

12,11,09

## Фазовые превращения и особенности фотолюминесценции твердых растворов $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_xO_3$

© В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, М.И. Рахманова

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

E-mail: becambe@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 29 июля 2020 г.

В окончательной редакции 29 июля 2020 г.

Принята к публикации 30 июля 2020 г.

Золь-гель-методом с последующим отжигом при 700–1200°C получены твердые растворы  $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_xO_3$ , где  $x = 1$  и 2.5 mol%, в атмосфере воздуха и водорода. Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что в процессе отжига растворы претерпевают химические и фазовые превращения кубической модификации в моноклинную и изменяют степень кристалличности. При некоторых условиях отжига в твердом растворе присутствуют микровключения фазы  $Tb_7O_{12}:Eu^{3+}$ , которая не образуется в атмосфере водорода или при высокой концентрации активаторов 2.5 mol% при 1200°C. В соответствии с этими превращениями происходит перераспределение активаторов фотолюминесценции  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  по центросимметричным  $C_{3i}$ , нецентросимметричным  $C_2$  позициям кристаллической решетки и поверхностным состояниям  $C_s$ . В результате этих перестроек изменяются параметры спектров фотолюминесценции, связанные с изменением путей передачи энергии возбуждения основных излучательных переходов активаторов фотолюминесценции  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ .

**Ключевые слова:** твердые растворы оксидов РЗЭ, активаторы фотолюминесценции  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ , фотолюминесценция, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50219.161

### 1. Введение

Полуторные оксиды Y и Gd являются отличными матрицами по структурной стабильности для создания люминофоров различного спектра излучения при легировании активаторами фотолюминесценции (ФЛ) редкоземельными элементами (РЗЭ). Широко используемыми РЗЭ-активаторами являются достаточно доступные и относительно дешевые  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , позволяющие получить эффективную, интенсивную, одноцентровую эмиссию в красной (среднее 612 nm), зеленой (542 nm) и голубой (487 nm) областях видимого спектра [1–4]. Эти цвета близки к основным, смешение которых позволяет создавать различные оттенки излучаемого цвета.

Характерной особенностью матриц кубической модификации  $C-Ln_2O_3$  является решетка типа биксбита, в которой катионы, в том числе  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , располагаются в центросимметричной  $C_{3i}$  и нецентросимметричной  $C_2$  позициях [5–8]. Для поликристаллических нанометровых порошков особое значение имеет состояние активаторов на границах (поверхностях) кристаллитов [9,10]. В этом состоянии отсутствуют  $C_{3i}$  позиции из-за искажения ближнего порядка кристаллической решетки. Моноклинная модификация сесквиоксидов  $B-Ln_2O_3$  характеризуется тремя различными нецентросимметричными позициями РЗЭ элементов в кристаллической решетке [11–13]. Соответствующие изменения строения первой сферы окружения катио-

нов активаторов ФЛ, например,  $Eu^{3+}$  ионами  $(O^{2-})_6$  вызывают перераспределение энергии возбуждения по излучательным электронным переходам и потери энергии за счет электрон-фононных взаимодействий [14–16]. Это приводит к сдвигам максимумов полос излучения, изменению их относительных интенсивностей и, в конечном счете, к изменению восприятия цветности панелей, экранов и изображений объектов. Примером восприятия таких изменений излучения может служить известный оптический эффект „теплый–холодный свет“.

Особенностью ФЛ-соединений с активатором  $Tb^{3+}$  является сосуществование ионов разной степени окисления тербия  $Tb^{3+}$  и  $Tb^{4+}$ . Последние не создают центров эмиссии. Таким образом, для синтеза соответствующих люминофоров, необходимо устранить окислительную атмосферу и использовать либо инертную атмосферу, либо вакуум. Другой вариант требует варьирования химического состава или структуры решетки так, чтобы обеспечить термодинамическую стабильность ионов  $Tb^{3+}$  при температуре синтеза и неравновесном давлении кислорода. В связи с отмеченными особенностями, необходимо признать, что фундаментального комплексного анализа состава подрешеток катионов Gd, Tb, Eu в люминофорах твердых растворов  $Gd_{2(1-x)}O_3:Tb_xEu_x$  с позиций термодинамического состояния системы, а именно окислительного состояния катионов  $Tb^{3+}$ ,  $Tb^{4+}$  и перераспределения катионов  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ( $Tb^{4+}$ ) и  $Eu^{3+}$  в решетке типа биксбита и на границах (поверхностях)

кристаллитов не проводилось. Таким образом, целями настоящего исследования являлись:

— золь-гель-синтез твердых растворов  $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$  с последующим отжигом их при температурах 700, 900 и 1200°C до соответствующих *C*-кубической и *B*-моноклинной модификаций соединений  $Gd_{2(1-x)}O_3:(Tb^{3+,4+})_x(Eu^{3+})_x$ , характеристика полученных твердых растворов по химическому и структурному составам,

— анализ локализации ионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  по катионным позициям  $C_{3i}$ ,  $C_2$  и поверхностным состояниям  $C_s$  в решетке  $Gd_{2(1-x)}O_3:(Tb^{3+,4+})_x(Eu^{3+})_x$  и распределения энергии возбуждения эмиссии по излучательным электронным переходам согласно спектрам ФЛ.

## 2. Экспериментальная часть

Для получения ФЛ-соединений твердых растворов  $Gd_{2(1-x)}O_3:(Tb^{3+,4+})_x(Eu^{3+})_x$  был использован золь-гель метод [14,17,18]. 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 основных компонентов не менее 99.9%. Синтез проводился из водных растворов смесей указанных солей составов, необходимых для формирования золь-гель-продуктов твердых растворов гидроксокарбонатов  $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$ . Для этого использовались 0.2М-растворы нитратов, соответствующие в процентном соотношении составам требуемых оксидов. В качестве осадителя использовался двукратный избыток раствора NaOH марки „ос.ч“ в бидистиллированной 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. Продукт делили на части из расчета формирования поликристаллических образцов по 1 г и затем образцы отжигали при 700, 900 и 1200°C в течение 1–2 h до формирования конечных продуктов — твердых растворов  $Gd_{2(1-x)}O_3:(Tb^{3+,4+})_x(Eu^{3+})_x$ , где  $x = 1$  и 2.5 mol%. Далее для сокращения будем использовать запись  $Gd_2O_3:Tb^{3+}, Eu^{3+}(x \text{ mol}\%)$ . Концентрации  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  1 и 2.5 mol% выбраны, так как при концентрациях < 1.5 mol% ионы  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  получают возбуждение ФЛ независимо, а при концентрациях > 1.5 mol% ионы  $Tb^{3+}$  передают частично энергию возбуждения с уровня  $^5D_4$  на уровень  $^5D_1$  катионов  $Eu^{3+}$  как соактиваторы ФЛ, например, в матрице  $CaWO_4$  [19]. Наиболее эффективной была признана концентрация  $Eu^{3+}$  2.5 mol% в работах [20,21] 1–2 mol%. В работах [1,22] для эффективной эмиссии катионов  $Eu^{3+}$  рекомендуется использовать концентрации  $Eu^{3+}$  1.25 mol% в матрицах  $Y_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ , но при малых концентрациях соактиватора  $Tb^{3+}$  0.0025–0.0050 mol%. В нашем случае задачами являются изучение распределений катионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$

