

09,04

Влияние церия на спектральные и структурные характеристики $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb})$

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

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2020 г.

В окончательной редакции 31 мая 2020 г.

Принята к публикации 1 июня 2020 г.

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, спектров люминесценции и возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в кристаллах твердых растворов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.01$, $0.07 \leq y \leq 0.16$. Показано, что синтезированный при $T = 970^\circ\text{C}$ твердый раствор $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $0 \leq y \leq 0.07$ имеет структуру кальцита, при $y \geq 0.16$ — структуру ватерита, а в диапазоне $0.07 < y < 0.16$ является двухфазным. Установлено, что дополнительное легирование 0.5–1 at.% Ce^{3+} двухфазных образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$, в которых доля фазы ватерита не превышает $\sim 20\%$, приводит к существенному уменьшению количества фазы ватерита. Показано, что ионы Ce^{3+} можно использовать в качестве структурно чувствительных и оптически активных меток при анализе структурного состояния ортоборатов редкоземельных элементов.

Ключевые слова: люминофоры для светодиодов, ортобораты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, спектры люминесценции.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50067.047

1. Введение

Спектральными характеристиками молибдатов, вольфраматов и боратов редкоземельных элементов, имеющих несколько структурных модификаций, можно направленным образом управлять, изменяя их структурное состояние [1–8]. Поскольку эти соединения могут быть использованы в качестве люминофоров для светодиодных источников света, исследование способов направленного получения определенной структурной модификации этих соединений представляет значительный интерес.

В работах [9, 10] было показано, что твердые растворы $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y), состоящие из двух ортоборатов — LuVO_3 , имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и REVO_3 , имеющего одну структурную модификацию — ватерит, при $x > 0.15$ – 0.2 кристаллизуются только в структуре ватерита. В спектре люминесценции соединений $\text{Lu}_{0.99-x}\text{RE}_x\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$), в которых небольшая концентрация европия используется в качестве оптически активной и структурно чувствительной метки, и в соединениях $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ при $x < 0.10$ наблюдаются только две узкие полосы ~ 590 и 596 nm, характерные для кальцитной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ [9,11,12]. При $x > 0.15$ спектр люминесценции содержит три полосы, характерные для ватеритной модификации $\text{LuVO}_3(\text{Eu})$ [9,11,12]: в области длин волн 588–596 nm, 608–613 и 624–632 nm, каждая из которых состоит из нескольких узких линий. Значительно большие изменения спектра люминесценции ионов

Eu^{3+} , чем, например, ионов Tb^{3+} [10], при изменении структурного состояния боратов редкоземельных элементов оправдывают предпочтительное использование в этих соединениях ионов Eu^{3+} в качестве структурно чувствительной и оптической активной метки.

Значительное влияние на структурное состояние и спектральные характеристики соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{VO}_3$ даже небольшого количества ионов церия (~ 0.5 at.%) обнаружено в работе [13]. Показано, что количество фазы кальцита в двухфазных образцах составов $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ (полученного при 850°C) и $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ (полученного при 970°C), содержащих преимущественно фазу ватерита ($\sim 90\%$), можно увеличивать разными способами. Для состава $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ это достигается повышением температуры отжига, а для состава $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ — дополнительным легированием Ce^{3+} . Синтезированные при 970°C образцы $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ содержали $\sim 92\%$ ватерита и $\sim 8\%$ кальцита. Введение в это соединение всего 0.5 at.% церия приводит к существенному увеличению доли кальцитной модификации до $\sim 30\%$. В то же время легирование 0.5 at.% церия однофазных образцов бората лютеция, содержащих 20 at.% Tb и имеющих структуру ватерита, не изменяет их структурного состояния [9,10].

Если образец $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ (полученный при 850°C), содержащий $\sim 90\%$ ватерита и $\sim 10\%$ кальцита, отжечь при 970°C , то содержание кальцита заметно увеличивается (до $\sim 30\%$). В спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm) этого образца наряду с характерной для ватеритной модификации

полосой ~ 370 nm появляется полоса ~ 340 nm, соответствующая кальцитной модификации. Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, содержащих $\sim 30\%$ кальцитной фазы, почти в 2 раза выше, чем в образцах, имеющих структуру ватерита [13].

Таким образом, изменяя соотношение между количеством фаз кальцита и ватерита в соединении $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, можно повышать интенсивность зеленого свечения ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm) ионов Tb^{3+} , а также изменять их спектр возбуждения в диапазоне длин волн 330–380 nm. Это важно для практического применения люминофоров для светодиодных источников света, так как в ряде случаев возникает необходимость сдвига спектра возбуждения свечения редкоземельных ионов в область длин волн 355–390 nm — спектральную область излучения широко используемых светодиодов на основе GaN.

Представляет интерес исследование влияния ионов Ce^{3+} на характеристики двухфазных образцов бората лютеция $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $9 < y < 12$ [10], имеющих преимущественно кальцитную модификацию. В настоящей работе проведены исследования влияния незначительных концентраций Ce^{3+} на структуру, ИК-спектры, спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции полученных высокотемпературным синтезом образцов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $0.00025 \leq x \leq 0.01$, $0.07 \leq y \leq 0.16$.

Так как легирование бората лютеция, содержащего 9–14 at.% Tb^{3+} , даже небольшим количеством (1–2 at.%) ионов Eu^{3+} , приводит к увеличению доли фазы ватерита, то в борате лютеция, содержащем 9–14 at.% ионов Tb^{3+} , ионы Eu^{3+} для индикации структурного состояния не использовались. В настоящей работе в качестве структурно чувствительной метки впервые использовались ионы Ce^{3+} . Таким образом, ионы церия выполняли две функции: они использовались как в качестве примеси, влияющей на структурное состояние $\text{LuVO}_3(\text{Tb})$, так и в качестве структурно чувствительной и оптической активной метки.

