

12,11,09

Повышение интенсивности свечения люминофора $Gd_2O_2S:Tb(3-7 \text{ mol.}\%)$, вызванное изменением распределения активатора Tb^{3+} по реальной кристаллической решетке

© В.В. Баковец, В.В. Соколов, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, И.Ю. Филатова,
М.И. Рахманова, И.В. Юшина, И.П. Асанов, А.В. Сотников

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

E-mail: becambe@niic.nsc.ru

Проступила в Редакцию 31 мая 2022 г.

В окончательной редакции 31 мая 2022 г.

Принята к публикации 12 июня 2022 г.

Люминофоры $Gd_2O_2S:Tb(3-7 \text{ mol.}\%)$, полученные через стадию золь-гель формирования прекурсоров $Gd_2O_3:Tb$ с последующим их сульфидированием в парах серы с плавнем LiF при 700°C , показали высокую эффективность свечения. Характеризацией полученных образцов набором физико-химических методов установлено, что увеличение концентрации активатора Tb^{3+} приводит к его специфическому распределению: по вакансиям гадолиния (V_{Gd}), замещением ионов Gd^{3+} и концентрированием его на границах кристаллитов. Отмечено, что при этом изменяется морфология кристаллитов, изменяется ближний порядок структурной единицы решетки (Gd_2O_2) с внедрением ионов S^{2-} в вакансии кислорода $[V_O]$ или замещением анионов O^{2-} , в результате чего нарушается дальний порядок анионной подрешетки и уменьшается ширина запрещенной зоны. При этом, образующиеся примесные фазы $GdOF:Tb$ и $TbOF$ способствуют повышению эффективности фотолюминесценции. Вариации этих эффектов при росте концентрации Tb^{3+} приводят к росту интенсивности полос излучения зеленой области переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ и снижению интенсивности полос излучения синей области переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$.

Ключевые слова: люминофор $Gd_2O_2S:Tb(3-7 \text{ mol.}\%)$, реальная структура решетки, распределение активатора фотолюминесценции, дальняя инфракрасная спектроскопия, рамановская спектроскопия, РФЭС-спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53343.393

1. Введение

Известен ряд методов получения люминофоров на оксосульфидах редкоземельных элементов (РЗЭ). Некоторые методы из этого ряда обеспечивают получение оксосульфидов РЗЭ при относительно низких температурах (до 290°C) разложением комплексного соединения РЗЭ с серосодержащим лигандом [1] или осаждением сульфидного продукта тиомочевинной из неорганических солей или комплексных соединений РЗЭ в водных или органических растворах [2]. Однако производительность этих методов мала и поэтому непригодна для массового производства люминофоров широкого спектра назначения. Более приемлемыми методами являются методы осаждения гидроксидов РЗЭ из водных растворов неорганических солей щелочами с последующим дегидратированием и дегидроксилированием до оксидов РЗЭ и сульфидированием полученного прекурсора на конечном этапе синтеза газообразными реагентами CS_2 , H_2S или серосодержащими продуктами разложения, например, роданида аммония [3]. Последний метод устраняет пожароопасность и токсичность производства в заводских условиях. Однако скорость сульфидирования по этому методу очень мала, что является результатом слишком высоких температур, требуемых для

протекания реакции 1350°C . Понижение температуры достигается использованием в твердофазных реакциях плавней Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Na_3PO_4 [4-6], в том числе и LiF концентрации 0.01–0.06 wt.% [7]. В настоящей работе был использован комплексный метод осаждения гидроксидов Gd с последующим отжигом на воздухе до оксида Gd_2O_3 и сульфидированием его парами серы в диспергированной смеси с LiF. Увеличение числа различных химических элементов в реакционных процессах усложняет фазовый состав конечного продукта, влияет на распределение этих элементов по реальной кристаллической решетке этого продукта и должно отражаться в изменении фотолюминесцентных (FL) свойств люминофора. Поэтому целью настоящей работы является анализ морфологических, фазовых и структурных изменений люминофора на базе матрицы Gd_2O_2S с примесными ионами Tb^{3+} и F^- и изучение их влияния на FL-свойства продукта.

2. Экспериментальная часть

Синтез диоксосульфида Gd, легированного Tb^{3+} осуществляли в два этапа. Для получения оксидного прекурсора был использован золь-гель-метод. В качестве реагентов в работе использовали полученные

из соответствующих оксидов нитраты $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с содержанием основных компонентов не менее 99.9%. Синтез проводили из водных растворов смесей указанных солей составов, необходимых для формирования золь-гель твердых растворов гидроксокарбонатов $Gd_{1-x}Tb_x(OH)_y(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$. Для этого использовали смесь 0.2 М растворов нитратов, соответствующую составам требуемых оксидов $Gd_2O_3 : 2xTb^{3+}$ при $x = 3, 5$ и $7 \text{ mol.}\%$ по отношению к содержанию Gd. В качестве осадителя использовали двукратный избыток раствора NaOH марки „ос.ч“ в бидистиллированной воде. Полученный продукт отмывали бидистиллированной водой до нейтрального pH. Затем продукт сушили при $50^\circ C$ до постоянного веса и отжигали при $700^\circ C$ на воздухе. Сульфидирование проводили при $960^\circ C$ 2 h в смеси: $Gd_2O_3 : Tb + LiF$ (1 wt.%) + избыток серы (ос.ч) до полного испарения серы. Полученный продукт отмывали в горячей бидистиллированной воде.

Фазовый состав полученных продуктов определяли методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре XRD-7000 (CuK_α -излучение 1.5406 \AA , Ni-фильтр, диапазон $5-70^\circ 2\theta$, шаг 0.03° , накопление 2 с) фирмы Shimadzu. Размер кристаллитов определяли в соответствии с найденной областью когерентного рассеяния (CSR) по формуле Холла-Вильямсона. Спектры дальней ИК-спектроскопии (FIR) регистрировали с помощью спектрометра VERTEX 80v со спектральным разрешением 0.2 cm^{-1} . Образцы порошков растирали с полиэтиленом ПЭ-спектральный и прессовали таблетки. Регистрацию FIR-спектров проводили в атмосфере чистого сухого азота. Спектры комбинационного рассеяния (RS) получали на КР-спектрометре Spex Triplemate (Ar лазер, 514 nm). Спектры люминесценции (PL) изучали с использованием флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse фирмы VARIAN при комнатной температуре, длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$. Спектры диффузного отражения (DR) $R_d = f(\lambda)$ порошков регистрировали стандартным методом с помощью спектрофотометра UV-3101PC фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн λ от 240 до 800 nm . Точность калибровки оси длин волн $\pm 0.3 \text{ nm}$ для UV и видимого диапазона, воспроизводимость значений длин волн $\pm 0.1 \text{ nm}$. Погрешности измерений, связанные с рассеянием света, составляют 0.01%. В качестве эталона сравнения использовали $BaSO_4$. Полученные спектры корректировали для устранения краевой люминесценции по ранее описанной методике [8]. По спектрам DR порошков рассчитывали оптическое поглощение образцов в относительных единицах с помощью классической функции Кубелки-Мунка (К-М) [9] и находили ширину запрещенной зоны (BG) с использованием построения Таука [10]:

$$\begin{aligned} (F(R_d)) \times hv &= \left(\frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} \right) \times hv \\ &= C(hv - \Delta E_g)^n, \end{aligned} \quad (1)$$