по узлам решетки и анализ путей передачи энергии возбуждения ФЛ по подрешеткам позиций  $C_{3i}$  и  $C_2$ , поэтому выбраны равные концентрации указанных ионов.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществлялся с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ( $CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон 5–70° 2 $\theta$ , шаг 0.03°, накопление 2 с). ИК-спектры регистрировались на ИК-спектрометре SCIMITAR FTS 2000, в интервале частот 4000–375  $cm^{-1}$ .

Спектры люминесценции изучались с использованием флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse фирмы VARIAN. Выбор длины волны возбуждения проводился согласно спектрам диффузного отражения (DRS) и спектрам возбуждения люминесценции (SVL) основных полос эмиссии ионов  $Tb^{3+}$  542 nm и  $Eu^{3+}$  612 nm. Согласно предварительным экспериментам по DRS все поликристаллические образцы имеют большое оптическое поглощение порядка 70–80% в ультрафиолетовой области. Длина волны  $\lambda_{ex} = 280$  nm была выбрана исходя из передачи энергии возбуждения по максимально возможному для данных соединений числу известных каналов: передачи зарядов  $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ , переноса электронов  $4f \rightarrow 5d$   $Tb^{3+}$ ,  $^5D_4(Tb^{3+}) \rightarrow ^5D_{1,2}(Eu^{3+})$  [2],  $4f \rightarrow 4f$  ( $Eu^{3+}$ ) [1,19,22–25] и  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  [10,26] для эффективной эмиссии ионов  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  по соответствующим излучательным переходам. Для моноклинной модификации пропускание на длине волны  $\lambda = 280$  nm было почти в 2 раза ниже, эффективность возбуждения на полосе 612 nm такая же, как и для кубической модификации, а на полосе 550 nm в 8 раз выше.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы исследованных образцов.

В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки основной фазы  $C-Gd_2O_3:Tb^{3+}, Eu^{3+}(x \text{ mol}\%)$ , ве-

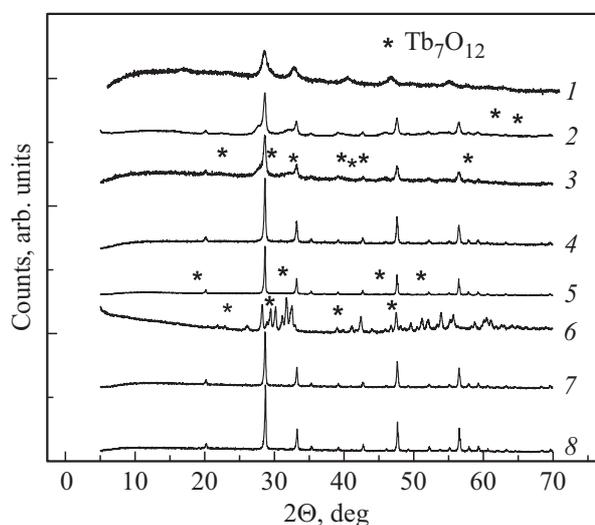


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1–8.

Таблица 1. Результаты обработки РФА продуктов отжига образцов, синтезированных золь-гель методом

Образец/ Условия отжига	Соединения, содержащие ионы $Tb^{3+}$ и $Eu^{3+}$	Параметр ячейки,* $\text{\AA}$	CSR, nm			
			222	004	044	226
1. 1% Eu, Tb (700°C, air)	C-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Gd(OH) <sub>3</sub> , Gd(CO <sub>3</sub> )OH	—	< 30 nm			
2. 1% Eu, Tb (700°C, H <sub>2</sub> )	C-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tb <sub>7</sub> O <sub>12</sub> , Gd(CO <sub>3</sub> )OH	10.8030(6)	34(3)	35(3)	37(3)	40(4)
3. 1% Eu, Tb (900°C, air)	C-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tb <sub>7</sub> O <sub>12</sub> , TbO <sub>1.81</sub>	10.8187(5)	33(3)	35(3)	36(3)	42(4)
4. 1% Eu, Tb (900°C, H <sub>2</sub> )	C-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8083(2)	86(9)	87(9)	71(8)	54(5)
5. 1% Eu, Tb (1200°C, air)	C-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tb <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	10.8091(1)	—**			
6. 1% Eu, Tb (1200°C, H <sub>2</sub> )	B-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tb <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	—	—			
7. 2.5% Eu, Tb (1200°C, air)	C-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8040(2)	120***	140***	100***	100***
8. 2.5% Eu, Tb (1200°C, H <sub>2</sub> )	C-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.7958(2)	170***	150***	**—	120***

Примечание. \* — референтный параметр ячейки: Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $a = 10.81 \text{ \AA}$  ICSD-96207, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —  $10.86 \text{ \AA}$  JCPDS-34-392, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —  $10.76 \text{ \AA}$  JCPDS: 23-1418

\*\* — полуширины пиков равны полуширинам пиков эталона Si. Рассчитать величины CSR невозможно.

\*\*\* — полуширины пиков близки к полуширинам пиков эталона Si. Величины CSR рассчитаны оценочно.

личины областей когерентного рассеяния (CSR) и сопутствующие фазы для образцов, полученных отжигом при различных условиях золь-гель продуктов  $Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$ .

Все образцы, кроме 1, 6 и 11, представлены в основном кубической модификацией C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ( $x \text{ mol\%}$ ) с решеткой пространственной группы  $Ia\bar{3}$ . Наиболее близким по параметру решетки к матрице Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является образец 5. С учетом известных радиусов ионов Eu<sup>3+</sup> — 0.109, Gd<sup>3+</sup> — 115 и Tb<sup>3+</sup> — 0.093 nm для координационного числа 6 в оксидах [27,28], можно принять, что ионы Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> замещают предпочтительно ионы Gd<sup>3+</sup> матрицы в позиции  $C_{3i}$ , так как объем соответствующей координационной сферы меньше, чем для позиции  $C_2$ .