2. Методики эксперимента

2.1. Синтез образцов

Образцы поликристаллических порошков ортобората лютеция, легированного Ce^{3+} и Tb^{3+} , были синтезированы взаимодействием оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората калия (при $T = 970^\circ\text{C}$) [9,10]. Борсодержащие реагенты брались с 10%-ным избытком от стехиометрических количеств. Предварительно исходные компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением воды. После высушивания водных суспензий полученный порошок отжигался при температуре 500°C в течение часа для удаления воды. Далее порошки вновь перетирались, из них прессованием изготавливались таблетки, которые подвергались высокотемпературному отжигу в течение 2 h. Полученные

продукты обрабатывались соляной кислотой с концентрацией 5 wt.% в течение 0.25 h. Выделение поликристаллов ортобората лютеция проводилось фильтрованием полученной суспензии с последующей промывкой и сушкой продукта на фильтре. Полученный порошок ортобората лютеция окончательно сушился на воздухе при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 1 h.

2.2. Методы исследований

Рентгендифракционные исследования образцов ортобората лютеция проводились с использованием дифрактометра SIEMENS-D500-BRAUN, излучение $\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda = 1.54059$ Å, угловой интервал $2\theta = 20\text{--}140^\circ$. Количественный фазовый анализ образцов проводился с использованием программ Match и PowderCell 2.4.

ИК-спектры поглощения образцов измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне $400\text{--}5000$ cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . Для измерений образцы 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, состоящей из источника света — лампы ДКСШ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон $200\text{--}1000$ nm, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности $200\text{--}800$ nm) и усилительной системой. Монохроматор МДР-4 использовался для изучения спектров возбуждения люминесценции образцов, монохроматор МДР-6 применялся для изучения спектров люминесценции.

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

3. Морфология образцов

Как видно из рис. 1, а ортобораты $\text{Lu}_{0.925}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.07}\text{VO}_3$, имеющие, согласно данным рентгенофазового анализа, структуру кальцита, содержат преимущественно микрокристаллы размером $\sim 15\text{--}20$ μm , в то время как размер микрокристаллов, имеющих структуру ватерита, составляет преимущественно $\sim 1.5\text{--}3$ μm (рис. 1, а, б). В образцах $\text{Lu}_{0.895-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$ ($x = 0.0005, 0.005$ и 0.01) доля микрокристаллов малых размеров уменьшается с увеличением концентрации Ce^{3+} (рис. 1, с, д, е). Объемная доля фазы ватерита в этих образцах составляет 15, 4 и 1.5% соответственно. Легирование 0.5 at.% Ce^{3+} ортоборатов $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$, содержащих 5% ватерита, приводит к полному исчезновению ватерита и превращению образца $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$

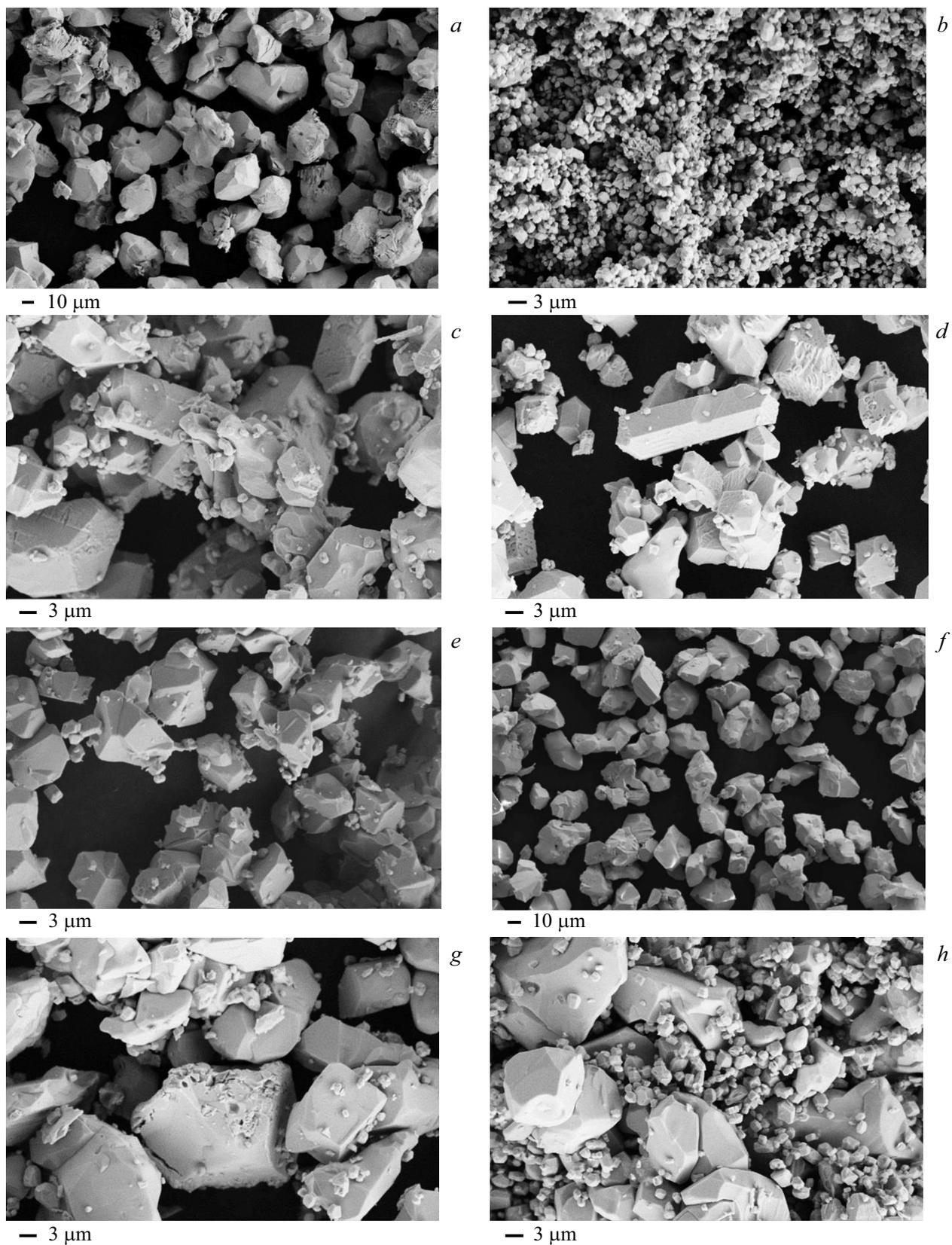


Рис. 1. Морфология образцов $\text{LuBO}_3(\text{Tb}, \text{Ce})$: *a* — $\text{Lu}_{0.925}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.07}$; *b* — $\text{Lu}_{0.835}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.16}$; *c* — $\text{Lu}_{0.8945}\text{Ce}_{0.0005}\text{Tb}_{0.105}$; *d* — $\text{Lu}_{0.89}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.105}$; *e* — $\text{Lu}_{0.885}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.105}$; *f* — $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}$; *g* — $\text{Lu}_{0.9038}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0012}$, крупная фракция, 10% ватерита; *h* — $\text{Lu}_{0.9038}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.0012}$, мелкая фракция, 57% ватерита.

