA}$ $b = 6.484 (1) \text{ \AA}$ $c = 9.493 (1) \text{ \AA}$ $\beta = 112.84 (2)^\circ$
$\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$	$a = 3.737 (1) \text{ \AA}$ $c = 8.771 (1) \text{ \AA}$	$a = 11.211 (2) \text{ \AA}$ $b = 6.478 (1) \text{ \AA}$ $c = 9.490 (1) \text{ \AA}$ $\beta = 112.89 (1)^\circ$
$\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$	$a = 3.725 (1) \text{ \AA}$ $c = 8.749 (1) \text{ \AA}$	$a = 11.187 (2) \text{ \AA}$ $b = 6.464 (1) \text{ \AA}$ $c = 9.474 (1) \text{ \AA}$ $\beta = 112.90 (1)^\circ$

блюдается расщепление некоторых линий, появляются дополнительные отражения. Наиболее заметные изменения картины дифракции наблюдаются в области больших углов дифракции. На вставке к рис. 3

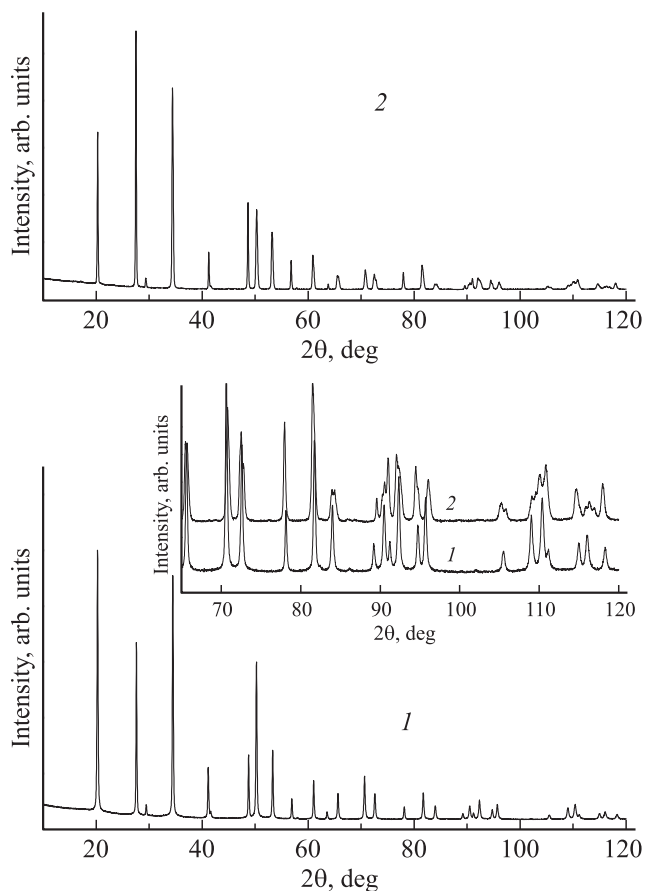


Рис. 3. Дифрактограммы соединения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, полученного методом гидротермального синтеза, время синтеза $t = 72$ h: исходного (1) и отожженного при $T = 970^\circ\text{C}$ (2). На вставке — увеличенные фрагменты спектров 1 и 2.

показаны дифрактограммы исходного и отожженного образцов $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ в интервале углов $2\theta = 65\text{--}120^\circ$. Полученная дифракционная картина описывается моноклинной решеткой с пространственной группой $C2/c$, наблюдавшейся ранее в ряде соединений, таких как ErVO_3 , $(\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08})\text{VO}_3$, GdVO_3 [11–13]. Рассчитанные параметры кристаллической ячейки для образца $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ составляют $a = 11.217 \text{ \AA}$, $b = 6.484 \text{ \AA}$, $c = 9.493 \text{ \AA}$, $\beta = 112.84^\circ$ (см. таблицу).

Аналогичные структурные изменения происходят в образцах $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ после их отжига при 970°C . Рассчитанные параметры ячеек исходной гексагональной и моноклинной фаз этих образцов представлены в таблице.

5. ИК-спектры

На рис. 4 приведены спектры поглощения в области внутренних колебаний связей В–О исходного, полученного методом гидротермального синтеза (спектр 1) и отожженного при различных температурах (спектры 2–5) образца $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$.

ИК-спектр исходного образца подобен спектрам образцов $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_3$, полученных в результате гидротермального синтеза в работах [8,10]. В каждом из спектров наблюдались три интенсивные полосы поглощения в спектральном диапазоне $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, характерном для валентных колебаний связей В–О редкоземельных ортоборатов со структурой ватерита. В этой структуре три атома бора с тетраэдрическим окружением по кислороду образуют группу $(\text{B}_3\text{O}_9)^{9-}$ в виде трехмерного кольца. Результаты рентгеноструктурных исследований, проведенные в этих работах, показали, что образцы имеют структуру ватерита и все дифракционные пики соответствуют гексагональной фазе LuVO_3 с пр. гр. $P6_3/mmc$.