Для образца 1, отожженного на воздухе золь-гель продукта при 700°C в течение 1h, 12 рефлексов принадлежат фазе кубического оксида C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ICSD-183130 (ICSD-96207), 18 рефлексов могут быть приписаны фазе Gd(OH)<sub>3</sub> — ICSD-152449 в количестве меньше ~ 5 wt% и 8 рефлексов отвечают наличию фазы Gd(CO<sub>3</sub>)OH — ICSD 200093 на уровне 1 wt%. Это наблюдалось и ранее [16,17]. Рефлексы имеют сдвиги

в пределах  $2\theta = \pm 0.03 \text{ deg}$  относительно их положения для чистого C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Связано это с тем, что все фазы представлены твердыми растворами оксидов на основе соседних ионов РЗЭ: Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>. Кроме того, ион тербия в оксиде имеет на воздухе эффективную степень окисления Tb<sup>3.64+</sup> [29], соответствующую средней степени окисления катионов в соединении Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub>. Все рефлексы широкие и присутствует широкое гало в области малых углов дифракции, что свидетельствует о малых размерах кристаллитов и о наличии аморфной фазы.

Образец 2 — последовательно отожженный образец 1 в атмосфере H<sub>2</sub> 2h. Образец представлен фазой твердого раствора C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> (1 mol%) и примесной фазой тетрагонального Tb<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (2 сильных рефлекса  $2\theta = 61.719$  и  $64.350$ , пр.гр.  $R\bar{3}$  ICSD-73822) и Gd(CO<sub>3</sub>)OH (1 рефлекс  $2\theta = 61.908^0$ ) заметно выше уровня фона. Другие рефлексы, вероятно, неразрешимы в рамках методики, а часть рефлексов совпадает с референтными рефлексами C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рефлексы имеют отклонения по углам  $2\theta$ , так как твердые растворы трех оксидов Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> имеют структуру биксбиита, которая содержит две позиции катионов РЗЭ: центросимметричную  $C_{3i}$  — 8 ионов в элемен-

тарной ячейке и нецентросимметричная  $C_2$  — 24 иона. Причем распределение элементов по позициям зависит от радиуса ионов [30–34], от температур синтеза или гомогенизирующего отжига [14] и от особенностей проведения синтеза соединений: золь-гель процесс [1,22,33], гидротермальный метод [3] и твердофазное спекание [34] и др. CSR, определенная по модели Дебая–Шеррера, составляет  $36 \pm 3$  nm при изометрической форме кристаллитов.

Образец 3, отожженный на воздухе золь-гель-продукт при  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 h, представлен фазой кубического твердого раствора  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (1 mol%). Так как отжиг проводили в воздушной атмосфере при последующем свободном охлаждении образца, в структуре присутствуют ионы  $\text{Tb}^{3.4+}$ , так как 7 рефлексов отвечают фазе тригонального  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  (см. рис. 1), 3 рефлекса  $2\theta = 29.239, 48.683$  и  $57.804$  deg отвечают основным рефлексам фазы кубического  $\text{TbO}_{1.81}$  пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  ICSD 28916. Наличие этих фаз не противоречит данным термографии [29], указывающих на изменение стехиометрии оксида тербия и, следовательно, на изменение эффективной степени окисления ионов тербия при нагреве в воздушной атмосфере. Установленные рефлексы фаз оксидов  $\text{Tb}^{3.4+}$  располагаются довольно близко к рефлексам фазы  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$  и частично накладываются на них, изменяя их референтную интенсивность. Это дает основание предположить, что между фазами образуются полукогерентные границы по аналогии с соединениями с несоизмерными подрешетками [35,36]. Причем, примесные фазы могут быть представлены полисинтетическими двойниковыми прослойками нанометровых размеров.

Образец 4, отожженный при  $900^\circ\text{C}$  1 h в  $\text{H}_2$  образец 3, представлен одной фазой твердого раствора  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (1 mol%). Фаза  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  отсутствует, так как ионы  $\text{Tb}^{4+}$  в оксиде восстановлены до  $\text{Tb}^{3+}$  в атмосфере  $\text{H}_2$ . Область когерентного рассеяния для образца 3 составляет  $36 \pm 3$  nm и увеличивается до  $86 \pm 9$  nm для образца 4 в направлениях [222] и [004] при  $71 \pm 8$  nm в направлении [044] и  $54 \pm 5$  nm в направлении [226].

Образец 5 получен отжигом золь-гель-продукта при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 1 h и представлен, в основном, кубической фазой твердого раствора  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) с областью когерентного рассеяния на уровне эталонного Si образца микронных размеров, что указывает на повышенную степень кристалличности. Для чистого  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$  кубическая решетка биксбиита является базовой до  $1200^\circ\text{C}$  [30]. Однако эта модификация является термодинамически метастабильной согласно выводам работы [37]. Обнаружена примесная фаза, 4 рефлекса которой близки рефлексам фазы  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$ .

Образец 6, отожженный образец 5 при  $1200^\circ\text{C}$  1 h в  $\text{H}_2$ , представлен моноклинной фазой  $B\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) пр. гр.  $C2/m$  и примесной фазой тригонального  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  (4 рефлекса),

содержащего катионы  $\text{Tb}^{3.4+}$ . Появление фазы  $B\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) после отжига в восстановительной среде  $\text{H}_2$  при  $1200^\circ\text{C}$  объясняется особенностями устойчивости кубической и моноклинной фаз оксидов РЗЭ [29,37,38]. Для проверки этой особенности образец 6 был отожжен дополнительно при  $1200^\circ\text{C}$  1 h в атмосфере воздуха (образец 9), а образец 5 при  $1200^\circ\text{C}$  в Ag высокой чистоты 1 h (образец 10). В обоих случаях получены фазы моноклинного  $B\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (1 mol%) с примесью тригональной фазы  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$ . Таким образом, после суммарного 3 h отжига происходит полиморфный переход в моноклинную фазу. Это подтверждает известный вывод [37], что кубическая структура сесквиоксидов цериевой группы, в том числе и  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$  является метастабильной при низких температурах и может перейти в моноклинную при повышенных температурах и достаточном времени отжига. Решетка  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$  является базовой при относительно низкой концентрации легирующих примесей. Однако ранее нами было установлено, что твердые растворы оксидов РЗЭ на основе  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$  могут стабилизироваться примесями  $\text{Eu}^{3+}$  повышенной концентрации [15].