Зависимость содержания фаз кальцита и ватерита от концентрации Tb^{3+} и Ce^{3+} в ортоборатах $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{BO}_3$

Состав	Фаза кальцита, %	Фаза ватерита, %
7% Tb	100	0
9% Tb	95	5
10.5% Tb	87	13
12% Tb	54	46
14% Tb	39	61
16% Tb	0	100
* 0.5% Ce + 20% Tb	0	100
0.05% Ce + 10.5% Tb	85	15
0.5% Ce + 10.5% Tb	96	4
1% Ce + 10.5% Tb	98.5	1.5
0.5% Ce + 9% Tb	100	0
0.05% Ce + 9% Tb + 0.12% Eu Крупная фракция	90	10
0.05% Ce + 9% Tb + 0.12% Eu Мелкая фракция	43	57

Примечание. * Данные работы [10]

в однофазный со структурой кальцита (рис. 1, *f*). Можно предположить, что в образцах $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{BO}_3$ большие микрокристаллы $\sim 15\text{--}20\ \mu\text{m}$ имеют структуру кальцита, а микрокристаллы, размер которых $\sim 1.5\text{--}3\ \mu\text{m}$, имеют структуру ватерита. Это подтверждается результатами проведенных нами экспериментов по разделению частиц исходного образца, содержащего 80% кальцита и 20% ватерита, на „мелкую“ и „крупную“ фракции методом седиментации в воде. Как видно на рис. 1, *g, h* „крупная“ фракция содержит преимущественно микрокристаллы размером $15\text{--}20\ \mu\text{m}$, а в „мелкой“ — увеличилось количество микрокристаллов с размерами $1.5\text{--}3\ \mu\text{m}$. Согласно рентгеноструктурным исследованиям (таблица), „крупная“ фракция содержит 90% кальцита и 10% ватерита, а мелкая — 45% кальцита и 55% ватерита. что свидетельствует в пользу того, что крупные микрокристаллы имеют структуру кальцита, а мелкие — ватерита. Наличие в „мелкой“ фракции микрокристаллов со структурой кальцита, а в „крупной“ — со структурой ватерита связано, скорее всего, с недостаточно полным разделением микрокристаллов на „крупную“ и „мелкую“ фракции. Однако для подтверждения высказанного предположения следует провести исследование структуры отдельных микрокристаллов, имеющих размеры $15\text{--}20$ и $1.5\text{--}3\ \mu\text{m}$. Такие исследования мы планируем провести в дальнейшем.

4. Рентгеноструктурные исследования

Дифрактограммы порошковых образцов исследованных соединений приведены на рис. 2. Образцы LuBO_3 , содержащие 7% Tb, а также 9% Tb + 0.5% Ce (at.%),

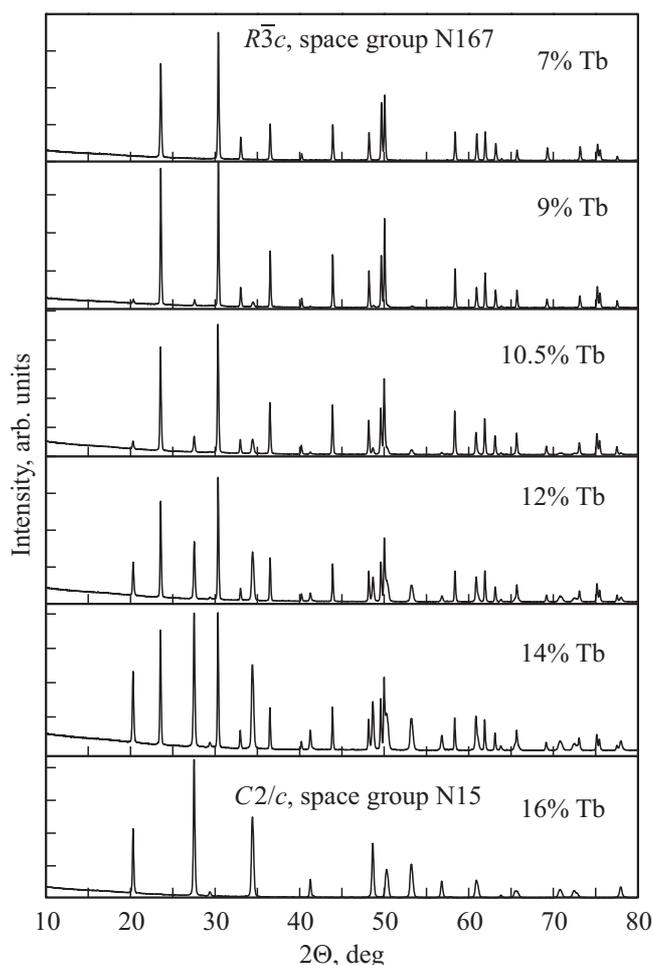


Рис. 2. Дифрактограммы ортоборатов $\text{LuBO}_3(\text{Tb}, \text{Ce})$:

являются однофазными со структурой кальцита, пространственная группа $R\bar{3}c$ (пр. гр. № 167), $Z = 6$, PDF 72-1053. Образец LuBO_3 , содержащий 16 at.% Tb — однофазный со структурой ватерита, пространственная группа $C2/c$ (пр. гр. № 15), $Z = 12$ [14]. Все остальные исследованные образцы являются двухфазными: содержат фазы кальцита и ватерита (соотношение фаз приведено в таблице). При увеличении концентрации Tb от 9 at.% до 16 at.% происходит увеличение количества фазы ватерита в LuBO_3 от 5 до 100%. При дополнительном легировании небольшим количеством церия $\text{LuBO}_3(\text{Tb})$, содержащего меньше $\sim 20\%$ ватеритной фазы, наблюдается значительное уменьшение фазы ватерита. Соотношение фаз кальцита и ватерита LuBO_3 существенно зависит от концентрации легирующих компонентов (церия и тербия).