где R_d — величина оптического отражения образца по отношению к отражению эталона, h — постоянная

Планка, ν — частота волны отраженного света, C — константа, n — показатель степени.

Исследование атомного состава и морфологии порошков проводили с помощью энерго-дисперсионного анализа (EDX) на установке Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS. Исследование химического состава поверхности и приповерхностной области образцов было проведено на рентген-фотоэлектронном спектрометре FLEXPS (Specs, Германия). Спектрометр оборудован полусферическим анализатором электронов Phoibos 150 и детектором электронов с многоканальной пластиной на 150 каналов и линией задержки 1-DLD. Возбуждение спектров проводилось монохроматизированным излучением AlK_α от рентгеновской трубки с двойным анодом XR-50M. Энергия пропускания анализатора электронов составляла 20 eV . Измерения проводились при комнатной температуре, вакуум в системе при съемке образцов составлял $\sim 10^{-9} \text{ mbar}$. Измерение энергии связи электронов проводилось относительно внешнего стандарта — линии $C 1s = 284.8 \text{ eV}$ от углеводородного поверхностного слоя загрязнений, в соответствии с литературными данными [11]. Относительные атомные концентрации элементов рассчитывались по площади пиков $C 1s$, $O 1s$, $Gd 4d$, $S 2s$ с учетом сечения фотоионизации электронов, длины свободного пробега электронов и функции пропускания электронов. Для детального анализа спектры разлагались на симметричные компоненты, моделирующие свертку лоренцевой и гауссовой линий. Вклад спектра $S 2p$ в $Gd 4d$ моделировался с учетом формы линии для Gd_2O_3 . Вычитание фона неупругого рассеяния электронов проводилось по методу Ширли.

3. Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов Gd_2O_3S , легированных активатором FL Tb^{3+}

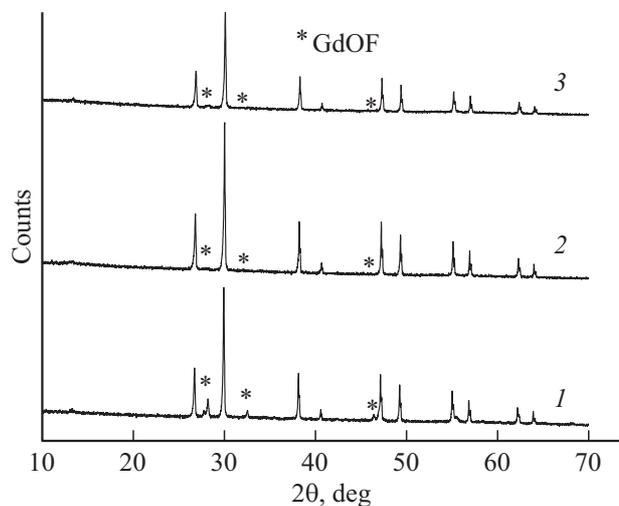


Рис. 1. Дифрактограммы образцов GOS:Tb3 (1), GOS:Tb5 (2) и GOS:Tb7 (3).

Таблица 1. Объем UC, атомный состав, отношение основных мод RS и величины CSR образцов

Sample	$V_{UC}, \text{\AA}^3$	EDX, at.%					RS		CSR, nm
		Gd	O	S	Tb	F	$R_1/R_3, \pm 0.02$	$R_2/R_4, \pm 0.02$	
GOS:Tb3*	99.351	46.9	27.4	20.9	3.1	1.4	1.91	1.69	273
GOS:Tb5	98.586	48.9	23.6	22.0	5.2	< 1	1.97	1.75	398
GOS:Tb7	98.652	47.6	24.3	21.1	5.8	1.2	1.97	1.65	290
		XPS, at.%					—		
GOS:Tb3		40.1	45.7	14.3	5.6	**	—	—	

Примечание. * Для референтного образца Gd_2O_2S $V_{UC} = a^2c = 98.924 \text{\AA}^3$ (PDF 26-1422). ** Концентрация мала для количественной оценки.

с концентрациями относительно содержания Gd^{3+} : 3, 5, 7 mol.%. Далее эти образцы будем обозначать как GOS:Tb3, GOS:Tb5 GOS:Tb7, кристаллическая структура матрицы которых представлена гексагональным диоксосульфидом Gd_2O_2S (PDF 000-26-1422) пр.гр. $P\bar{3}m1$ (164) с параметрами элементарной ячейки (UC) решетки $a = b = 3.852 \text{\AA}$; $c = 6.667 \text{\AA}$, и параметрами UC решеток образцов GOS:Tb3, GOS:Tb5 и GOS:Tb7: $a = 3.858(2) \text{\AA}$, $c = 6.675(3) \text{\AA}$; $a = 3.848(2) \text{\AA}$, $c = 6.658(3) \text{\AA}$ и $a = 3.849(2) \text{\AA}$, $c = 6.659(3) \text{\AA}$, соответственно. Величины объемов элементарной ячейки V_{UC} представлены в табл. 1. Компьютерная программа обработки дифрактограмм указывает на наличие примесной фазы с рефлексами на углах $2\theta = 27.7, 28.2, 32.6$ и 46.4 deg . Рефлексы примесной фазы не видны на рисунках, кроме образца GOS:Tb3, так как ее концентрация мала и находится на уровне разрешения дифрактометра 1 wt.%. Примесная фаза не устраняется повторными промывками продукта и дополнительным отжигом 6 h при $1200^\circ C$ в парах серы. Положение рефлексов примесной фазы отвечает фазе GdOF (пр.гр. $R\bar{3}m$ (166) ICSD 184007), которая образуется по параллельной реакции Gd_2O_3 с плавнем LiF в процессе сульфидирования оксида, подобно взаимодействию с NH_4F [12], в отличие от предположения о включении ионов F^- в решетку матрицы Gd_2O_2S [7]. Можно предположить, что при повышенных концентрациях ионов Tb^{3+} образуется и примесная фаза TbOF. Понятно, что использованные методы характеристики продуктов реакций не дают возможности разделить эти примесные фазы ввиду идентичности их структурных и физических свойств. Увеличение содержания тербия от 3 до 5 и 7 mol.% в системе приводит к увеличению параметра a UC решетки и уменьшению параметра c . Величины этих параметров превышают параметры a и c референтного Gd_2O_2S . Вместе с тем, наблюдается изменение ширины рефлексов на полувысоте, что объясняется изменением CSR и, следовательно, изменением размеров кристаллитов. Действительно средняя величина CSR для образцов GOS:Tb3, GOS:Tb5 и GOS:Tb7 находится в области 273–398 nm (табл. 1). Представленные расчетные величины CSR не идентичны истинным размерам кристаллитов ввиду того, что вели-