Для проверки влияния повышенной концентрации активаторов ФЛ были синтезированы образцы 7 и 8 с концентрацией  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  2.5 mol%. Оба образца представлены фазой кубической модификации  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (2.5 mol%) со средней величиной CSR 120 и 150 nm, соответственно. Образование кубической модификации образца 7, отожженного на воздухе золь-гель-продукта при  $1200^\circ\text{C}$  1 h в данном случае и сохранение ее после дополнительного отжига в  $\text{H}_2$  при  $1200^\circ\text{C}$  1 h объясняются стабилизирующим действием ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Образующаяся матрица  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$  с точки зрения термодинамики [15,37] является метастабильной и вероятно стабилизируется сесквиоксидом тербия ( $\text{Tb}^{3+}$ ), который при этих температурах является термодинамически стабильным в кубической форме. Отсутствие примесной фазы  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  и, следовательно, катионов  $\text{Tb}^{4+}$  вероятно связано с образованием стабильных кластеров  $\text{Tb}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  за счет обменных взаимодействий при их концентрации выше 1.5 mol%, что было установлено на матрице  $\text{CaWO}_4$  [19].

ИК-спектры образцов представлены на рис. 2. С повышением температуры отжига в интервале  $700\text{--}1200^\circ\text{C}$  происходит дегидроксилирование образцов и уменьшение содержания карбонат ионов, что отражено в уменьшении интенсивности полос поглощения в интервале волновых чисел  $1400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  молекулярной воды, O–H-групп и C–O-асимметрических валентных колебаний  $1510$  и  $1400\text{ cm}^{-1}$ , соответственно [33]. Полосы в области  $390\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей Ln–O в подрешетках  $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$  [39,40],  $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$  [41] и  $C\text{-Tb}_2\text{O}_3$  [42] и связям Ln–O моноклинной решетки и примесных фаз (образец 6). Характерно, что при высоких температурах отжига  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{H}_2$  появляются полосы O–H-групп (образец 6) и связано это вероятно с тем, что происходит

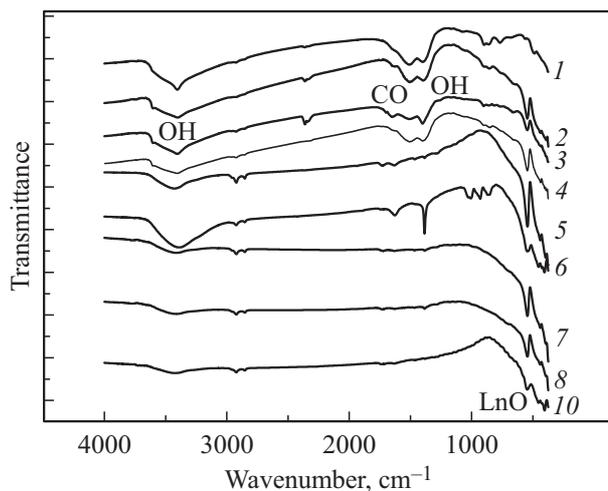


Рис. 2. ИК-спектры образцов 1–10.

восстановление ионов  $Tb^{4+}$  (или эффективной степени окисления  $3.64+$  в матрице  $Tb_{11}O_{22}$  или  $3.40+$  в матрице  $Tb_7O_{12}$  до  $Tb^{3+}$ ). При этом выделяется кислород, который, взаимодействуя с  $H_2$ , образует адсорбированные гидроксильные группы. Проверочный эксперимент дополнительным отжигом образца 5 в атмосфере  $Ar$  показал отсутствие  $O-H$  групп (образец 10).

На рис. 3, *a, b* представлены спектры ФЛ, нормированные по интенсивности.

Спектры образцов даны штрих диаграммами максимумов основных полос ФЛ (рис. 3, *a*), которые дают наглядное представление об изменении интенсивностей ФЛ от образца к образцу. Реальные спектры образцов 1–5 подобны спектрам образцов 7 и 8 (рис. 3, *b*) с разным соотношением интенсивностей полос, которые представлены в табл. 2 и 3. Отмечаются сдвиги макси-

мумов полос, по длине волны излучения, что связано с изменением кристаллического поля в координационных сферах активаторов ФЛ. Это может быть результатом изменения реальной структуры решетки (дефектность) и перераспределения катионов по состояниям  $C_2$ ,  $C_{3i}$  и поверхностным состояниям  $C_s$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что интенсивность излучения на референтных полосах ионов  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  увеличивается с ростом температуры отжига. Это является результатом дегидратации соединений и повышения степени кристалличности образцов. Причем влияние дегидратации в многофазной системе на перераспределение энергии возбуждения по полосам едва ли может быть объяснено на имеющемся уровне теоретических представлений.

Обоснованным анализом перераспределения катионов в позициях  $C_2$  и  $C_{3i}$  является анализ отношений интенсивностей полос ФЛ  $I_{612}/I_{595}$  ионов  $Eu^{3+}$  612 nm, излучательный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , и 595 nm, излучательный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , соответственно. Это отношение пропорционально отношению концентраций ионов  $Eu^{3+}$  в указанных позициях решетки и называется асимметрическим отношением (АО) [43,44].

Образец 2 после отжига образца 1 в  $H_2$  характеризуется резким увеличением интенсивности полос  $Tb^{3+}$  490 nm в 16 раз, суперпозиции полос (дублет [45]) 542 и 550 nm в 18 раз и 585 nm в 40 раз. При этом полоса излучения  $Eu^{3+}$  595 nm возросла на порядок при увеличении интенсивности полосы 612 nm только в 5 раз. Понятно, что восстановленные ионы  $Tb^{4+}$  до  $Tb^{3+}$  расположены предпочтительно в  $C_{3i}$  позициях решетки. Рост концентрации ионов  $Eu^{3+}$  преимущественно в  $C_{3i}$  позиции происходит за счет перехода этих ионов в объем при уменьшении удельной поверхности кристаллитов, где они были в нецентросимметричной позиции  $C_s$ . Причем вероятность вхождения