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 3 показаны спектры ИК поглощения образцов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{BO}_3$ ($y = 0.07, 0.09, 0.105, 0.12$ и 0.16 ; $x = 0$ и 0.005) в спектральном диапазоне

500–1600 cm^{-1} , где проявляются колебания связей В–О в структурах кальцита и ватерита [11,15,16]. Эти структуры различаются координационным числом для атомов бора по кислороду, которое равно трем в структуре кальцита и четырем в структуре ватерита. Как было показано ранее, образцы $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $y \leq 0.1$ имеют структуру кальцита, а при $y \geq 0.16$ — структуру ватерита [10]. Спектр 1 образца $\text{Lu}_{0.93}\text{Tb}_{0.07}\text{VO}_3$ (рис. 3) содержит интенсивную линию поглощения $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ валентных колебаний связей В–О и линии поглощения деформационных колебаний этих связей 630, 747 и 773 cm^{-1} , характерных для тригонального окружения атомов бора кислородом в структуре кальцита LuVO_3 [15]. По данным рентгенофазового анализа этот образец является однофазным и имеет структуру кальцита. Увеличение в образцах $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ концентрации Tb^{3+} до 9, 10.5 и 12 at.% приводит к тому, что эти образцы становятся двухфазными. В спектре образца

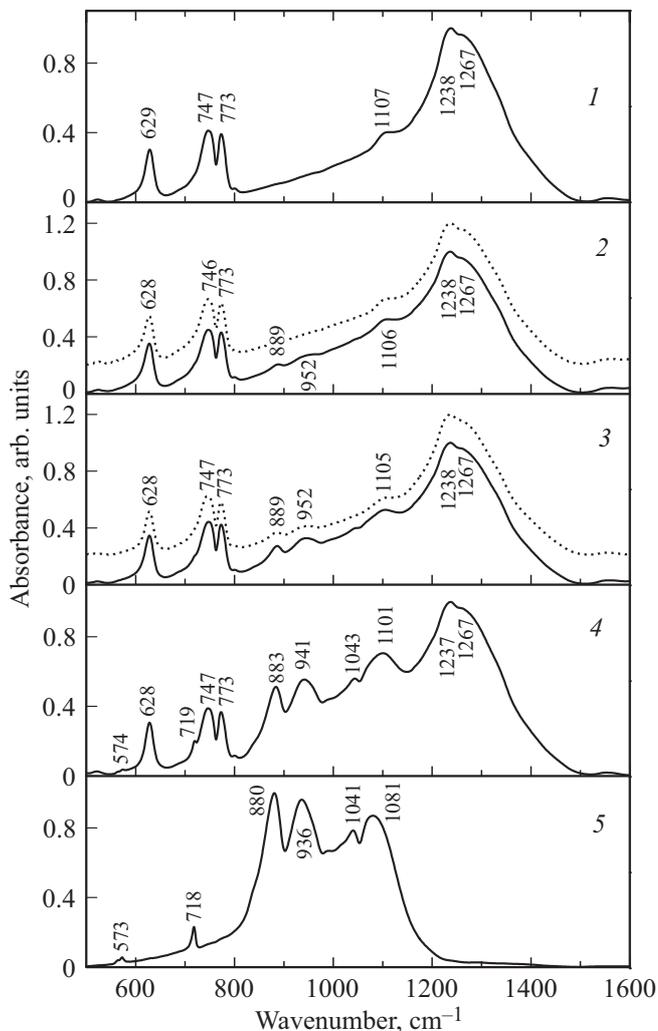


Рис. 3. Спектры ИК поглощения ортованадатов $\text{LuVO}_3(\text{Tb}, \text{Ce})$: 1 — $\text{Lu}_{0.93}\text{Tb}_{0.07}$; 2 — $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}$ (сплошная линия), $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}$ (пунктирная линия); 3 — $\text{Lu}_{0.895}\text{Tb}_{0.105}$ (сплошная линия), $\text{Lu}_{0.8945}\text{Ce}_{0.0005}\text{Tb}_{0.105}$ (пунктирная линия); 4 — $\text{Lu}_{0.88}\text{Tb}_{0.12}$; 5 — $\text{Lu}_{0.84}\text{Tb}_{0.16}$.

$\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ (спектр 2, сплошная линия) наряду с линиями фазы кальцита появляются слабые линии 889 и 952 cm^{-1} . В спектрах образцов $\text{Lu}_{0.895}\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.88}\text{Tb}_{0.12}\text{VO}_3$ (спектры 3, сплошная линия и 4 соответственно) их интенсивность возрастает и появляется линия 1043 cm^{-1} . В образце, содержащем 16 at.% тербия (спектр 5), линий поглощения кальцита не наблюдается, т.е. образец является однофазным. Спектр $\text{Lu}_{0.84}\text{Tb}_{0.16}\text{VO}_3$ (спектр 5) содержит набор интенсивных линий в области $\sim 800\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ и линии ~ 570 и $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует спектру фазы ватерита LuVO_3 [10].

Присутствие в ИК-спектрах двухфазных образцов линий поглощения как кальцита, так и ватерита, а также возрастание интенсивности линий поглощения ватерита с ростом концентрации тербия в образцах согласуется с результатами определения содержания фазы ватерита методом рентгенофазового анализа. В образцах $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$, $\text{Lu}_{0.895}\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.88}\text{Tb}_{0.12}\text{VO}_3$ содержание фазы ватерита оказалось равным 5, 13 и 46 at.% соответственно. Следует заметить, что в спектре однофазного образца со структурой кальцита (рис. 3, спектр 1) наблюдается линия поглощения $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, которая проявляется и в двухфазных образцах. На основании анализа ЯМР-спектров образцов LuVO_3 , проведенного в работе [17], можно предположить, что появление этой линии в спектре образца со структурой кальцита связано с присутствием в образце VO_4 -групп.