чины уширения рефлексов сравнимы с этими параметрами для Si-эталоны. Однако относительное изменение представленных величин пропорционально изменению размеров кристаллитов от образца к образцу. Кроме того, проявляется образование твердого раствора, так как тригональная фаза Tb_2O_2S (пр.гр. $P\bar{3}m1$ (164) ICSD 109331) имеет параметры UC $a = 3.8249(5) \text{\AA}$ и $c = 6.6260(8) \text{\AA}$, близкие к параметрам UC матрицы, а углы 2θ немного больше. Изучение морфологии порошков (рис. 2) и CSR показало, что частицы в основном представлены сростками кристаллитов.

При увеличении концентрации ионов Tb^{3+} в системе от 3 до 5 и 7 mol.% максимум распределения частиц смещается к меньшим размерам от 2.00 до 1.30, но потом возрастает до $1.38 \mu m$.

В табл. 1 представлены данные EDX, из которых следует, что в образцах GOS:Tb3 и GOS:Tb7 количество примеси F составляет 1.47 и 1.15 at.%, а в образце GOS:5 этот уровень ниже предела погрешности определения химического состава методом EDX $\sim 1 \text{ at.}\%$.

Установлен необъяснимый эффект малого содержания кислорода в составе образцов по результатам EDX (см. табл. 1) — в 2 раза меньше референтного Gd_2O_2S . Спектр EDX, полученный нами, аналогичен полученному в работе [13], однако, авторы обошли вниманием пониженное содержание кислорода. Проявление несогласованности результатов XRD с результатами EDX, вероятно, связано с наложением пика O^{2-} на пик другого иона в рамках возможностей программы машинной обработки спектров. В связи с этим, был проведен анализ состава полученного продукта GdOS:Tb3 методом XPS, и результаты этого анализа (рис. 3) подтвердили состав по кислороду, близкий к ожидаемому для данного соединения (табл. 1). Однако по сере наблюдается завышенное содержание. Этот эффект, вероятно, связан с тем, что в области энергий 169 eV наблюдается широкий пик неупругих потерь спектра $Gd 4d$, который частично перекрывается со спектром серы $S 2p$ (рис. 3, a), и имеет место наложение пика сульфатной серы (рис. 2, b). Количественный анализ состава основного соединения проводили, исключая из рассмотрения молекулярные формы, находящиеся на поверхности образца: SO_4^{2-} , карбонатные анионы и углеводороды. Наличие углерода

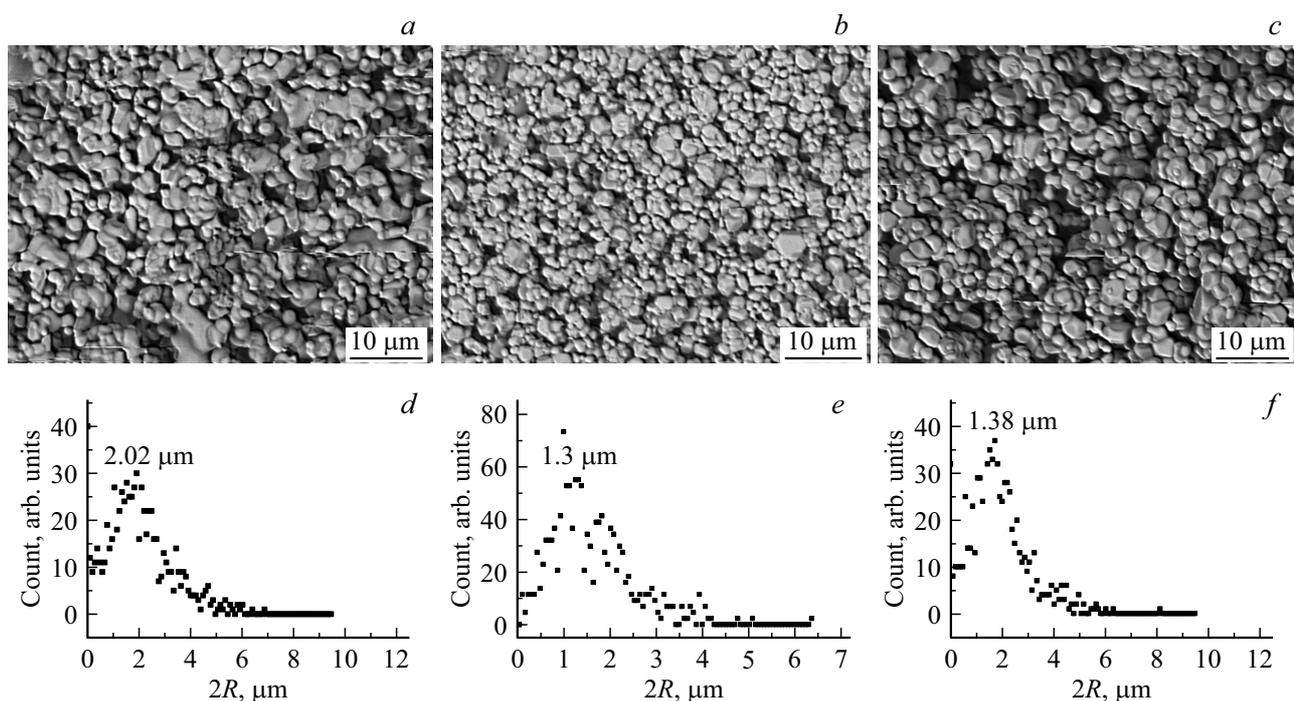


Рис. 2. Морфология порошков согласно SEM (*a, b, c*) и распределение частиц по размерам (*d, e, f*). Образцы GOS:Tb3 (*a, d*), GOS:Tb5 (*b, e*) и GOS:Tb7 (*c, f*).