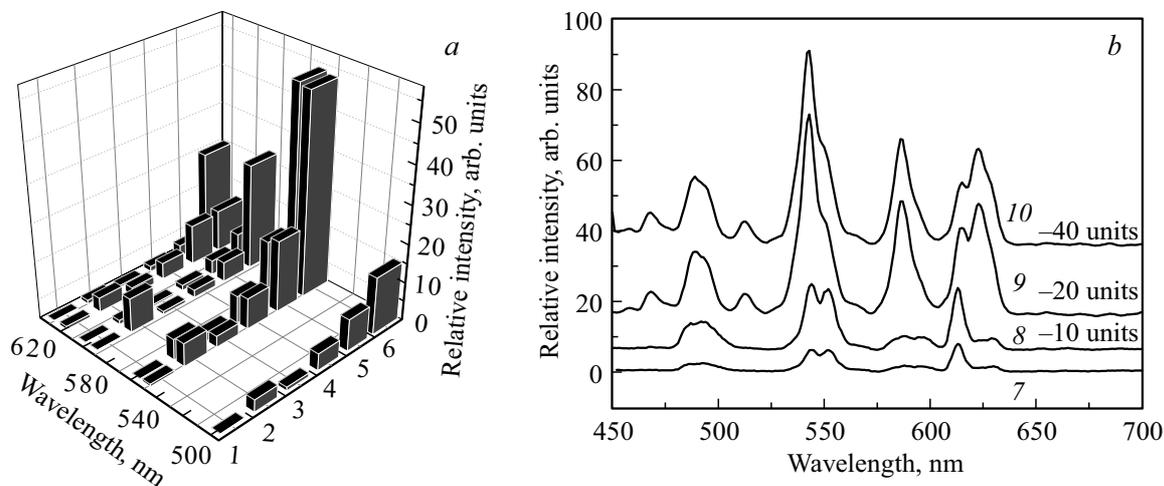


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов 1–6 в виде 3D-штрих диаграммы максимумов основных полос эмиссии 487, 513, 542, 550, 584 nm ( $Tb^{3+}$ ), 595, 612 и 622 nm ( $Eu^{3+}$ ) (*a*) и общий вид спектров образцов 7–10; спектр образца 8 поднят на 10, образца 9 на 20 и образца 10 на 40 единиц шкалы интенсивности (*b*).

**Таблица 2.** Интенсивности полос ФЛ образцов в относительных единицах после разложения спектров на составляющие

$\lambda, \text{nm}$	460	487	513	542	550	560*	584	596	612	622
Переход/ образец	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$		${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
1	0.1	0.2	–	0.7	0.6	0.3	0.2	0.1	0.8	0.2
2	0.6	3	–	6	6	–	9	1	4	1
3	0.2	1	–	3	2	0.6	0.8	0.5	2	0.5
4	0.7	5	–	8	7	–	2	1.4	4	1.4
5	1.7	9	–	19	17	–	5	4	11	3
6	4.5	15/ (495 nm) 12	53	5	54/ (552 nm) 17	4	28	7	11	25
7	–	3	–	7	7	–	2	2	11	2
8	–	10	–	22	19	–	5	5	24	4
9	5	17	5	52	16	4	19/ (589 nm) 14	–	11	30
10	5	16/ (496 nm) 9	6	48	16	–	27	8	11	26

Примечание. \* вторая гармоника  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ .

**Таблица 3.** Отношения интенсивностей основных полос эмиссии ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  образцов с разной концентрацией активаторов ФЛ, полученных в разных условиях отжига

Отношение $\lambda^*/$ Образец/ Условия отжига	610–614/ 594–596; АО	610–614/ 487–491	610–614/ 541–543	610–614/ 622–624	487–491/ 541–543	548–522/ 541–543	594–596/ 487–491	594–596/ 541–543	622–624/ 487–491	622–624/ 541–543
1. 1% Eu, Tb (700°C, air)	8	4	1.1	4	0.3	0.8	0.5	0.1	1	0.3
2. 1% Eu, Tb (700°C, H <sub>2</sub> )	3.5	1.2	0.6	3.8	0.5	0.9	0.3	0.2	0.3	0.2
3. 1% Eu, Tb (900°C, air)	4	2	0.7	4	0.3	0.8	0.5	0.2	0.5	0.2
4. 1% Eu, Tb (900°C, H <sub>2</sub> )	3	1	0.5	3.1	0.5	0.9	0.3	0.2	0.3	0.2
5. 1% Eu, Tb (1200°C, air)	2.8	1.2	0.6	3.5	0.5	0.9	0.4	0.2	0.4	0.2
6. 1% Eu, Tb (1200°C, H <sub>2</sub> )	1.5	0.7	2.2	0.4	3	5	0.5	1.5	1.6	5.0
7. 2.5% Eu, Tb (1200°C, air)	6	3.6	1.6	5.7	0.5	0.9	0.6	0.3	0.6	0.3
8. 2.5% Eu, Tb (1200°C, H <sub>2</sub> )	5	2.3	1.1	5.5	0.5	0.8	0.5	0.2	0.4	0.2
9. 1% Eu, Tb (№ 6, 1200°C, air)	1.3	1.1	0.4	0.6	0.3	0.3	1	0.3	1.7	0.6
10. 1% Eu, Tb (№ 5, 1200°C, Ar)	1.4	0.9	0.2	0.4	0.3	0.3	0.5	0.2	1.7	0.5

Примечание. \* указаны области вариаций положения максимума полос ФЛ.

этих ионов в  $C_{3i}$  позицию с меньшим объемом сферы окружения достаточно высока согласно соотношению радиусов катионов  $Gd^{3+} > Eu^{3+} > Tb^{3+}$  [27,46]. Отмеченное нарушение „лантаноидного сжатия“ соседних ионов  $Eu^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  было зафиксировано в указанной литературе и наблюдалось нами ранее для твердых растворов оксидов в системе  $(Gd_xY_{1-x})_2O_3:Eu^{3+}$  [15]. Эта особенность ионов  $Eu^{3+}$  была установлена также в аномальном сдвиге полосы комбинационного рассеяния в области  $340-380\text{ см}^{-1}$  ионов  $Eu^{3+}$  в ряду лантаноидов в спектрах соответствующих сесквиоксидов кубической модификации [47], что связано с повышенным электрон-фононным взаимодействием. Возбуждение ФЛ ионов  $Eu^{3+}$  происходит, в частности, электронными переходами  ${}^5D_4(Tb^{3+}) \rightarrow {}^5D_{1,2}(Eu^{3+})$ . Перенос энергии осуществляется преимущественно по  $C_{3i}$  подрешетке в пределах энергии перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (487 nm), так как установлено наименьшее увеличение интенсивности этой полосы после отжига предшественника — образца 1. Величина АО естественно значительно уменьшается и практически достигает равновесного значения для решетки биксбиита ( $AO_{eq} = 3$ ).