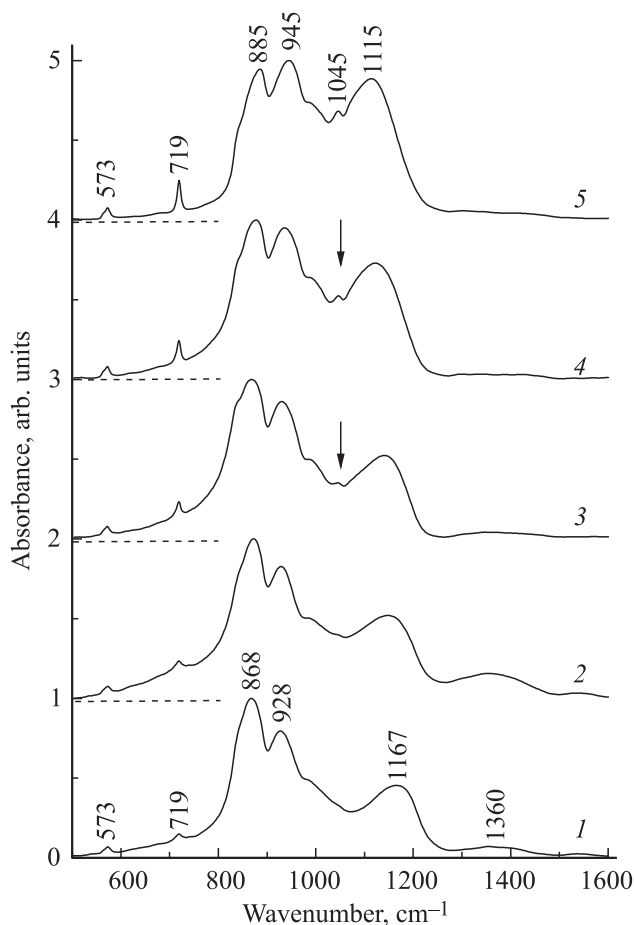


Рис. 4. ИК-спектры поглощения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$. 1 — исходный образец, 2–5 — после отжига при температурах 500, 850, 900 и 970°C соответственно.

В ИК-спектре полученного в настоящей работе образца $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ (рис. 4, спектр 1) также наблюдаются аналогичные полосы поглощения (пики $\sim 868, 928, 1167 \text{ cm}^{-1}$) в том же диапазоне $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, характерном для структуры ватерита. Полосы поглощения $868, 928 \text{ cm}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям кольца группы $(\text{V}_3\text{O}_9)^{9-}$, а полосу 1167 cm^{-1} — к валентному колебанию терминальной связи В–О этой группы [14].

Широкую полосу $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ относят к валентным колебаниям VO_3 -групп, а полосы 573 и 719 cm^{-1} — к деформационным колебаниям VO_4 - и VO_3 -групп [8,10,15].

Спектр образца, отожженного при $T = 970^\circ\text{C}$ (рис. 4, спектр 5), подобен спектрам поглощения соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$ и Y ; $x = 0.15\text{--}0.3$), полученных при $T = 970^\circ\text{C}$ методом твердофазного синтеза [3] и имеющих структуру ватерита. Он содержит интенсивные полосы поглощения только в диапазоне $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ (пики $885, 945, 1045$ и 1115 cm^{-1}), что свидетельствует о тетраэдрической координации атомов бора, характерной для структуры ватерита, и отсутствии других кристаллических фаз в образце.

Вместе с тем сравнение ИК-спектров этих образцов в области валентных колебаний связей В–О показывает, что ИК-спектры исходного и отожженного при 970°C образцов (рис. 4, спектры 1 и 5) различаются тем, что в отожженном образце появляется новая линия $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$, самая высокоэнергетическая полоса валентного колебания связи В–О 1167 cm^{-1} сдвигается в низкоэнергетическую область до 1115 cm^{-1} , а полосы 868 и 928 cm^{-1} — в область высоких энергий к 885 и 945 cm^{-1} соответственно. Кроме того, относительная интенсивность полосы поглощения 1167 cm^{-1} валентного колебания терминальной связи В–О увеличивается, общая полуширина полосы валентных колебаний группы $(\text{V}_3\text{O}_9)^{9-}$ в диапазоне $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ уменьшается примерно на 50 cm^{-1} . Появление в ИК-спектре новой полосы $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$ связано скорее всего с тем, что, как показали рентгеновские исследования (раздел 4), отжиг образца $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ при $T = 970^\circ\text{C}$ приводит к изменению структурной модификации ватерита и переходу его из гексагональной симметрии с пространственной группой $P6_3/mmc$ в моноклинную с пространственной группой $C2/c$. Кроме того, изменения в спектре 5 (рис. 4) свидетельствуют о более упорядоченной и более совершенной кристаллической структуре отожженного образца.

Исследование температурной зависимости спектра поглощения соединения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ показало, что отжиги при $T = 250\text{--}800^\circ\text{C}$ не приводят к заметному изменению ИК-спектров. Перестройка спектра (появление новой линии при $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$ и сужение полос) начинается после отжига при $T = 850^\circ\text{C}$ (рис. 4, спектр 3) и усиливается при $T = 900$ и 970°C (рис. 4, спектры 4 и 5).

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции соединения $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$

6.1. Спектры люминесценции. Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{VO}_3$, полученных методом гидротермального синтеза, при возбуждении в полосах поглощения ионов Tb^{3+} практически не изменяется после отжига при $T = 250\text{--}1000^\circ\text{C}$ (рис. 5 кривая 1). В то же время интенсивность свечения ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в образцах ортобората лютеция, легированных одновременно $0.5 \text{ at.}\% \text{ Ce}$ и $15 \text{ at.}\% \text{ Tb}$, после отжига при 970°C увеличивается более чем на два порядка (рис. 5, кривые 3, 4). Интенсивность свечения ионов Ce^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$, отожженных при 970°C , увеличивается в $20\text{--}50$ раз (рис. 5, кривая 2). Важно отметить, что спектры свечения ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в исходных и отожженных образцах совпадают.