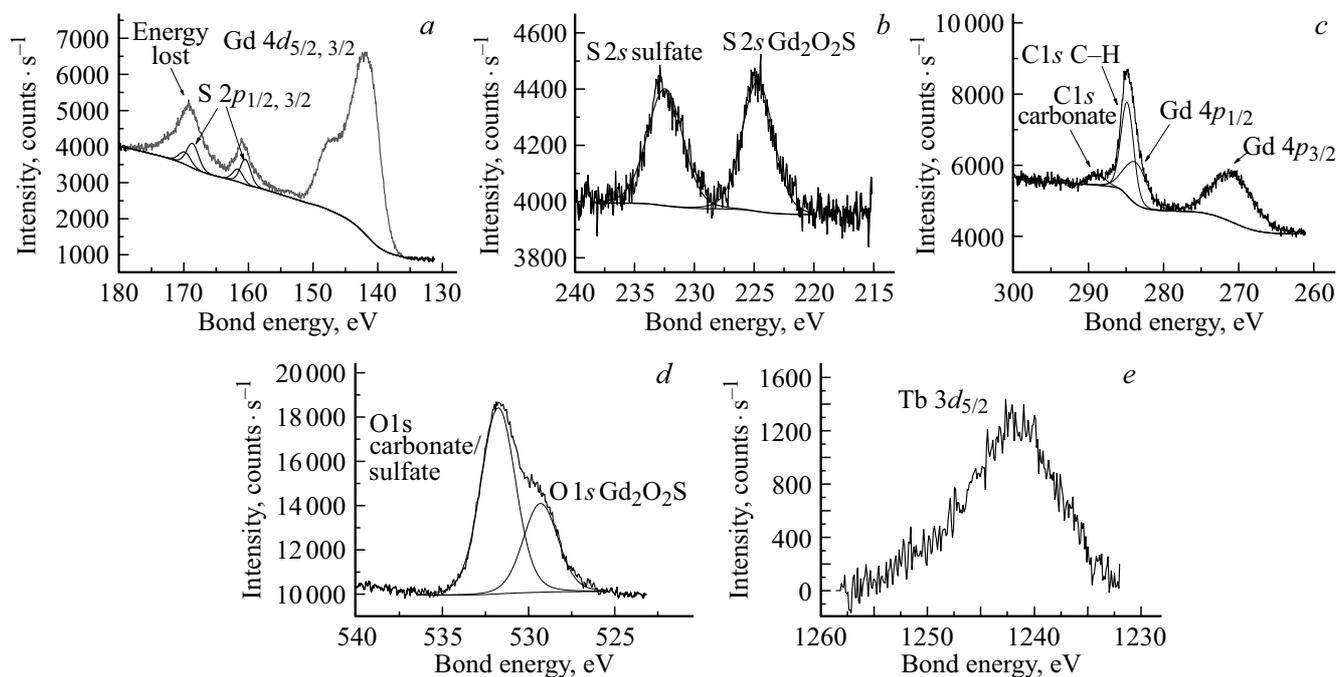


Рис. 3. Спектры XPS образца GOS:Tb3.

является технологической примесью процесса спекания образца в стеклоглеродном контейнере.

На рис. 4 представлены спектры FL образцов GOS:Tb3, GOS:5, GOS:7 и референтного промышленного образца $Gd_2O_2S:Tb3\%$ (марки Toshiba G). Все спектры нормированы по интенсивности.

В соответствии со спектрами возбуждения на основной полосе эмиссии $\lambda_{em} = 542 \text{ nm}$ выбрана полоса возбуждения $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$. Полоса FL 542 nm имеет наибольшую интенсивность и соответствует переходам зарядов уровня $4f-5d$ ионов Tb^{3+} [14–17] с переносом энергии возбуждения на их 5D_j -уровни. При

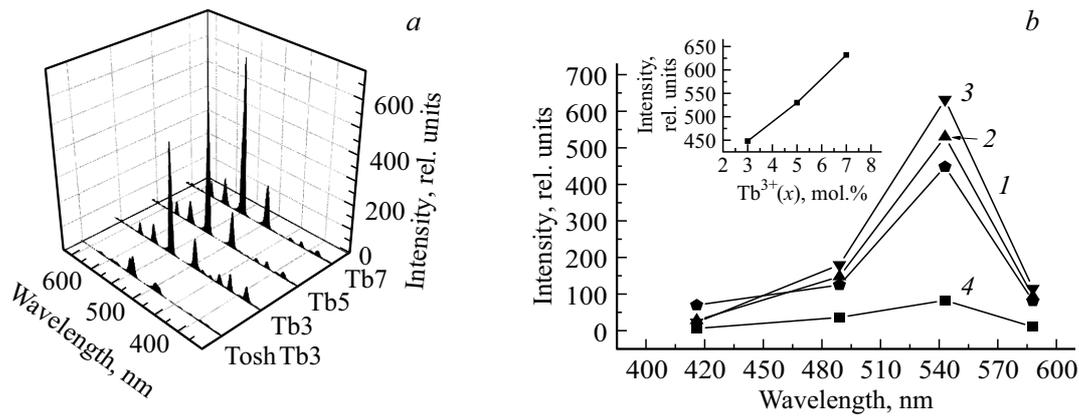


Рис. 4. Спектры FL образцов при $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$ (a), изменение интенсивности основных полос FL с изменением концентрации Tb^{3+} : 3 (1), 5 (2), 7 mol.% (3) (b). Во вставке зависимость интенсивности FL полосы 542 nm от концентрации Tb^{3+} .