Отжиг золь-гель-продукта (образец 3) на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  приводит к увеличению эмиссии всех излучательных переходов  $Tb^{3+}$  в 4–5 раз в сравнении с образцом 1, при этом пропорционально увеличивается эмиссия перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (595 nm) иона  $Eu^{3+}$ . Пропорциональное распределение энергии по излучательным переходам указывает на то, что распределение активатора ФЛ  $Tb^{3+}$  по локальным катионным позициям сохранилось, а повышение эффективности излучения связано с повышением степени кристалличности образца. Необходимо отметить, что процесс отжига сопровождается уменьшением концентрации ионов  $Tb^{4+}$  за счет восстановления до  $Tb^{3+}$  при уменьшения парциального давления кислорода относительно его равновесного значения при данной температуре [29]. Возбуждение эмиссии перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  увеличивается только в 2.5 раза и, вероятно связано с повышением кристалличности образцов в сравнении с образцом 1 (см. CSR, табл. 1). При этом АО уменьшается в 2 раза, что указывает на увеличение концентрации ионов  $Eu^{3+}$  в позиции  $C_{3i}$ . Это является результатом перехода части этих ионов с поверхности в объем при уменьшении удельной поверхности кристаллитов. Причем передача возбуждения полосы излучения 612 nm  $Eu^{3+}$  и в меньшей степени полосы 595 nm осуществляется в пределах энергии перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$   $Tb^{3+}$  (487 nm), так как суммарная энергия эмиссии дублета полос 542 и 550 nm увеличилась в 8 раз при увеличении энергии эмиссии на полосе 487 nm только в 5 раз. При этом отношение интенсивностей АО и  $I_{612}/I_{487}$  уменьшается пропорционально в 2 раза в сравнении с образцом 1 при постоянном  $I_{595}/I_{487}$ . Передача ФЛ возбуждения ионов  $Tb^{3+}$  ионам  $Eu^{3+}$  была отмечена ранее [1,19].

Образец 4, после отжига образца 3 в  $H_2$ , характеризуется эффективным восстановлением  $Tb^{4+}$  до  $Tb^{3+}$  и

резким повышением степени кристалличности (растет CSR, см. табл. 1). В соответствии с этим интенсивность всех полос ФЛ умеренно (в 2–3 раза) увеличилась. Вместе с тем наблюдается относительно повышенная эмиссия переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (487 nm) в 4.5 раза и дублета  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  суммарно в 5.7 раз. Несколько большее увеличение эмиссии перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  связано с переходом ионов  $Eu^{3+}$  из позиции  $C_s$  на поверхности кристаллитов в их объем в позиции  $C_{3i}$ .

Отжиг золь-гель-продукта при  $1200^\circ\text{C}$  на воздухе (образец 5) вызвал дальнейшее увеличение концентрации ионов  $Tb^{3+}$  [29] и уменьшение удельной поверхности кристаллитов относительно результатов отжига при  $900^\circ\text{C}$  (образец 3). В соответствии с этим интенсивность всех полос излучения увеличилась в основном в 5–7 раз. Наибольшие увеличения эмиссии наблюдается для перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (487 nm) в 8 раз и дублета 542, 550 nm переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ионов  $Tb^{3+}$  суммарно в 12 раз. При этом АО уменьшилось незначительно, а отношение  $I_{612}/I_{487}$  несколько увеличилось. Последнее соответствует передаче повышенного возбуждения ФЛ ионам  $Eu^{3+}$  по  $C_2$  подрешетке от активатора  $Tb^{3+}$  в дополнение к возбуждению эмиссии за счет  $4f \rightarrow 4f$ -переходов ионов  $Eu^{3+}$ . Действительно, отношение  $I_{595}/I_{487}$  несколько уменьшилось (табл. 2).

Образец 6, полученный после отжига образца 5 в  $H_2$ , представлен моноклинной фазой на базе матрицы  $B-Gd_2O_3$ . Отмечается значительное увеличение излучения на полосах  $Tb^{3+}$  487 и 550 nm, что естественно связано с восстановлением ионов  $Tb^{4+}$  до  $Tb^{3+}$  — эффективного ФЛ-центра. Интенсивность полосы 622 nm (с учетом сдвигов в области 622–624 nm) при этом очень сильно увеличилась, что можно объяснить суперпозицией излучательных переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  иона  $Eu^{3+}$  [48] (низкоэнергетической составляющей дублета) и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  ионов  $Tb^{3+}$ . Переход сесквиоксида гадолия в моноклинную модификацию закономерное явление при  $1200^\circ\text{C}$  [37]. При этом полоса излучения 595 nm ионов  $Eu^{3+}$  в  $C_{3i}$  позиции проявляется за счет наличия центросимметричных позиций в решетке тригонального  $Tb_7O_{12}$ . Следовательно, тригональная фаза легирована ионами  $Eu^{3+}$ . Характерно, что для полученных моноклинных фаз появляется нереперентная полоса ФЛ 513 nm, образуя вероятно дублет эмиссии перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  иона  $Tb^{3+}$ .

При отжиге золь-гель-продукта на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  1h, образец 7, с повышенным содержанием активаторов ФЛ 2.5 mol% образуется твердый раствор  $C-Gd_2O_3:Tb^{3+}, Eu^{3+}$  (2.5 mol%) кубической модификации типа биксбиита. При этом интенсивность полос  $Tb^{3+}$  487, 542 и 550 nm уменьшилась в 2.5–3 раза, а полоса 596 nm ФЛ ионов  $Eu^{3+}$  увеличилась в 5 раз при сохранившейся интенсивности полосы 612 nm относительно образца 5, отожженного также при  $1200^\circ\text{C}$ . Эти эффекты связаны с началом проявления известного эффекта тушения ФЛ ионов  $Tb^{3+}$  при их концентрации

> 1.5 mol% [19]. Относительно большее увеличение интенсивности полосы 596 nm перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$   $\text{Eu}^{3+}$  объясняется большей в 2 раза концентрацией активаторов ФЛ при заметном понижении степени кристалличности образца по сравнению с образцом 5 за счет увеличения удельной поверхности кристаллитов. Это связано с повышением концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  в поверхностных состояниях, что приводит к переходу ионов  $\text{Eu}^{3+}$  с поверхностных состояний  $C_s$  в позиции  $C_{3i}$  объема. Эти заключения основываются на известном положении, что ионы  $\text{Tb}^{3+}$  являются ингибитором разрастания кристаллитов в подобной химической системе [1,9]. Действительно уменьшение CSR по сравнению с образцом 5 наблюдается в данном случае (см. табл. 1). Очевидно, все дополнительно поступившие в объем ионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают позиции  $C_{3i}$ , так как интенсивность полосы 612 nm остается на уровне образца 5. Последующий отжиг образца 7 в  $\text{H}_2$  в течение 1 h, образец 8, приводит к возрастанию эмиссии переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  полос 542 и 550 nm  $\text{Tb}^{3+}$  и 612 nm  $\text{Eu}^{3+}$  в 2.0–2.5 раза относительно образца 5 с меньшей концентрацией активатора, достигая максимума эффективности ФЛ обоих активаторов для кубической модификации твердого раствора состава  $\text{C-Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+} (2.5 \text{ mol}\%)$ .