Как было установлено выше в разделе 4, добавление 0.5 at.% Ce^{3+} в двухфазный образец $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ с содержанием фазы ватерита ≤ 20 at.% приводит к уменьшению количества фазы ватерита. Влияние Ce^{3+} на структурное состояние двухфазного образца можно наблюдать по изменению ИК спектров образцов. Из сравнения спектров образцов $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ (рис. 3, спектр 2, пунктирная линия) и $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ (рис. 3, спектр 2, сплошная линия) видно, что в спектре образца, содержащего церий, исчезают линии 889 и 952 cm^{-1} , и он становится подобным спектру однофазного образца со структурой кальцита (спектр 1). При этом количество фазы ватерита уменьшилось с 5 at.% в образце $\text{Lu}_{0.91}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$ до 0 at.% в образце $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$. Аналогичная зависимость наблюдается для образцов $\text{Lu}_{0.895}\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$ (рис. 3, спектр 3, сплошная линия) и $\text{Lu}_{0.89}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$ (рис. 3, спектр 3, пунктирная линия), когда количество фазы ватерита 13 at.% в исходном образце уменьшилось до 4 at.% в образце с церием.

Таким образом, исследование ИК-спектров показало, что с увеличением концентрации тербия в образцах $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ от 7 до 16 at.% происходит смена кристаллических модификаций: фаза кальцита трансформируется в фазу ватерита. Относительная интенсивность линий фазы ватерита в двухфазных образцах уменьшается с введением 0.5 at.% ионов Ce^{3+} , что свидетельствует об уменьшении доли ватерита. Этот результат согласуется с количественными измерениями содержания ватерита, проведенными методом рентгенофазового анализа.

6. Спектральные характеристики ортоборатов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$

6.1. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} в кальцитной и ватеритной модификациях LuVO_3

Спектры люминесценции (СЛ) ионов Ce^{3+} в кальцитной и ватеритной модификациях бората лутеция представлены на рис. 4. В СЛ ионов Ce^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.925}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.07}\text{VO}_3$, имеющих структуру кальцита, наблюдаются две широкие полосы в диапазоне длин волн 355–445 нм с максимумами при $\lambda_{\text{max}} \sim 370$ и ~ 407 нм (рис. 4 спектр 1). В спектре люминесценции ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$ наблюдаются также две широкие полосы при $\lambda \sim 370$ –470 нм

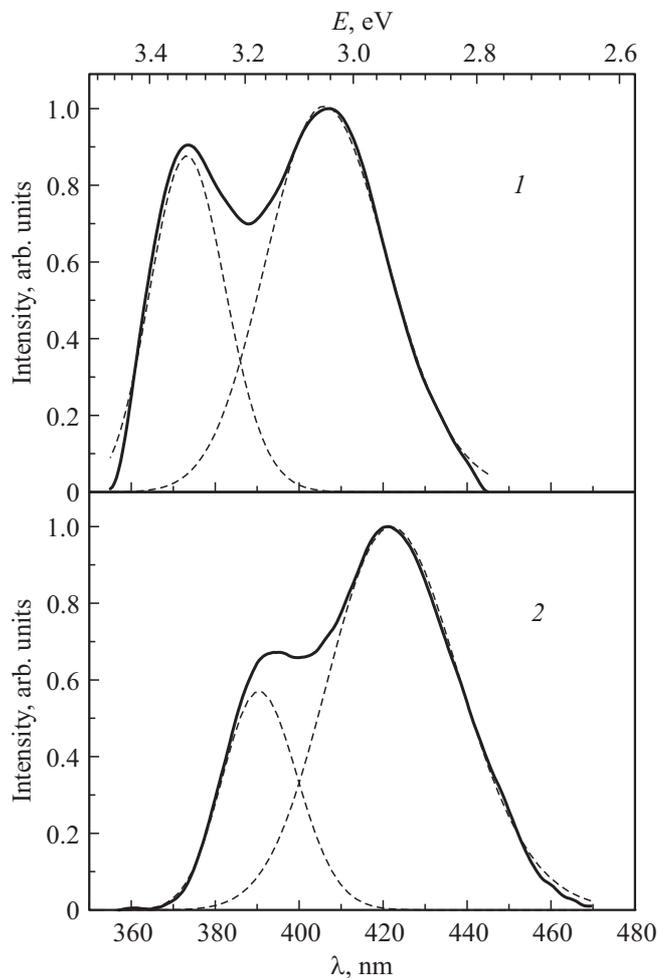


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов Ce^{3+} в ортоборатах $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb})$: 1 — Спектр люминесценции ионов Ce^{3+} в кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.925}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.07}$. 2 — Спектр люминесценции ионов Ce^{3+} в ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.835}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.1}$. Штриховые линии — разложение спектра на составляющие. При разложении спектра использовалась энергетическая шкала, после разложения спектра осуществлялся переход от eV к нм.