этом подтверждается факт повышения интенсивности полос FL в зеленой области спектра $> 490 \text{ nm}$ при концентрациях ионов $\text{Tb}^{3+} > 3 \text{ mol.}\%$ [18] за счет увеличения заселенности переходов ${}^5D_4 - {}^7F_j$ относительно переходов ${}^5D_3 - {}^7F_j$ [17]. Этот эффект ранее [19] был установлен для соединения $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$, но не был проверен для соединения $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:S}$. Был сделан вывод о том, что перенос энергии на оптически активный уровень 5D_3 не подвергается воздействию близко лежащего уровня 5D_4 , по крайней мере, до концентраций $\text{Tb}^{3+} > 0.25\%$. Это влияние в виде обменных взаимодействий с рассеянием энергии возбуждения уровня 5D_3 ионов Tb^{3+} проявляется при их высокой концентрации, так что энергии возбуждения излучательных переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ недостаточно. Вместе с тем, в нашем случае при концентрации Tb^{3+} выше 3 mol.% тушения FL в области $> 490 \text{ nm}$ не наблюдается, а интенсивность основной полосы FL 542 nm линейно увеличивается (рис. 4, b). Таким образом, при повышении концентрации ионов Tb^{3+} в системе известный максимальный предел развития концентрационного тушения, определенный ранее как $< 4.5 \text{ mol.}\%$ [20,19] или 1 mol.% [21], в нашем случае отсутствует, по крайней мере, до 7 mol.%, как и в работе [22]. По-видимому, в присутствии примеси GdOF:Tb^{3+} (и/или TbOF) каналы передачи возбуждения излучательных переходов ионов Tb^{3+} изменяются с участием уровней оксофторида лантаноида. Как известно, соединение GdOF является хорошей матрицей для активаторов FL Tb^{3+} и Eu^{3+} [23]. При этом вид спектров возбуждения на полосе FL 542 nm практически не изменяется. Преимущественное возбуждение FL происходит за счет $4f - 4f$ и $4f - 5d$ переходов ионов Tb^{3+} в подрешетках $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:S}$ матрицы и примеси GdOF:Tb^{3+} . Рис. 4, a и b показывают, что интенсивность полос FL образца GOS:Tb3 в 5 раз выше референтного образца Toshiba (G). При изменении длины волны возбуждения до 280 и 240 nm соотношение интенсивностей полос FL практически не изменяется, но сами интенсивности возрастают по величине. При этом тушения FL не на-

блюдается, а передача энергии возбуждения происходит и с участием ионов Gd^{3+} матрицы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:S}$ [15].

В связи с тем, что объем V_{UC} решетки (табл. 1), рентген-дифракционная картина и спектры FL образцов изменяются с ростом концентрации ионов Tb^{3+} , представляет интерес провести анализ изменения химических связей с использованием инфракрасной спектроскопии. Так как связи Gd-O , Gd-S , Tb-O , Tb-S , Gd-F и Tb-F хорошо разрешаются в дальней инфракрасной области (FIR), то была исследована эта область оптической спектроскопии. В работе [22] указывается на то, что связи Gd-S проявляются на волновых числах $< 300 \text{ cm}^{-1}$, а связи Gd-O при $> 300 \text{ cm}^{-1}$. В соответствии с другими данными, слабые полосы поглощения $260, 430, 460$ и 510 cm^{-1} FIR относятся к дипольным связям Gd-O , Gd-F соединений $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:S}$ и GdOF [5,23]. На рис. 5 представлены FIR-спектры полученных образцов. Как известно [22], структура ближнего порядка гексагонального оксосульфида $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:S}$ близка к структуре полуторного кубического оксида $\text{C-Gd}_2\text{O}_3$ с искаженной координационной сферой катиона за счет частичного замещения ионов O^{2-} ионами S^{2-} . Известно [24], что для сесквиоксидов РЗЭ кубической модификации и, в частности гадолиния, область $90 - 140 \text{ cm}^{-1}$ относится к движению катионов, а область $200 - 280 \text{ cm}^{-1}$ — к движению анионов. Область $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ соответствует поглощению тетраэдрическими и октаэдрическими группировками. Представляется, что указанные области будут относиться к оксосульфидам [22,5]. В соответствии с этим, FIR-спектры можно интерпретировать следующим образом. Подрешетка катионов слабо изменяется с увеличением концентрации Tb^{3+} , однако интенсивность полос подрешетки анионов увеличивается на порядок, что указывает на существенную ее перестройку.

В дополнение к FIR-спектрам были проанализированы спектры RS (рис. 6). При концентрации $\text{Tb}^{3+} 3 \text{ mol.}\%$ наблюдается серия полос 347, 363, 380, 509, 524, 668, 708, 717, 883 и 912 cm^{-1} . Для образцов GOS:Tb5 и GOS:Tb7 , где концентрация примесной фазы GdOF су-

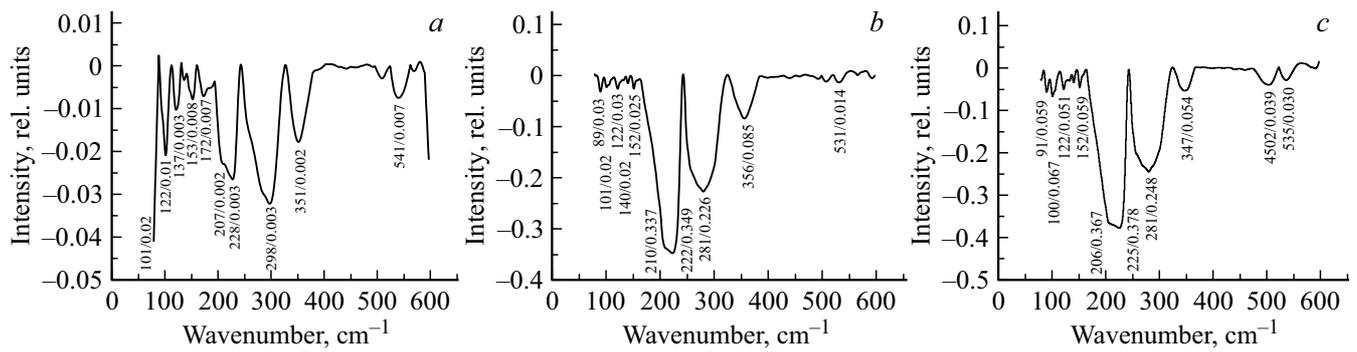


Рис. 5. FIR спектры образцов: GOS:Tb3 (a), GOS:Tb5 (b) GOS:Tb7 (c).

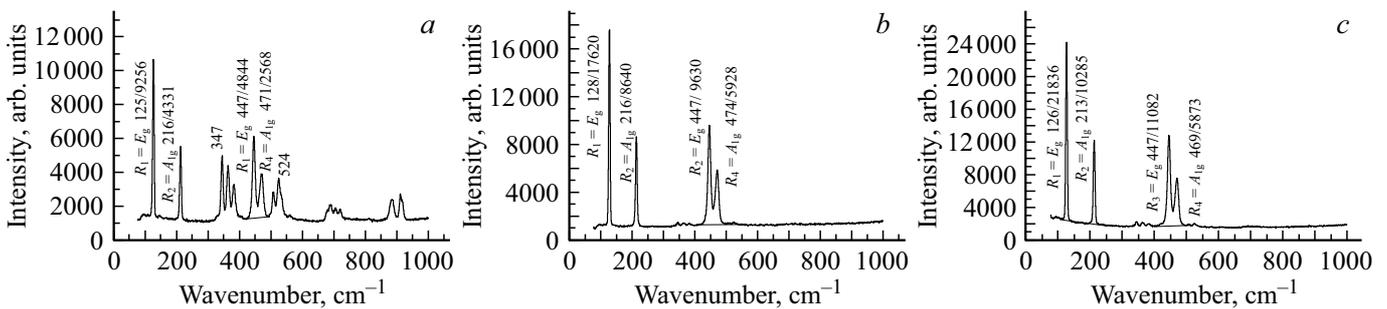


Рис. 6. Спектры RS образцов: GOS:Tb3 (a), GOS:Tb5 (b) и GOS:Tb7 (c).