Максимальная интенсивность полос ФЛ 487, 542 nm  $\text{Tb}^{3+}$ , достигнута для образцов 6, 9, 10, представленных моноклинной фазой. Образец 10 получен дополнительным отжигом образца 5 в  $\text{Ar}$  1 h. Эффективная ФЛ, вероятно, связана с тем, что в моноклинной модификации катионы координируют 7 ионов  $\text{O}^{2-}$  [46], что способствует более эффективной передаче возбуждения ионам  $\text{Tb}^{3+}$ . Для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  переход из октаэдрического окружения может привести к передаче возбуждения с уровня  ${}^5D_2$   $\text{Eu}^{3+}$  на близко лежащий уровень  ${}^5D_4$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  при высокой энергии фотона возбуждения (280 nm). В результате интенсивность полосы 612 nm моноклинной фазы остается на уровне максимума для кубической фазы. Однако полоса 595 nm  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$   $\text{Eu}^{3+}$  имеет несколько большую интенсивность. Наличие этой полосы связано с примесью тригональной фазы твердого раствора  $\text{Tb}_7\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}(x)$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ), в которой половина катионов  $\text{Tb}^{3+}$  находится в центросимметричной позиции  $C_{3i}$ . Характерной особенностью спектров моноклинной фазы (фазы 6, 9, 10) является резкое уменьшение отношения интенсивностей полос  $(610-614)/(622-624) < 1$  относительно этого параметра для кубических фаз от 3.5 до 5.7 (табл. 3). Это связано с пониженным давлением кислорода относительно равновесного при 1200°C для  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$ . Однако это наблюдалось ранее при синтезе соединения  $B\text{-Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+} (1.6 \text{ mol}\%)$  [13]. При этом, как и в нашем случае, интегральная интенсивность спектра ФЛ увеличивалась. Для образца 6, отожженного в атмосфере  $\text{H}_2$ , характерны значительно повышенные отношения интенсивностей полос  $(610-614)/(541-543)$ ,  $(622-624)/(541-543)$ ,  $(487-491)/(541-543)$  и  $(548-552)/(541-543)$  по сравнению с образцами кубической C-модификации. Это

указывает на передачу возбуждения излучения дублета 610 и 622 nm перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  в основном за счет высокоэнергетической составляющей (541–543) дублета перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Это согласуется с повышением отношения интенсивностей эмиссии  $(548-552)/(541-543)$ , что, в общем указывает на повышенные фонон-электронные взаимодействия в образце 6. Причем это происходит предпочтительно в подрешетке нецентросимметричных позиций  $C_2$  катионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , так как для этих позиций понижена пространственная симметрия. Действительно отношение  $(610-614)/(541-543)$  равно 2.2 для нецентросимметричных позиций  $C_2$  против  $(594-596)/(541-543)$ , равного 1.5 для центросимметричных  $C_{3i}$ -позиций.

#### 4. Заключение

Твердые растворы  $\text{Gd}_{2(1-x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x\text{O}_3$  характеризуются, фотолюминесцентными свойствами, которые определяются модификацией решетки матрицы  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  кубическая или моноклинная, концентрациями активаторов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , примесным фазовым составом, распределением активаторов по центросимметричным  $C_{3i}$ , нецентросимметричным  $C_2$  катионным узлам решетки биксбиита и поверхностным состояниям  $C_s$ . При отжиге прекурсоров — продуктов золь-гель-процесса  $\text{Gd}_{2(1-x)}\text{Tb}_x\text{Eu}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ,  $x = 1 \text{ mol}\%$  в интервале температур 700–1200°C происходит фазовые превращения с дегидратацией, дегидроксилированием и разложением карбонатов. Образующиеся в основном твердые растворы  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : (\text{Tb}^{3+})_x(\text{Eu}^{3+})_x$  содержат микровключения ламелей фазы  $\text{Tb}_7\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ . Эти микровключения устраняются при дополнительном отжиге в водороде за счет восстановления катионов  $\text{Tb}^{4+}$  до  $\text{Tb}^{3+}$ . Фотолюминесценция таких продуктов при  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$  характеризуется преобладанием эффективности полос излучения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в синей и зеленой областях спектра. Активаторы ФЛ  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Gd}^{3+}$  предпочтительно в  $C_{3i}$  позициях, а энергия возбуждения эмиссии переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$  передается частично от ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в основном по узлам  $C_{3i}$  подрешетки, несмотря на то, что концентрация катионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  меньше 1.5 mol%. Таким образом, обменные взаимодействия активаторов существуют и при их концентрациях 1 mol%. Интенсивность полос ФЛ активаторов и увеличение числа катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях  $C_{3i}$  коррелируют с уменьшением удельной поверхности кристаллитов (повышение кристалличности образцов). Отжиг образцов при 1200°C в течение 2 h и более независимо от атмосферы воздух/водород/аргон приводит к фазовому переходу матрицы в моноклинную модификацию с примесью  $\text{Tb}_7\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ , а интенсивность излучения ионов  $\text{Tb}^{3+}$  достигает очень высоких относительных значений на полосах 487 и 550 nm. При этом передача энергии возбуждения излучения полосы 596 nm  $\text{Eu}^{3+}$  происходит за счет снижения интенсив-

ности излучения высокоэнергетической полосы 542 nm дублета перехода  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  иона  $Tb^{3+}$ .

Образцы с концентрацией активаторов 2.5 mol% имеют стабильную кубическую модификацию твердого раствора  $C-Gd_2O_3:Tb^{3+}, Eu^{3+}(2.5\text{ mol}\%)$ . Кристалличность образцов несколько снижается, что вызвано выходом на поверхность кристаллитов в поверхностные состояния  $C_s$  ингибитора их роста ионов  $Tb^{3+}$ . Соответствующее увеличение концентрации ионов  $Eu^{3+}$  в объеме кристаллитов преимущественно в позиции  $C_{3i}$  приводит к практическому равенству интенсивностей полос 612 nm  $Eu^{3+}$  и полос 542 и 550 nm ионов  $Tb^{3+}$ .