Спектры люминесценции отожженных при 970°C образцов ортобората лютеция, легированных $0.5 \text{ at.}\% \text{ Ce}$, $15 \text{ at.}\% \text{ Tb}$ и одновременно $0.5 \text{ at.}\% \text{ Ce}$ и $15 \text{ at.}\% \text{ Tb}$, представлены на рис. 6 (спектры 1–3). В спектрах лю-

минесценции образцов $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3$ наблюдаются две широкие полосы с максимумами при ~ 395 и ~ 425 nm и ряд узких полос, наиболее интенсивными из которых являются полосы 488, 497 и 542.3 nm (рис. 6, спектр 3). Полосы ~ 395 и ~ 425 nm, наблюдающиеся также в спектре люминесценции бората лутеция, легированного 0.5 at.% Ce (рис. 6, спектр 1), соответствуют электронным переходам $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ и $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$ в ионах Ce^{3+} . Следует отметить, что такие же полосы наблюдаются в спектрах ватеритной модификации образцов бората лутеция, легированных церием, полученных методом твердофазного синтеза [3,4,16,17]. В диапазоне длин волн 450–570 nm спектры люминесценции образцов $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3$ (рис. 6, спектры 3 и 2) совпадают. Они обусловлены свечением ионов Tb^{3+} . Самая интенсивная полоса свечения находится при $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), что характерно для ватеритной модификации ортобората лутеция, легированного тербием [3,4,8,18]. Спектры люминесценции такие же, как для образцов ортобората лутеция, легированного 0.5 at.% Ce и 15 at.% Tb, наблюдаются для всех полученных нами методом гидротермального синтеза образцов $\text{Lu}_{0.995-y}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_y\text{BO}_3$ ($0.05 < y < 0.2$).

Следует отметить, что спектры люминесценции исследованных нами соединений $\text{Lu}_{0.995-y}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_y\text{BO}_3$, полученных методом гидротермального синтеза, не зависят от длины волны света, возбуждающего свечение либо поверхности образца ($\lambda_{\text{max}} = 274$ nm, переход

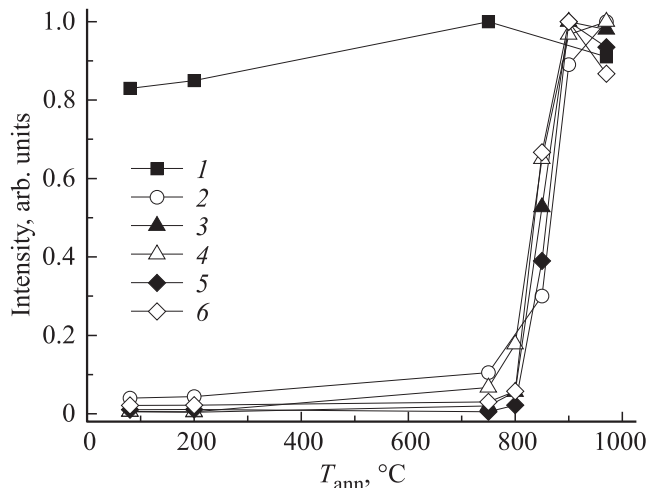


Рис. 5. Зависимости интенсивностей свечения одного из ионов RE^{3+} (Ce^{3+} , Tb^{3+}) от температуры отжига соединений $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3 + \text{CeO}_2$. 1 — интенсивность свечения Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm) в образце $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3$ при возбуждении светом $\lambda_{\text{ex}} = 274$ nm, 3 и 5 — интенсивности свечения Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm) в образцах $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3 + \text{CeO}_2$ соответственно при $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm, 2, 4 и 6 — интенсивности свечения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 425$ nm) в образцах $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{BO}_3$, $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3 + \text{CeO}_2$ соответственно при $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm.

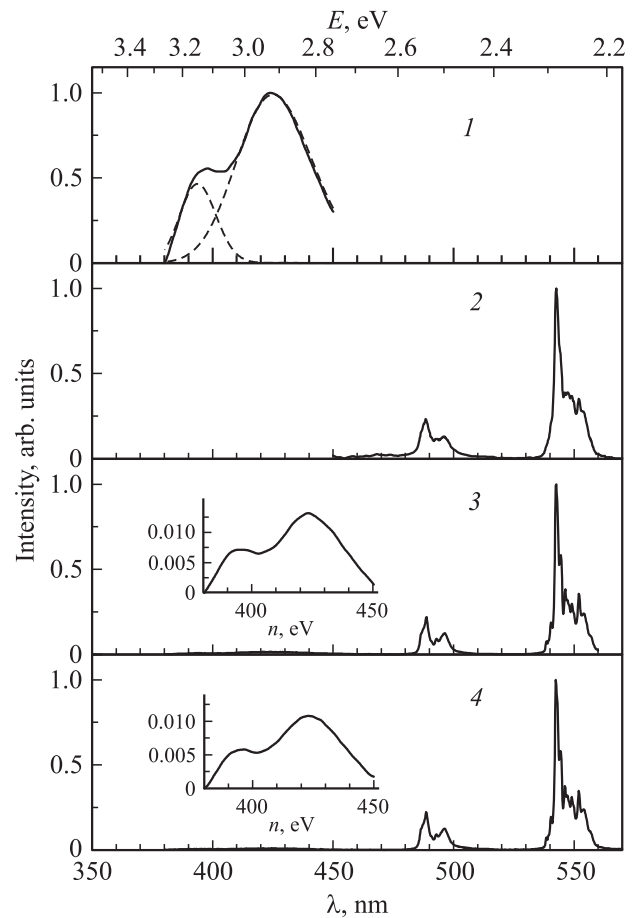


Рис. 6. Спектры люминесценции соединений $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{BO}_3$ и $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3 + \text{CeO}_2$ после отжига при 970°C . 1 — $x = 0.005$, $y = 0$, $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm; 2 — $x = 0$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 274$ nm; 3 — $x = 0.005$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm; 4 — $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3 + \text{CeO}_2$. На вставках приведены спектры люминесценции в диапазонах длин волн 380–450 nm (спектры 3 и 4) в увеличенном по оси ординат масштабе.