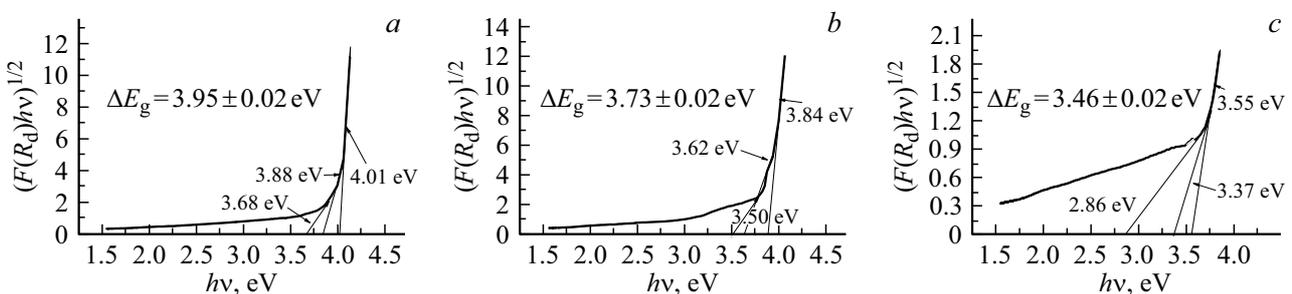


Рис. 7. Спектры диффузного отражения образцов: GOS:Tb3 (a), GOS:Tb5 (b) и GOS:Tb7 (c).

шественно ниже, эти полосы имеют очень малую интенсивность. Поэтому эти полосы можно приписать примесной фазе GdOF. В соответствии с представлением описания RS спектров Gd_2O_2S и $Gd_2O_2S:Eu(0.1, 5.0\%)$ [25], основными группами с неизменными центрами масс при операции симметрии D_{3d} являются атомы S и параллелограмм Gd_2O_2 . Раман-активными модами в этой структуре являются внутренние моды параллелограмма: $R_1 = E_g(Q_2, Q_3)$, $R_2 = A_{1g}(Q_1)$, $R_3 = E_g(Q_5, Q_6)$ и $R_4 = A_{1g}(Q_4)$, где Q_1, Q_2, Q_4 и Q_5 [25] отражают движение атомов в плоскости параллелограмма Gd_2O_2 и Q_3, Q_6 — движение атомов в направлении нормали к этой плоскости. Для понимания природы изменений фонового спектра с увеличением концентрации Tb^{3+} воспользовались анализом отношений интенсивностей мод нормальных колебаний A_{1g} и E_g : R_1/R_3 и R_2/R_4 (см. табл. 1). Как видно, отношение R_1/R_3 увеличивается

при росте концентрации от 3 до 5 mol.% и остается постоянным до 7 mol.%, что коррелирует с изменением соотношения интенсивностей полос низкочастотной и высокочастотной областей FIR. Соотношение R_2/R_4 растет при переходе от 3 до 5 mol.% и уменьшается при 7 mol.%.

Оптическая ширина запрещенной зоны ΔE_g является одной из базовых характеристик диэлектриков и полупроводников, дающая представление о природе перехода носителей заряда из зоны валентных состояний в зону проводимости. На рис. 7 представлены спектры диффузного отражения образцов в координатах $(F(R_d) \times hv)^{1/2} - hv$. Матрица соединения $Gd_2O_2S:Tb$ характеризуется непрямыми переходами зарядов [26], поэтому ширина запрещенной зоны находится как среднее между $[(\Delta E_g + \epsilon_{ph}) + (\Delta E_g - \epsilon_{ph})]/2$, где ϵ_{ph} энергия фононов, участвующих в переносе заряда, $(\Delta E_g + \epsilon_{ph})$ и

Таблица 2. Ширины запрещенных зон ΔE_g , энергии фононов ε_{Ph} , энергии экситонов E_{ex} и испускаемых при этом фононов $h\nu_{Ph}$

Sample	$\Delta E_g + \varepsilon_{Ph}, eV;$ $R^{2,*}$	$\Delta E_g - \varepsilon_{Ph}, eV,$ R^2	$\Delta E_g,$ $\pm 0.02, eV$	$\varepsilon_{Ph},$ $\pm 0.02, eV$	E_{ex}, R^2	$h\nu_{Ph}, eV$
GOS:Tb3	4.01; 1.000	3.88; 1.000	3.95	0.07	3.68; 0.997	0.33
GOS:Tb5	3.84; 1.000	3.62; 0.976	3.73	0.11	3.50; 0.953	0.34
GOS:Tb7	3.55; 1.000	3.37; 0.991	3.46	0.11	2.86; 0.986	0.69

Примечание. * R^2 — квадрат коэффициента регрессии построения касательных к кривой по табличным данным выбранных участков функции $(F(R_d) \times hv)^{1/2} - hv$.

$(\Delta E_g - \varepsilon_{Ph})$ значения точек пересечения касательных к прямолинейным участкам кривой с осью абсцисс [27]. Соответственно величины ε_{Ph} находятся вычитанием этих компонентов (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ширина запрещенной зоны ΔE_g соединений $Gd_2O_2S:Tb$ уменьшается при увеличении концентрации ионов Tb^{3+} и мала по сравнению с чистой матрицей 4.3–4.6 eV [26,7]. Переход зарядов зона-зона осуществляется с участием фононов, причем энергия фононов возрастает с увеличением концентрации ионов Tb^{3+} от 3 до 5 mol.% и затем остается постоянной до 7 mol.%. При этом, на длинноволновом краю фундаментального поглощения возможно образование экситона с испусканием фонона с энергией $h\nu_{Ph} = \Delta E_g + \varepsilon_{Ph} - E_{ex}$ [27] (табл. 2).