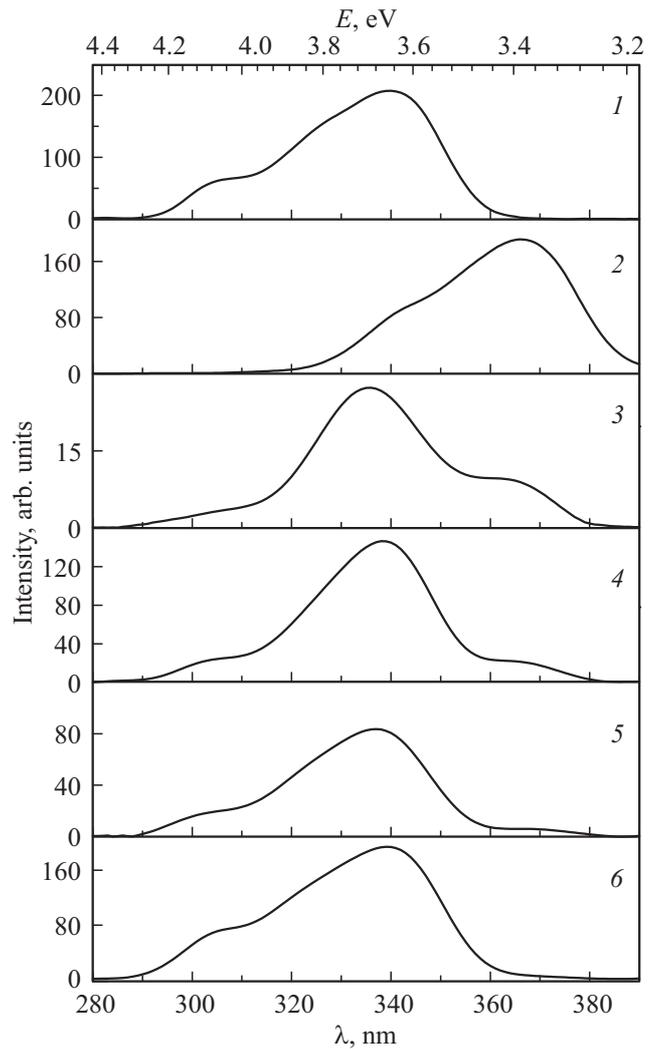


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} в $\text{LuVO}_3(\text{Tb}, \text{Ce})$: 1 — образец $\text{Lu}_{0.925}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.07}$ (кальцитная модификация). 2 — образец $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}$ (ватеритная модификация). 3 — образец $\text{Lu}_{0.8945}\text{Ce}_{0.0005}\text{Tb}_{0.105}$. 4 — образец $\text{Lu}_{0.89}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.105}$. 5 — образец $\text{Lu}_{0.885}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.105}$. 6 — образец $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}$.

с $\lambda_{\text{max}} \sim 390$ и ~ 420 нм (рис. 4, спектр 2). Эти спектры совпадают со спектрами люминесценции ионов Ce^{3+} в кальцитной и ватеритной модификациях боратов лутеция, наблюдавшихся в ряде других работ и обусловлены разрешенными переходами $5d \rightarrow 4f \{4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ и $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})\}$ в Ce^{3+} центрах [13,18–22]. Значительная ширина полос свечения ионов Ce^{3+} в кальцитной и ватеритной модификациях бората лутеция, а также близость их максимумов не позволяют по спектрам люминесценции ионов Ce^{3+} с достаточной степенью достоверности определить структурные модификации в исследуемом соединении бората лутеция.

На рис. 5, спектры 1 и 2, представлены спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) ионов Ce^{3+} в кальцитной и ватеритной модификациях бората

лютеция. В имеющих структуру кальцита образцах $\text{Lu}_{0.925}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.07}\text{VO}_3$, СВЛ ионов Ce^{3+} содержит полосу 290–360 нм с максимумом при $\lambda_{\text{max}} \sim 340$ нм (~ 3.65 eV) и полушириной $\Delta \sim 0.35$ eV (рис. 5, спектр 1). В ортоборатах $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$, имеющих структуру ватерита, в спектре возбуждения люминесценции наблюдается полоса в диапазоне длин волн 310–390 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 370$ нм (~ 3.35 eV) и полушириной $\Delta \sim 0.38$ eV (рис. 5, спектр 2). Следует отметить, что полосы, наблюдающиеся в СВЛ ионов Ce^{3+} , находящихся в кальцитной и ватеритной модификациях бората лютеция соответствуют разрешенным переходам $4f \rightarrow 5d^1$ в ионах Ce^{3+} [13,18]. Как видно из рис. 5 полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 340$ и ~ 370 нм в СВЛ, характерные для ионов Ce^{3+} , находящихся соответственно в кальцитной и ватеритной модификациях LuVO_3 , в значительной степени отделены друг от друга, что позволяет использовать спектры возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} для идентификации структурного состояния исследуемого соединения.

Таким образом, на основании сказанного выше можно сделать вывод о том, что ионы Ce^{3+} можно использовать в качестве структурно чувствительной и оптически активной метки при анализе структурного состояния боратов редкоземельных элементов.

6.2. Исследование зависимости спектра возбуждения ионов Ce^{3+} от концентрации церия в ортоборатах $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb})$

Образцы $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$, синтезированные при 970°C, при концентрации ионов $\text{Tb}^{3+} \leq 7$ at.%, согласно данным рентгенофазового анализа, имеют структуру кальцита. При дальнейшем увеличении концентрации Tb^{3+} эти образцы становятся двухфазными: они содержат структуру кальцита и ватерита (таблица). Интенсивный рост доли ватеритной модификации в образцах $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ наблюдается при $y > 0.1$. При $y \geq 0.16$ ортоборат лютеция становится однофазным и имеет структуру ватерита. Поэтому использование в качестве оптически активной и структурно чувствительной метки ионов Eu^{3+} , т.е. дополнительное легирование 1–2 at.% Eu^{3+} ортобората $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $y \geq 0.09$ неизбежно приводит к значительному изменению доли ватеритной фазы в этом соединении. По этой причине, как отмечалось во введении, в настоящей работе ионы Eu^{3+} не использовались в качестве структурно чувствительной метки для $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $0.07 \leq y \leq 0.16$.

На рис. 5 (спектры 3–5), представлены спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) ионов Ce^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.895-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$ при $x = 0.0005, 0.005$ и 0.01 . При увеличении концентрации ионов Ce^{3+} происходит изменение относительной интенсивности полос, соответствующих ватеритной ($\lambda_{\text{max}} \sim 370$ нм) и кальцитной ($\lambda_{\text{max}} \sim 340$ нм) модификациям этих соединений. Интенсивность полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 370$ нм уменьшается при увеличении концентрации ионов Ce^{3+} . Однако даже при

$x = 0.01$ в ортоборатах $\text{Lu}_{0.885}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$ наблюдается слабая полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 370$ нм, соответствующая ватеритной модификации. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа, согласно которому этот образец содержит 1.5 at.% фазы ватерита. В то же время, для бората лютеция, содержащего 9 at.% Tb^{3+} , дополнительное легирование образца 0.5 at.% Ce^{3+} приводит к полному исчезновению полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 370$ нм. В спектре возбуждения люминесценции наблюдается только полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 340$ нм, соответствующая модификации кальцита — образец становится однофазным (рис. 5, спектр б).