$4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ в ионе Tb^{3+} [16]), либо его объема ($\lambda_{\text{max}} = 367$ nm, переход $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$ в ионе Ce^{3+}). Совпадение спектров люминесценции приповерхностного слоя и объема образцов свидетельствует о том, что ближний порядок вокруг ионов Tb^{3+} во всем объеме образцов одинаков, а значит, как показано в работах [19–21], образцы являются однофазными и имеют структуру типа ватерита. Это находится в согласии с данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

6.2. Спектры возбуждения люминесценции. СВЛ ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} в ортоборатах лутеция, полученных методом гидротермального синтеза и отожженных при 970°C , содержащих 15 at.% Tb^{3+} или 0.5 at.% Ce^{3+} и одновременно 15 at.% Tb^{3+} и 0.5 at.% Ce^{3+} , представлены на рис. 7 (спектры 1–5). Спектр возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения соединения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{BO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm), которая обусловлена свечением

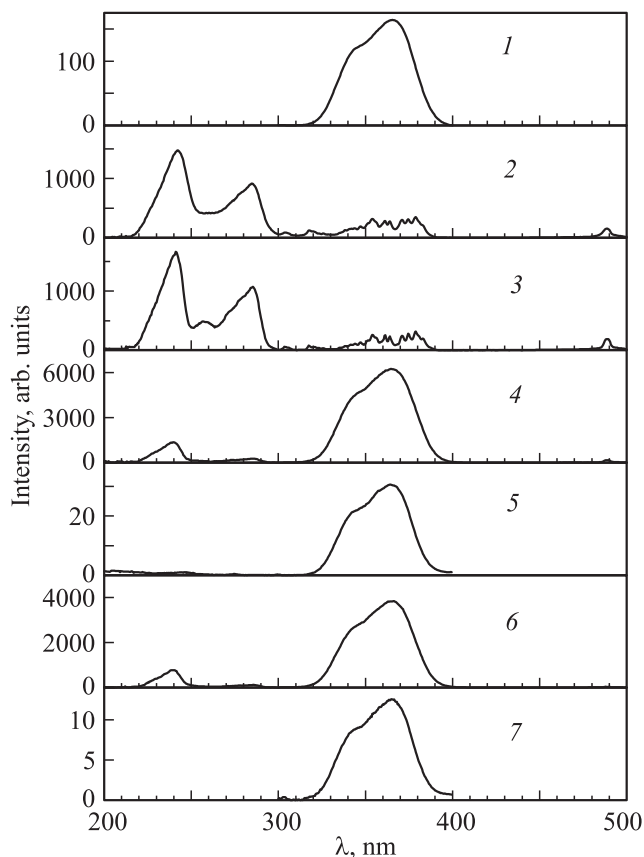


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции отожженных при различных температурах соединений $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3 + \text{CeO}_2$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0$, максимум свечения $\lambda_{\text{max}} = 425$ nm, $T_{\text{ann}} = 970^\circ\text{C}$; 2 — $x = 0$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm, $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$; 3 — $x = 0$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm, $T_{\text{ann}} = 970^\circ\text{C}$; 4 — $x = 0.005$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm, $T_{\text{ann}} = 970^\circ\text{C}$; 5 — $x = 0.005$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 425$ nm, $T_{\text{ann}} = 970^\circ\text{C}$; 6 — $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3 + \text{CeO}_2$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm, $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$; 7 — $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3 + \text{CeO}_2$, $\lambda_{\text{max}} = 425$ nm, $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$.

ионов Tb^{3+} (рис. 7, спектр 4), содержит полосы ($\lambda_{\text{ex}} \sim 242, 285$ и 489.5 nm), наблюдающиеся также в СВЛ ортобората лютетия, содержащего 15 at.% Tb (рис. 7, спектры 2, 3), и полосу ($\lambda_{\text{ex}} \sim 367$ nm). Полоса 367 nm, имеющая наибольшую интенсивность, совпадает с полосой, наблюдающейся в СВЛ ионов Ce^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \sim 425$ nm), в $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ (рис. 7, спектр 5) и в СВЛ ортобората лютетия, содержащего только 0.5 at.% Ce (рис. 7, спектр 1).

Таким образом, свечение ионов Tb^{3+} в соединении $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, отожженном при 970°C , наблюдается при возбуждении образца светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm). Приведенные экспериментальные факты однозначно свидетельствуют о том, что в этих образцах, как и в полученных методом твердофазного синтеза соединениях бората лютетия, легированных церием и тербием [4], перенос энергии электронного возбуждения

от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} осуществляется в результате кулоновского диполь-дипольного взаимодействия [4].

Следует отметить, что спектр возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm) в образцах $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, имеющих структуру типа ватерита, в области длин волн 320–390 nm содержит ряд узких резонансных полос (рис. 7, спектры 2, 3). Однако их интенсивность (~ 330 arb. units) более чем на порядок меньше интенсивности свечения ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ при возбуждении в полосе 367 nm, которая составляет ~ 6242 arb. units (рис. 7, спектр 4). Значительное увеличение свечения ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ при возбуждении в полосе 367 nm происходит в результате переноса электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} .