## Благодарности

Авторы признательны И.В. Королькову за рентгенофазовый анализ порошковых образцов.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

## 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] Meigui Ou, Brice Muteleta, Matteo Martini, Rana Bazzi, Stephane Roux, Gilles Ledoux, Olivier Tillement, Pascal Perriat. *J. Colloid Interface Sci.* **333**, 684 (2009).
- [3] Z. Xu, J. Yang, Z. Hou, C. Li, C. Zhang, S. Huang, J. Lin. *Mater. Res. Bull.* **44**, 1850 (2009).
- [4] B. Lu, Ji-G. Li, Y.S. Lu. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14**, 064202 (2013).
- [5] C.J. Shilpa, N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, C. Shivakumara, K.H. Sudheerkumar, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar. *Spectrochim. Acta* **A128**, 730 (2014).
- [6] G. Schaak, J.A. Koningstein. *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 1110 (1970).
- [7] Z.K. Heiba, L. Arda, Y.S. Hascicek. *J. Appl. Cryst.* **38**, 306 (2005).
- [8] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent materials*. Springer, Berlin (1994). 232 p.
- [9] P.R. Singh, K. Gupta, A. Pandey, A. Pandey. *World J. Nano Sci. Eng.* **2**, 13 (2012).
- [10] N. Dhananjaya, H. Nfgabhushana, B.M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, C. Shivakumara, P.S. Chakradhar. *Bull. Mater. Sci.* **35**, 519 (2012).
- [11] P. Wellenius, E.R. Smith, P.C. Wu, H.O. Everitt, J.F. Muth. *Phys. Status Solidi A* **207**, 1949 (2010).
- [12] M. Faucher, P. Caro. *Phys. Rev. B* **23**, 607 (1981).
- [13] D.K. Williams, B. Bihari, B.M. Tissue. *J. Phys. Chem. B* **102**, 916 (1998).
- [14] V.V. Bakovets, S.V. Belaya, T.D. Pivovarova, I.P. Dolgovetsova, I.V. Korolkov, O.V. Antonova, M.I. Rakhmanova. *J. Luminescence* **215**, 116633 (2019).
- [15] В.В. Баковец, Т.Д. Пивоварова, И.П. Долговесова, И.В. Корольков, О.В. Антонова, С.И. Кожемяченко. *ЖОХ* **88**, 850 (2018).
- [16] В.В. Баковец, Л.Н. Трушников, П.Е. Плюснин, И.В. Корольков, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, С.А. Савинцева. *ЖОХ* **83**, 1596 (2013).
- [17] В.В.Баковец, Л.Н. Трушников, И.В. Корольков, П.Е. Плюснин, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, Н.И. Алферова. *ЖОХ* **83**, 3 (2013).
- [18] Т.А. Помелова, В.В. Баковец, И.В. Корольков, О.В. Антонова, И.П. Долговесова. *ФТТ* **56**, 2410 (2014).
- [19] M. Nazarov, D.Y. Noh. *J. Rare Earths* **28**, 1 (2010).
- [20] В.В. Баковец, Е.С. Золотова, О.В. Антонова, И.В. Корольков, И.В. Юшина. *ЖТФ* **86**, 104 (2016).
- [21] В.В. Баковец, Е.С. Золотова, О.В. Антонова, И.В. Корольков, И.В. Юшина. *ЖТФ* **86**, 111 (2016).
- [22] 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).
- [23] N.V. Gaponenko, Y.V. Hluzd, G.K. Maliarevich, I.S. Molchan, G.E. Thompson, S. Dabboussi, H. Elhouichet, S.Y. Prislopski, A.A. Lutich. *Mater. Lett.* **63**, 621 (2009).
- [24] Z. Yahiaoui, M.A. Hassairi, M. Dammak, E. Cavalli, F. Mezzadri. *J. Luminescence* **194**, 96 (2018).
- [25] M. Zhao, Z. Zhao, L. Yang, L. Dong, A. Xia, S. Chang, Y. We, Z. Liu. *J. Luminescence* **194**, 297 (2018).
- [26] D. Li, W. Qin, S. Liu, W. Pei, Z. Wang, P. Zhang, L. Wang, L. Huang. *J. Alloys Comp.* **653**, 304 (2015).
- [27] B. Antic, J. Rogan, A. Kremenovic, A.S. Nikolic, M. Vucinic-Vasic, D.K. Bozanic, G.F. Goya, Ph. Colombar. *Nanotechnology* **21**, 245702 (2010).
- [28] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr. B* **26**, 1046 (1970).
- [29] M.A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Rouxa, K. Lebboua, P. Perriat, O. Tillement. *J. Solid State Chem.* **178**, 989 (2005).
- [30] Z.K. Heiba, L. Arda. *Cryst. Res. Technol.* **43**, 282 (2008).
- [31] M. Mitric, P. Onnerud, D. Rodic, R. Tellgren, A. Szytula, M.L.J. Napljaljo. *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 967 (1993).
- [32] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 365 (1997).
- [33] H. Guoa, X. Yangb, T. Xiaob, W. Zhanga, L. Loub, J. Mugnier. *Appl. Surf. Sci.* **230**, 215 (2004).
- [34] М.В. Белобелецкая, Н.И. Стеблевская, М.А. Медков. *Вестн. ДВО РАН* **56**, 33 (2013).
- [35] P.A. Cox. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford Science Publications (1987). 270 p.
- [36] A.V. Sotnikov, V.V. Bakovets, E.V. Korotaev, S.V. Trubina, V.I. Zaikovskii. *Mater. Res. Bull.* **131**, 110963 (2020).
- [37] П.П. Федоров, М.В. Назаркин, Р.М. Заклюкин. *Кристаллография* **47**, 316 (2002).
- [38] C.L. Luyer, A. Garcia Murillo, E. Bernstein, J. Mugnier. *J. Raman Spectr.* **34**, 234 (2003).
- [39] D.B. Faithful, S.M. Johnson, I. Mc Colm. *Rev. Chim. Minerale* **10**, 291 (1973).

- [40] A. Garcia-Murillo, C.L. Luyer, C. Dujardin, C. pedrini, J. Mugnier. *Opt. Mater.* **16**, 39 (2001).
- [41] N.T. Mcdevitt, A.D. Davison. *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 636 (1966).
- [42] M.W. Urban, B.C. Cornilsen. *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 475 (1987).
- [43] H.S. Yoo, W.B. Im, S.W. Kim, B.H. Kwon, D.Y. Jeon. *J. Luminescence.* **130**, 153 (2010).
- [44] R.M. Krsmanovic, Z. Antic, M.G. Nikolic, M. Mitric, M.D. Dramicanin. *Ceram. Int.* **37**, 525 (2011).
- [45] X. Gao, C. Li, S. Li, H. Zhang, Z. Li, Y. Hong, J. Sun. *J. Luminescence* **190**, 457 (2017).
- [46] F.X. Zhang, M. Lang, W. Wang, U. Becker, R.C. Ewing. *Phys. Rev. B* **78:064114**, 1 (2008).
- [47] N. Dilawar, S. Mehrotra, D. Varandani, B.V. Kumaraswamy, S.K. Haldar, A.K. Bandyopadhyay. *Mater. Characteriz.* **59**, 462 (2008).
- [48] S.V. Mahajan, J.H. Dickerson. *Nanotechnology* **18**, 325605 (2007).

*Редактор Ю.Э. Кутаев*