Дополнительное легирование ионами Ce^{3+} образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $y \geq 0.12$, которые содержат больше 40–45% ватеритной фазы, не приводит к значительному уменьшению объема ватеритной фазы. Легирование ионами Ce^{3+} однофазных образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$, имеющих структуру ватерита при $y \geq 0.2$, не приводит к изменению структурного состояния образца (рис. 5, спектр 2). Эти результаты согласуются с данными рентгенофазового анализа этих соединений (таблица).

Поскольку полосы СВЛ ионов Ce^{3+} в кальцитной и ватеритной фазах в значительной степени перекрываются, количественная оценка объемных долей этих фаз по интегральным интенсивностям полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 370$ и ~ 340 нм (3.35 и 3.647 eV) крайне затруднительна. Однако по спектрам СВЛ ионов Ce^{3+} можно судить об относительном количестве этих фаз в образце.

Таким образом, дополнительное легирование 0.5–1 at.% церия двухфазных образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$, в которых доля фазы ватерита не превышает $\sim 20\%$, приводит к существенному уменьшению количества фазы ватерита.

6.3. Исследование зависимости спектра возбуждения ионов Tb^{3+} от концентрации церия в ортоборатах $\text{LuVO}_3(\text{Ce}, \text{Tb})$

В спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в соединении $\text{LuVO}_3(\text{Tb})$ в коротковолновой области спектра 210–280 нм наиболее интенсивными являются полосы ~ 236 и ~ 238 нм (переход $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$) для кальцитной и ватеритной модификаций соответственно. При резонансном возбуждении Tb^{3+} в области длин волн 320–390 нм в кальцитной структуре наблюдается узкая полоса 378 нм (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$), а в ватеритной структуре — ряд слабых узких полос в диапазоне 340–390 нм (${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$) [13]. Интенсивность резонансных полос в ватеритной и кальцитной структурах $\text{LuVO}_3(\text{Tb})$ более чем на порядок меньше, чем при возбуждении в коротковолновой области спектра [10,11,23,24].

В спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, наряду с указанными выше полосами наблюдается широкая полоса, совпадающая с полосой возбуждения ионов Ce^{3+} . Интенсивность этой полосы намного превосходит интенсивности всех остальных полос, а ее спектральное положение зависит

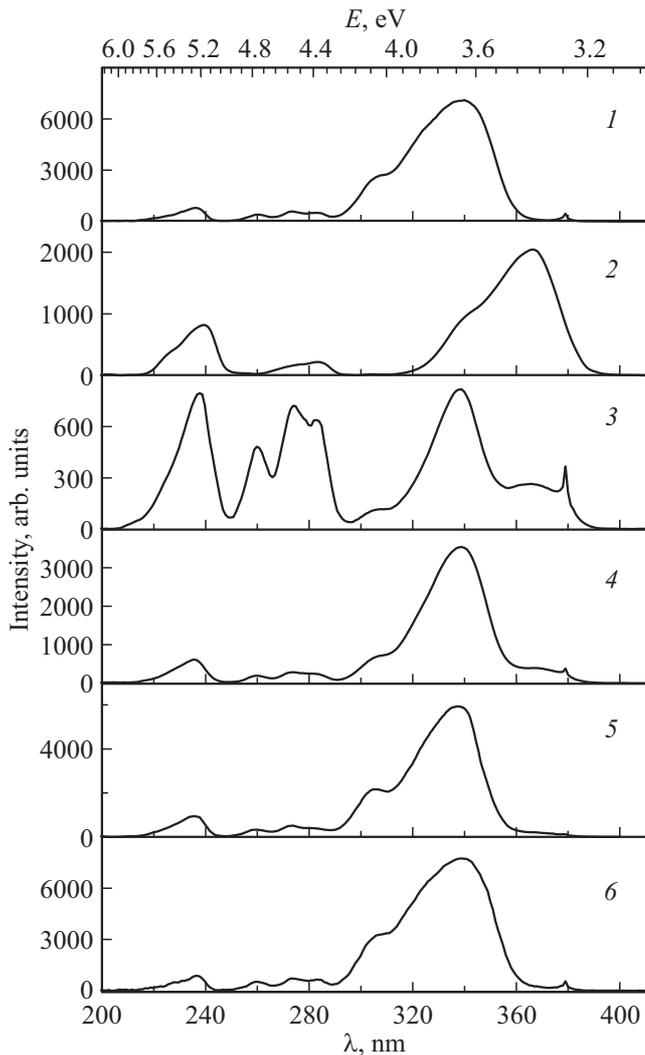


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в ортоборатах $\text{LuVO}_3(\text{Tb}, \text{Ce})$: 1 — образец $\text{Lu}_{0.925}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.07}$ (кальцитная модификация). 2 — образец $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}$ (ватеритная модификация). 3 — образец $\text{Lu}_{0.8945}\text{Ce}_{0.0005}\text{Tb}_{0.105}$. 4 — образец $\text{Lu}_{0.89}\text{Ce}_{0.0005}\text{Tb}_{0.105}$. 5 — образец $\text{Lu}_{0.885}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.105}$. 6 — образец $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}$.

от структурного состояния образца: ее максимумы в структурах кальцита и ватерита находятся при ~ 340 и ~ 370 nm соответственно [13,21,24].

Таким образом, при возбуждении образцов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ в полосе возбуждения свечения ионов Ce^{3+} наблюдается свечение ионов Tb^{3+} , что однозначно свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} . Эффективность этого процесса, определяемая из соотношения $\eta = (1 - J_{\text{Ce+Tb}}/J_{\text{Ce}}) \cdot 100\%$, где J_{Ce} и $J_{\text{Ce+Tb}}$ — интенсивности свечения Ce^{3+} при наличии и отсутствии Tb^{3+} , для ватеритной и кальцитной модификаций ортоборатов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ практически одинакова и составляет $\sim 80\%$ [13]. Высокая эффективность переноса энергии от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} определяет

высокую интенсивность полос в спектрах возбуждения ионов Tb^{3+} , соответствующих возбуждению ионов Ce^{3+} .