Следует обратить внимание на то, что интенсивность свечения ионов Ce^{3+} при возбуждении светом, соответствующим максимуму полосы возбуждения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm), в образцах бората лютетия, легированного только 0.5 at.% Ce ($I_{\text{Ce}} = 164$ arb. units) (рис. 7, спектр 1), намного превосходит интенсивность свечения церия в борате лютетия, легированном одновременно и 0.5 at.% Ce, и 15 at.% Tb ($I_{\text{Ce+Tb}} = 30$ arb. units) (рис. 7, спектр 5). Уменьшение интенсивности свечения ионов Ce^{3+} в образцах, легированных одновременно и церием, и тербием, по сравнению с I_{Ce} в боратах лютетия, содержащих только Ce, связано с переносом энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} . Сравнивая интенсивности свечения ионов Ce^{3+} при отсутствии и наличии ионов Tb^{3+} , можно определить эффективность переноса энергии от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} с помощью соотношения

$$\eta = (1 - I_{\text{Ce+Tb}}/I_{\text{Ce}}) \cdot 100\%,$$

где I_{Ce} и $I_{\text{Ce+Tb}}$ — интенсивности свечения Ce^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ при возбуждении в максимуме свечения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm). Величина η для соединения $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ в соответствии с приведенными выше данными равна $\sim 82\%$, что свидетельствует о высокой эффективности процесса переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} в соединении $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, полученном методом гидротермального синтеза и отожженном при 970°C . Интересно отметить, что эффективность переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} для ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, полученной методом твердофазного синтеза, составляет $\eta \sim 78\%$ [4], а для соединения $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_3)_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ — 78.6% [22].

Следует обратить внимание на то, что если спектры возбуждения свечения ионов Ce^{3+} исходных и отожженных при 970°C образцов совпадают, то в СВЛ ионов Tb^{3+} образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{VO}_3$, отожженных при 970°C , появляется дополнительная слабая полоса с $\lambda_{\text{ex}} = 258$ nm (рис. 7, спектр 3). Наличие этой полосы в СВЛ образцов $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{VO}_3$, как и полосы ~ 1045 cm^{-1} в ИК-спектрах, может свидетельствовать о том, что такой образец имеет моноклинную решетку (пр. гр. $C2/c$).

6.3. Зависимости интенсивностей свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} от температуры отжига ортоборатов лутеция, содержащих церий и тербий. Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в полученных методом гидротермального синтеза образцах бората лутеция, содержащих только тербий, при возбуждении в любой из полос, наблюдающихся в спектре возбуждения иона Tb^{3+} , слабо зависит от температуры последующего отжига образца (рис. 5, кривая 1). Иная температурная зависимость интенсивности свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} при возбуждении в максимуме полосы возбуждения свечения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}$) наблюдается при отжиге образцов ортобората лутеция, прекурсоры которых содержат церий и одновременно церий и тербий. В этих образцах интенсивности свечения Ce^{3+} в $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ и Tb^{3+} и Ce^{3+} в $\text{LuVO}_3:\text{Ce}, \text{Tb}$ незначительно увеличиваются при температурах отжига 200–750°C, однако отжиг этих образцов при 800–900°C приводит к резкому и многократному увеличению интенсивностей свечения этих ионов (рис. 5, кривые 2–4). Например, в образцах бората лутеция с легирующими добавками 0.5 at.% Ce и 15 at.% Tb интенсивности свечения Tb^{3+} и Ce^{3+} при $\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}$ увеличиваются соответственно от 29 и 0.15 arb. units в исходном образце до 6242 и 30 arb. units в отожженном при 900–970°C (рис. 7, спектры 4, 5). Практически полное отсутствие свечения Ce^{3+} и слабая интенсивность свечения Tb^{3+} при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} позволяют предположить, что в исходном кристалле бората лутеция концентрация Ce^{3+} пренебрежимо мала, однако после отжига при $T = 970^\circ\text{C}$ концентрация Ce^{3+} в этом кристалле увеличивается примерно на два порядка.

Следует обсудить еще одну возможную причину увеличения интенсивности свечения ионов Ce^{3+} после высокотемпературного отжига ортобората лутеция, легированного церием, а также тербием и церием одновременно. Согласно данным рентгенофазового анализа (раздел 4), при высокотемпературном отжиге ($T = 900\text{--}970^\circ\text{C}$) происходит изменение структурного состояния ватеритной модификации исследуемых в настоящей работе ортоборатов лутеция. Полученные методом гидротермального синтеза образцы имеют гексагональную структуру, после высокотемпературного отжига их структура становится моноклинной. Можно предположить, что концентрация ионов Ce^{3+} при высокотемпературном отжиге не изменяется, а свечение увеличивается в результате изменения структурного состояния образца. Однако имеется ряд фактов, свидетельствующих о несостоятельности этого предположения. Свечение ионов Ce^{3+} в исследуемых нами образцах обусловлено разрешенными $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1$ электронными переходами. Незначительные структурные перестройки, которые имеют место при переходе от гексагональной фазы ватерита к его моноклинной модификации, не оказывают практически никакого влияния даже на запрещенный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ в ионах Tb^{3+} . Действительно, как отмечалось выше, в