4. Обсуждение результатов

Синтез люминофоров $Gd_2O_2S:Tb$ в нашем случае производился по механизму топомимической гетерогенной реакции — сульфидированием твердого раствора $C-Gd_2O_3:Tb$. Синтез осуществлялся частичной заменой ионов кислорода ионами серы при повышенной температуре. Доставка серы и отток кислорода осуществлялись диффузией компонентов по границам кристаллитов и эстафетным замещением одного вида анионов O^{2-} другим S^{2-} . Процесс протекал с реконструкцией дальнего порядка при относительном сохранении ближнего порядка катионов [22] — сохранялась структурная единица решетки параллелограмм (Gd_2O_2) с незначительными изменениями длин связей. Существенная перестройка дальнего порядка при этом происходит по анионной подрешетке (сравнение FIR-спектров соединений $Gd_2O_2S:Tb$ (рис. 5) и $Gd_2O_3:Tb, Eu$ [24]). Известно, что реконструкция дальнего порядка матрицы $C-Gd_2O_3$ в матрицу Gd_2O_2S сопровождается образованием достаточно большого количества катионных и анионных вакансий $Ln_{2-x}[]_xO_{2-y}[]_{2-y}S_{1-z}[]_{1-z}S_w^o$ [28,29]. Количество катионных вакансий достигает величины 2 mol.%. При ре-

конструкции решетки анионные вакансии способствуют эстафетной диффузии анионов. Ионам Tb^{3+} , вероятно, энергетически выгоднее заполнять катионные вакансии матрицы при низких концентрациях. Учитывая, что радиусы катионов $R(Gd^{3+}) = 1.00 \text{ \AA} > R(Tb^{3+}) = 0.98 \text{ \AA}$ при координационном числе 7 [30], наблюдаемое увеличение объема UC (табл. 1) можно объяснить тем, что при низких концентрациях активатора FL ионов Tb^{3+} 3 mol.% происходит заполнение вакансий $[V_{Gd}]'''$. Для описания механизма компенсации изменения зарядов необходимо провести более глубокие исследования для данной системы в развитие результатов работ [28,29], однако это выходит за рамки настоящей работы. Условно можно принять вариант заполнения вакансий $[V_O]^{••}$ и/или $[V_S]^{••}$ анионами O^{2-} или S^{2-} в необходимом соотношении. Одновременно на границах кристаллитов образуются и оксофториды Gd и Tb за счет частичного разложения плавня LiF, что отражено на дифрактограммах и RS-спектрах. Ширина BG-матрицы уменьшается за счет образования в ней примесной зоны ионов Tb^{3+} (табл. 2).

При концентрациях Tb^{3+} ионов 5 mol.% понижается концентрация вакансий $[V_{Gd}]'''$, и начинается замещение ионов Gd^{3+} катионной подрешетки. При этом объем UC уменьшается, кристалличность матрицы возрастает (CSR растет), анионная подрешетка видоизменяется (см. FIR-спектры рис. 5), увеличивается энергия фононов ε_{Ph} . Наблюдается понижение уровня содержания примеси GdOF (рис. 1 и табл. 1). Продолжает уменьшаться ширина BG за счет увеличения заселенности уровней примесной зоны Tb^{3+} , возрастают отношения интенсивностей RS продольных и поперечных мод $R_2(A_{1g})/R_4(A_{1g})$ — параллельно оси c и $R_1(E_g)/R_3(E_g)$ перпендикулярно этой оси. Экситонная составляющая возбуждения перехода зарядов понижается. Совокупность этих фактов указывает на особенности перестройки кристаллической и электронной структур образца. Поскольку энергия замещения катионов выше энергии встраивания ионов Tb^{3+} в вакансии, то процесс протекает медленнее, и накопление ионов Tb^{3+} на границах кристаллитов, вероятно, блокирует диффузию ионов F^- в объем кристаллитов с образованием примесной фазы GdOF, которая так-

же является эффективной матрицей для FL-активатора Tb^{3+} . В целом, концентрация активатора увеличивается, и при возрастании степени кристалличности образца интенсивность полосы FL 542 nm увеличивается, а увеличение энергии фононов вызывает рассеяние энергии, необходимой для эффективного возбуждения излучательных переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$. При этом интенсивность полос $< 450 \text{ nm}$ снижается.

Дальнейшее повышение концентрации Tb^{3+} до 7 mol.% сопровождается уменьшением CSR, понижением отношения интенсивности полос фоновых мод $R_2(A_{1g})/R_4(A_{1g})$, что указывает на перестройку ближнего порядка катионов. При этом наблюдается уменьшение величины $BG \Delta E_g$ при постоянной ε_{ph} , уменьшение E_{ex} и возрастание $h\nu_{ph}$. Уменьшение CSR характеризует уменьшение размеров кристаллитов и, соответственно, увеличение удельной площади поверхности кристаллитов (табл. 1). Это определяется ингибиторным ограничением скорости разрастания кристаллитов при повышенной концентрации ионов Tb^{3+} на границах кристаллитов. Повышение концентрации этих ионов на границах может быть связано с энергетическими затруднениями замещения ионов Gd^{3+} ионами Tb^{3+} при возникновении обменных взаимодействий последних между собой при повышенных концентрациях. Подобный ингибирующий эффект Tb^{3+} отмечался и ранее для матрицы Gd_2O_3 [31–33]. Внедрение ионов Tb^{3+} в междоузлия решетки по модели Френкеля явно затруднено энергетически. Вместе с тем, наблюдается увеличение объема УС, что может быть связано с частичным замещением анионов O^{2-} в параллелограмме $[Gd_2O_2]$ анионами S^{2-} либо внедрением атомов S^0 в междоузлия по механизму Френкеля [28,29] с изменением электронной структуры запрещенной зоны BG. При этом симметрия внутренних колебаний параллелограмма (Gd_2OS) должна измениться относительно референтной (Gd_2O_2), что подтверждается изменением отношения колебательных мод $R_2(A_{1g})/R_4(A_{1g})$ параллельно оси с решетки (табл. 1).

Дальнейшее увеличение интенсивности полос FL 542 nm и снижение интенсивности полос $< 490 \text{ nm}$, вероятно, связано с расширением примесной зоны в BG, что определяет уменьшение энергии ее преодоления. Последнее означает увеличение энергии возбуждения $4f-4f5d$ -переходов ионов Tb^{3+} , что вызывает увеличение заселенности и, следовательно, повышение интенсивности излучательных переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$, особенно перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (полоса 542 nm). Снятию предела тушения FL в этом случае, по совокупности отмеченных фактов, вероятно, способствует примесная фаза $GdOF:Tb$, которая является эффективной матрицей для Ln^{3+} активаторов FL [23,34] или фаза $TbOF$.