Следует отметить, что наличие ватеритной и кальцитной фаз в образцах $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ может быть установлено как из анализа СВЛ ионов Ce^{3+} , так и ионов Tb^{3+} . Действительно, в СВЛ ионов Tb^{3+} , соответствующих кальцитной и ватеритной фазам (рис. 6, спектры 1, 2), наблюдаются те же полосы, что и в СВЛ ионов Ce^{3+} (рис. 5, спектры 1, 2). В спектрах возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{0.895-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$, содержащих 10.5 at.% Tb^{3+} , при изменении содержания Ce^{3+} от 0.05 до 1 at.% происходит изменение относительной интенсивности полос, соответствующих ватеритной ($\lambda_{\text{max}} \sim 370$ nm) и кальцитной ($\lambda_{\text{max}} \sim 340$ nm) модификациям этих соединений (рис. 6, спектры 3–5). Даже при 1 at.% Ce^{3+} в СВЛ ионов Tb^{3+} наблюдается слабая полоса, соответствующая ватеритной фазе. Однако, в СВЛ образца $\text{Lu}_{0.905}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.09}\text{VO}_3$, содержащего 9 at.% Tb^{3+} , наблюдается только полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 340$ nm, соответствующая фазе кальцита даже при 0.5 at.% Ce^{3+} (рис. 6, спектр 6).

В образцах $\text{LuVO}_3(\text{Tb})$, в которых доля фазы ватерита составляет 46% и более, дополнительное легирование ионами Ce^{3+} не приводит к заметному изменению СВЛ ионов Tb^{3+} .

Следует отметить, что интенсивности полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 370$ и ~ 340 nm в СВЛ ионов Tb^{3+} намного выше, чем в СВЛ ионов Ce^{3+} (рис. 5 и 6). Это обусловлено высокой эффективностью переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ в результате диполь-дипольного взаимодействия, которая составляет $\sim 80\%$, а также тем, что регистрация излучения ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} осуществляется при ширине щели, близкой к ширине основной полосы излучения ионов Tb^{3+} . При этом ширина полосы свечения ионов Ce^{3+} более чем на порядок выше, чем у ионов Tb^{3+} .

7. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, морфологии, ИК-спектров поглощения, спектров люминесценции и возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в кристаллах твердых растворов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $0 \leq x \leq 0.01$, $0.07 \leq y \leq 0.16$.

Показано, что синтезированный при $T = 970^\circ\text{C}$ твердый раствор $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при $0 \leq y \leq 0.07$ имеет структуру кальцита, при $y \geq 0.16$ имеет структуру ватерита, а в диапазоне $7 < y < 0.16$ является двухфазным.

Установлено, что дополнительное легирование небольшим количеством (0.5–1 at.%) ионов Ce^{3+} двухфазных образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$, в которых доля фазы ватерита не превышает $\sim 20\%$, приводит к существенному уменьшению количества фазы ватерита. Легирование образцов $\text{Lu}_{0.895}\text{Tb}_{0.105}\text{VO}_3$, содержащих 87% кальцита и 13% ватерита, 1 at.% Ce^{3+} приводит к уменьшению доли ватерита до 1.5%.

Показано, что ионы Ce^{3+} можно использовать в качестве структурно чувствительных и оптически активных меток при анализе структурного состояния боратов редкоземельных элементов, так как спектры возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} , находящихся в кальцитной и ватеритной модификациях LuVO_3 , имеют максимумы в значительной степени отдаленные друг от друга — при $\lambda_{\text{max}} \sim 340$ и ~ 370 nm.

Для идентификации структурного состояния ортоборатов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ можно также использовать ионы Tb^{3+} , так как высокая эффективность переноса энергии от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} в ортоборатах $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ определяет высокую интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в полосах, соответствующих возбуждению ионов Ce^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \sim 340$ и ~ 370 nm).

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКПНО Института физики твердого тела РАН за исследование образцов методом ИК-спектроскопии, а также их морфологии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. *Opt. Mater.* **20**, 13 (2002).
- [2] V. Dmitriev, V. Sinitsyn, R. Dilanyan, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.-P. Weber. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 307 (2003).
- [3] Xinguo Zhang, Xionghui Fu, Jiahui Song, Menglian Gong. *Mater. Res. Bull.* **80**, 177 (2016).
- [4] А.П. Киселев, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский. *ФТТ* **48**, 1458 (2006).
- [5] 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).
- [6] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын. *ЖЭТФ* **137**, 867 (2010).
- [7] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **61**, 747 (2019).
- [8] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов. *ФТТ* **61**, 2142 (2019).
- [9] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 19 (2015).
- [10] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1558 (2015).
- [11] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 697 (2007).
- [12] J. Yang, C. Li, X. Zhang, Z. Quan, C. Zhang, H. Li, J. Lin. *Chem. Eur. J.* **14**, 4336 (2008).
- [13] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **58**, 564 (2016).
- [14] Zhi-Jun Zhang, Teng-Teng Jin, Meng-Meng Xu, Qing-Zhen Huang, Man-Rong Li, Jing-Tai Zhao. *Inorg. Chem.* **54**, 169 (2015).
- [15] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Std.-A. Phys. Chem.* **65A**, 173 (1961).
- [16] J.P. Laperches, P. Tarte. *Spectrochim. Acta* **22**, 1201 (1966).
- [17] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 110 (2002).
- [18] 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.
- [19] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenso, M.J. Weber. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **537**, 144 (2005).
- [20] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meatishvily, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Rad. Measurements* **45**, 307 (2010).
- [21] Б.И. Заднепровский, В.В. Сосновцев, Д.Г. Перминов, А.А. Меотишвили, Г.И. Воронова. *Письма в ЖТФ* **35**, 17, 64 (2009).
- [22] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **59**, 1150 (2017).
- [23] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 2672 (2008).
- [24] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **61**, 123 (2019).

Редактор Ю.Э. Кутяев