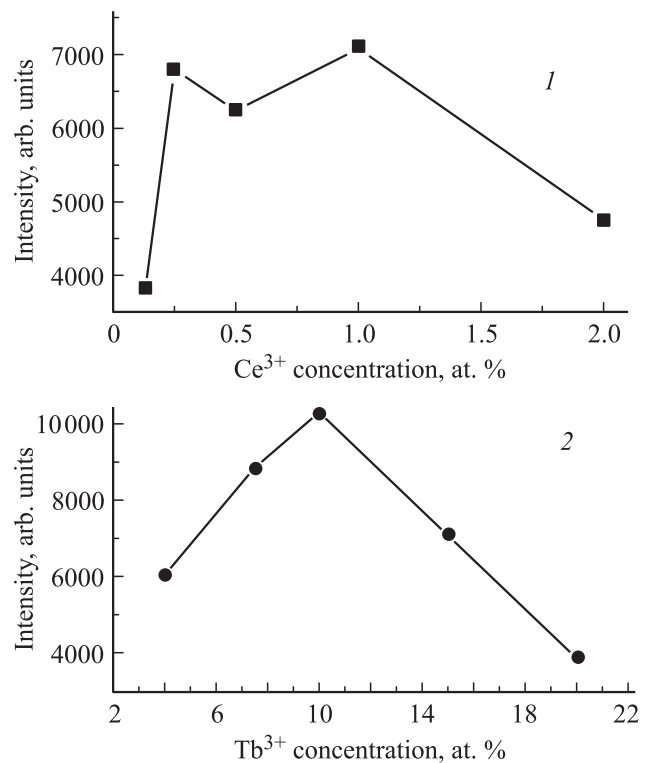


Рис. 8. Зависимости интенсивности свечения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3 \text{ nm}$) при возбуждении светом $\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}$ в отожженных при 970°C соединениях $\text{Lu}_{0.85-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ (1) и $\text{Lu}_{0.99-y}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ (2).

полученных методом гидротермального синтеза образцах $\text{LuVO}_3:\text{Tb}$ интенсивность свечения ионов тербия не зависит от температуры отжига вплоть до $T = 970^\circ\text{C}$. Поэтому переход от гексагональной фазы ватерита к его моноклинной модификации тем более не должен оказывать заметного влияния на интенсивность свечения ионов Ce^{3+} , обусловленного разрешенными переходами. Кроме того, спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} для гексагональной и моноклинной модификаций ватерита идентичны, что свидетельствует об отсутствии влияния этих структурных перестроек на спектральные характеристики исследуемых образцов.

Изменение интенсивности свечения ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3 \text{ nm}$) (I_{Tb}) в зависимости от концентрации Ce в образцах ортобората лутеция, содержащего 15 at.% Tb и отожженного при 970°C , при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}$) представлено на рис. 8 (кривая 1). Как видно из этого рисунка, максимум свечения ионов Tb^{3+} наблюдается при концентрации церия 1 at.%. На рис. 8 (кривая 2) представлена зависимость I_{Tb} от концентрации тербия при фиксированной концентрации Ce 1 at.%. Максимальная интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} наблюдается при концентрации тербия 10 at.% и составляет 10 250 arb. units.

Как показано в работе [4], максимальная интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в полученных методом твердофазного синтеза при $850^\circ C$ образцах $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, имеющих структуру ватерита, при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} составляет 2350 arb. units. Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при $\lambda_{ex} = 367\text{ nm}$ в этих образцах, содержащих 70% ватерита и 30% кальцита, составляет 4640 arb. units. Максимальная интенсивность свечения ионов тербия при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} ($\lambda_{ex} = 340\text{ nm}$) наблюдается в полученных при $T = 970^\circ C$ образцах $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, имеющих структуру кальцита. В этих образцах $I_{Tb} = 6150\text{ arb. units}$ [4]. Таким образом, интенсивность свечения ионов тербия при возбуждении в полосе поглощения ионов церия, обусловленного переносом энергии электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} в образцах $Lu_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.10}VO_3$, полученных методом гидротермального синтеза и отожженных при $970^\circ C$, имеющих структуру ватерита ($I_{Tb} = 10250\text{ arb. units}$), значительно превосходит I_{Tb} в содержащих Ce и Tb ортоборатах лютеция, полученных в результате высокотемпературного синтеза и имеющих структуру ватерита или кальцита.

Обсудим возможные причины столь значительного увеличения интенсивности свечения при отжиге полученных методом гидротермального синтеза ортоборатов лютеция, содержащих церий и тербий. Как отмечалось, одна из легирующих добавок — тербий — при гидротермальном синтезе замещает ионы лютеция. О вхождении тербия в решетку бората лютеция при легировании как Tb, так и Tb + Ce свидетельствуют также и данные рентгенофазового анализа, согласно которым происходит увеличение параметров решетки этих соединений по сравнению с параметрами решетки $LuVO_3$ (для $LuVO_3$ они равны $a = 3.727\text{ \AA}$, $c = 8.722\text{ \AA}$ (PDF-2, N 74-1938), а для бората лютеция, легированного 15 at.% Tb и 15 at.% Tb + 0.5 at.% Ce, равны $a = 3.737\text{ \AA}$, $c = 8.771\text{ \AA}$ и $a = 3.736\text{ \AA}$, $c = 8.780\text{ \AA}$ соответственно). При этом отжиг образцов практически не изменяет интенсивности свечения тербия. При использовании двух легирующих добавок (Tb и Ce) в условиях гидротермального синтеза, по-видимому, только один тербий образует твердый раствор с боратом лютеция, а церий практически не входит в его решетку, поскольку не наблюдается свечение ионов Ce^{3+} .