5. Заключение

Комплексный метод синтеза люминофора на базе матрицы Gd_2O_2S с присадкой плавня LiF 1 mol.% на этапе

сульфидирования и повышение концентрации FL-активатора Tb^{3+} до 7 mol.% позволяет повысить интенсивность FL относительно известного люминофора Toshiba (G). Этот эффект достигается, вероятно, в результате участия примесных фаз $GdOF$ и $TbOF$ в заселении основного излучательного перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ионов Tb^{3+} и перераспределения ионов Tb^{3+} по вакансионной катионной подрешетке основной матрицы Gd_2O_2S при концентрации их около 3 mol.%. С повышением концентрации Tb^{3+} до 5 mol.% механизм внедрения примеси, в основном, связан с замещением катионов матрицы. При этом повышается блокировка поступления ионов F^- к основной матрице за счет концентрирования ионов Tb^{3+} на поверхности кристаллитов. Как следствие, это приводит к повышению степени кристалличности продукта. При дальнейшем увеличении концентрации Tb^{3+} до 7 mol.% ионы S^{2-} начинают замещать ионы кислорода, что приводит к изменению ближнего порядка катионной подрешетки, вызывая повышение энергии фононов. Это снижает энергию возбуждения излучательных переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$. За счет этого и при участии переходов зарядов с уровней ионов Tb^{3+} примесных фаз $GdOF:Tb^{3+}$ и $TbOF$ происходит увеличение заселенности излучательного перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (полоса 542 nm), что приводит к увеличению интенсивности свечения люминофора.

Благодарности

Авторы выражают признательность Б.А. Колесову за регистрацию спектров комбинационного рассеяния, И.В. Королькову за рентгеновский фазовый анализ, Л.А. Шелудяковой за регистрацию ИК-спектров, А.Д. Сидоренко за регистрацию спектров РФЭС.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Zhao, M. Yuan, W. Zhang, S. Gao, J. Am. Chem. Soc. **128**, 11758 (2006).
- [2] J. Nanomater. Volume. Article ID 2560436, 1–6 (2017).
- [3] В.В. Баковец, Т.Д. Пивоварова, И.П. Долговесова, И.В. Корольков, О.В. Антонова, С.И. Кожемяченко. ЖОХ **88**, 5, 850 (2018).
- [4] E.-J. Popovici, L. Muresan, A. Hristea-Simoc, E. Indrea, M. Vasilescu, M. Nazarov, D.Y. Jeon. Opt. Mater. **27**, 559 (2004).

- [5] Г.В. Ананьева, Е.И. Горохова, В.А. Демиденко, В.А. Парфинский, О.А. Христич. *Опт. журн.* **72**, 68 (2005).
- [6] X.-X. Luo, W.-H. Cao, Y. Tian. *Opt. Mater.* **30**, 351 (2007).
- [7] Е.И. Горохова, Г.В. Ананьева, В.А. Демиденко, С.Б. Еронько, Е.А. Орещенко, О.А. Христич, П.А. Родный. *Опт. журн.* **79**, 1, 58 (2012).
- [8] В.В. Баковец, И.В. Юшина, О.В. Антонова, Т.А. Помелова. *Оптика и спектроскопия* **121**, 929 (2016).
- [9] P. Kubelka, F. Munk. *Z. Techn. Phys.* **12**, 593 (1931).
- [10] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi* **15**, 627 (1966).
- [11] D. Barreca et al. *Surf. Sci. Spectra* **14**, 60 (2007).
- [12] Л.Я. Марковский, Э.Я. Песина, Ю.А. Омельченко. *ЖНХ* **16**, 2, 330 (1971).
- [13] Kh.R. Sarace, M.D. Zaden, M. Mostajaboddavati, A.A. Kharieky. *J. Electr. Mater.* **45**, 4806 (2016).
- [14] J. Holsa, M. Leskela, L. Niinisto. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1403 (1979).
- [15] S. Chatterjee, V. Shanker, H. Chander. *Mater. Chem. Phys.* **80**, 719 (2003).
- [16] Е.И. Горохова, В.А. Демиденко, О.А. Христич. *J. Opt. Technol.* **70**, 693 (2003).
- [17] A. Abreu da Silva, M.A. Cebim, M.R. Davolos. *J. Lumin.* **128**, 1165 (2008).
- [18] Е.И. Горохова, Г.В. Ананьева, В.А. Демиденко, С.Б. Еронько, Е.А. Орещенко, О.А. Христич, П.А. Родный. *Опт. журн.* **79**, 1, 56 (2012).
- [19] Y. Tian, W.-He Cao, X.-X. Luo, Y. Fu. *J. Alloys Comp.* **433**, 313 (2007).
- [20] L. Hernández-Adame, A. Míndez-Blas, J. Ruiz-García, J.R. Vega-Acosta, F.J. Medellín-Rodríguez, G. Palestino. *Chem. Eng. J.* **258**, 136 (2014).
- [21] S.-L. Lin, T.-Y. Liu, C.-L. Lo, B.-S. Wang, Y.-J. Lee, K.-Y. Lin, C.A. Chang. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.01.037>.
- [22] X. Sang, G. Xu, J. Lian, N. Wu, X. Zhang, J. He. *Solid State Sci.* **80**, 15 (2018).
- [23] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, М. (1974). 195 с.
- [24] В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, Л.А. Шелудякова. *ФТТ* **63**, 2147 (2021).
- [25] S. Yokono, S. Syunij, T. Hoshina. *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1882 (1979).
- [26] J. Lian, X. Sun, J.-G. Li, B. Xiao, K. Duan. *Mater. Chem. Phys.* **122**, 354 (2010).
- [27] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников. Энергоатомиздат*, М. (1985). 392 с.
- [28] Ю.Л. Супоницкий, Г.М. Кузьмичева, А.А. Елисеев. *Успехи химии* **57**, 367 (1988).
- [29] Г.П. Бородуленко, А.А. Елисеев, В.А. Ефремов, Г.М. Кузьмичева, И.В. Перепелкин, Н.М. Пономарев. *ЖНХ* **30**, 2208 (1985).
- [30] R.D. Shanon. *Acta Crystall. A* **32**, 751 (1976).
- [31] 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).
- [32] P.R. Singh, K. Gupta, A. Pandey, A. Pandey. *World J. Nano Sci. Eng.* **2**, 13 (2012).
- [33] В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, М.И. Рахманова. *ФТТ* **62**, 2147 (2020).
- [34] В.А. Лобач. *Журн. прикл. спектроскопии* **27**, 552 (1977).

Редактор К.В. Емцев