Для выяснения состояния церия при гидротермальном синтезе был проведен контрольный эксперимент с использованием в качестве исходных реагентов водной суспензии $Ce(OH)_3$ (pH = 9) и борной кислоты. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что продуктом этой реакции является двуокись церия (CeO_2).

Таким образом, можно предположить следующий порядок превращений, происходящих при гидротермальном синтезе и отжиге исследуемых соединений. Первой стадией гидротермального синтеза является реакция водных растворов нитратов РЗЭ со щелочью с образованием гидроокисей РЗЭ. Второй стадией синтеза,

которая проходит при $T = 200^\circ C$, является взаимодействие гидроокисей $Lu(OH)_3$ и $Tb(OH)_3$ с борной кислотой с образованием твердого раствора $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$. Гидроокись $Ce(OH)_3$, как известно, в щелочной среде легко окисляется кислородом воздуха в автоклаве при температуре $200^\circ C$, и образуется двуокись церия. Таким образом, продуктом гидротермального синтеза является смесь двух поликристаллических фаз: $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ и CeO_2 ; $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ образует шарообразные микрочастицы диаметром около $5\text{ }\mu m$, состоящие из наноразмерных чешуек (пластинок) толщиной 15–20 nm (рис. 1, c). Можно предположить, что CeO_2 равномерно распределен среди чешуек $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$. При температурах более $800^\circ C$ высокая поверхностная энергия наночешуек $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ приводит к их плавлению, что повышает скорость диффузии ионов церия и вхождения их в $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ с образованием соединения $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$.

В этом диапазоне температур процесс легирования церием соединения $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ проходит с высокой скоростью. Так, при отжиге при $970^\circ C$ в течение 5 и 10 min интенсивности свечения тербия при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} составляют соответственно 87 и 94% от максимального значения.

О том, что при $800\text{--}970^\circ C$ происходит плавление полученных гидротермальным методом наноразмерных чешуек ортобората лютеция, свидетельствуют данные морфологических исследований этой системы. Действительно, при температуре отжига $800\text{--}970^\circ C$ наночешуйки начинают исчезать в результате их плавления и вследствие поверхностного натяжения возникают частицы сферической формы диаметром $\sim 100\text{--}150\text{ nm}$. Эти частицы, сплавленные друг с другом, сохраняют форму и внешний размер исходных микросфер (рис. 1, d).

Для проверки возможности осуществления процесса легирования соединения $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ диоксидом церия были проведены эксперименты по исследованию зависимости интенсивности свечения Tb^{3+} и Ce^{3+} при отжиге механической смеси соединений (98 wt.% $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ и 2 wt.% CeO_2), полученных методом гидротермального синтеза, в интервале температур $T_{ann} = 200\text{--}970^\circ C$. Как видно из рис. 5 (кривые 5, б), эти зависимости полностью совпадают с аналогичными зависимостями для соединений $Lu_{0.995}Ce_{0.005}VO_3$ и $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$. Резкий рост интенсивностей свечения Tb^{3+} и Ce^{3+} происходит в относительно узком интервале температур $800\text{--}900^\circ C$. Следует отметить, что при отжиге смеси соединений (98 wt.% $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ и 2 wt.% CeO_2) максимальное значение интенсивности свечения Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 542.3\text{ nm}$) (I_{Tb}) при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} ($\lambda_{ex} = 367\text{ nm}$) наблюдается при $T_{ann} = 900^\circ C$. Величина I_{Tb} равна 4026 arb. units, что сопоставимо со значением интенсивности свечения $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$, полученного методом гидротермального синтеза и отожженного при $900\text{--}970^\circ C$ (6242 arb. units). Это свидетельствует о том, что эффективность процесса легирования $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ диок-

сидом церия является высокой даже в неблагоприятных условиях взаимодействия реагентов, находящихся в виде механической смеси порошков. Следует также отметить, что спектры люминесценции (рис. 6, спектр 4) и спектры возбуждения люминесценции (рис. 7, спектры 6, 7) механической смеси порошков, отожженных при 900–970°C, совпадают с аналогичными спектрами полученных методом гидротермального синтеза соединений $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ после отжига при 970°C (рис. 6, кривая 3; рис. 7, кривые 4, 5).

Такие же, как для соединений $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, закономерности изменения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции наблюдались нами при отжиге полученных в результате гидротермального синтеза образцов ортобората иттрия, содержащего Ce и Tb. Например, в образцах $\text{Y}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ интенсивности свечения Tb^{3+} и Ce^{3+} при $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm увеличиваются соответственно от 2 и 0.5 arb. units в исходном образце до 7192 и 18 arb. units в образце, отожженном при 970°C.

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, спектральных характеристик и морфологии полученных методом гидротермального синтеза и отожженных при температурах 200–970°C твердых растворов бората лютеция, активированных церием и тербием. Наиболее значимыми являются следующие результаты.

1. Обнаружено, что при отжиге полученных гидротермальным синтезом образцов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $T = 800$ –970°C интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в доминирующей в спектре возбуждения ионов тербия полосе ($\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm) увеличивается более чем на два порядка. Совпадение этой полосы с полосой возбуждения ионов Ce^{3+} свидетельствует о том, что свечение ионов тербия происходит в результате переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} , который осуществляется по механизму кулоновского диполь-дипольного взаимодействия между церием и тербием (ферстеровский механизм переноса энергии). В то же время отжиг образцов $\text{LuVO}_3:\text{Tb}$, не содержащих церия, не приводит к заметному изменению интенсивности свечения ионов Tb^{3+} . Многократное увеличение интенсивности свечения ионов тербия, происходящее в исследуемых образцах при их отжиге при $T = 800$ –970°C, является следствием значительного увеличения концентрации ионов Ce^{3+} в образцах в результате диффузии ионов Ce при плавлении наночешуек $\text{LuVO}_3:\text{Tb}$ и образования соединения $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$.

2. Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы бората лютеция, легированного церием, тербием и одновременно церием и тербием, имеют структуру ватерита и все дифракционные пики соответствуют гексагональной фазе, изоструктурной чистому

LuVO_3 с пр.гр. $P6_3/mmc$. Отжиг этих образцов при $T = 970^\circ\text{C}$ приводит к изменению структурной модификации ватерита и переходу его в моноклинную фазу с пространственной группой $C2/c$. В спектре ИК-поглощения отожженных при 970°C образцов появляется линия $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$, а в спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} слабая полоса $\lambda_{\text{ex}} = 258$ nm. Они могут служить индикаторами возникновения моноклинной модификации образца.

3. Максимальная интенсивность свечения полученных в результате гидротермального синтеза и отожженных при 970°C образцов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ наблюдается при концентрации Ce 1 at.% и Tb 10 at.% и составляет 10250 arb. units, что в ~ 1.7 раза превосходит интенсивность свечения образцов кальцитной модификации $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, полученных методом твердофазного синтеза, и интенсивность свечения промышленного зеленого люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$. Высокая интенсивность свечения образцов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ обусловлена высокой эффективностью переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . Экспериментально показано, что в отожженных при 970°C образцах $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} осуществляется с эффективностью $\sim 82\%$.

Полученные методом твердофазного синтеза образцы кальцитной модификации $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ являются хорошо ограненными микрокристаллами, средний размер которых составляет $\sim 10\ \mu\text{m}$, в то же время исследуемые в настоящей работе образцы представляют собой микросферы диаметром $\sim 5\ \mu\text{m}$, состоящие из сплавленных частиц сферической формы диаметром ~ 100 –150 nm.

4. Многократное увеличение интенсивности свечения ионов тербия наблюдалось нами также и в других ортоборатах, легированных церием и тербием, полученных методом гидротермального синтеза и отожженных при $T = 900$ –970°C. Например, в отожженном при 970°C образце $\text{Y}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ интенсивность свечения Tb^{3+} при $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm составляет 7192 arb. units.

Учитывая высокую интенсивность свечения, радиационную, химическую стабильность и высокую теплопроводность ортоборатов, соединение $\text{Lu}_{0.89}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.10}\text{VO}_3$ может рассматриваться в качестве эффективного зеленого люминофора для светодиодных источников света.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Постновой за исследование морфологии образцов, Н.Ф. Прокопюку за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. ФТТ **55**, 336 (2013).
- [2] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 19 (2015).
- [3] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 1558 (2015).

- [4] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмыт'ко. ФТТ **58**, 564 (2016).
- [5] X.C. Jiang, L.D. Sun, C.H. Yan. J. Phys. Chem. B **108**, 3387 (2004).
- [6] J. Ma, Q. Wu, Y. Ding, Y. Chen. Cryst. Growth. Design **7**, 1553 (2007).
- [7] J. Yang, C.X. Li, X.M. Zhang, Z.W. Quan, C.M. Zhang, H.Y. Li, J. Lin. Chem. Eur. J. **14**, 4336 (2008).
- [8] J. Yang, C.M. Zhang, L.L. Wang, Z.Y. Hou, S.S. Huang, H.Z. Lian, J. Lin. J. Solid St. Chem. **181**, 2672 (2008).
- [9] Y.P. Li, J.H. Zhang, X. Zhang, Y.S. Luo, S.Z. Lu, X.G. Ren, X.J. Wang, L.D. Sun, C.H. Yan. Chem. Mater. **21**, 468 (2009).
- [10] J. Yang, H.G. Zhang, Z.L. Wang, C.Z. Huang, L. Zou, P. Cai, Y.F. Zhang, S.S. Hu. J. Mater. Sci. **48**, 2258 (2013).
- [11] A. Pitscheider, R. Kaindl, O. Oeckler, H. Huppertz. J. Solid St. Chem. **184**, 149 (2011).
- [12] J.H. Lin, D. Sheptyakov, Y.X. Wang, P. Allenspach. Chem. Mater. **16**, 2418 (2004).
- [13] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R.J. Wiglusz. Dalton Trans. **41**, 5824 (2012).
- [14] Z.G. Wei, L.D. Sun, C.S. Liao, J.L. Yin, X.C. Jiang, C.H. Yan, S.Z. Lu. J. Phys. Chem. B **106**, 10610 (2002).
- [15] Z.J. Zhang, T.T. Jin, M.M. Xu, Q.Z. Huang, M.R. Li, J.T. Zhao. Inorg. Chem. **54**, 969 (2015).
- [16] M.J. Weber, S.E. Derenso, C. Dujardin. Proc. of SCINT 95 / Eds P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. Delft, The Netherlands (1996). P. 325.
- [17] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenso, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. A **537**, 144 (2005).
- [18] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. Opt. Mater. **29**, 697 (2007).
- [19] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Синицын, И.М. Шмыт'ко, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 1458 (2006).
- [20] 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**, 1128 (2008).
- [21] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синицын. ЖЭТФ **137**, 867 (2010).
- [22] Y. Jin, Y. Hu, Li Chen, X. Wang, Z. Mu, G. Ju, Z. Yang. Physica B **436**, 105 (2014).