

09,08

Особенности изменения интенсивностей основных полос фотолюминесценции ионов Tb^{3+} и их сателлитов в поликристаллическом люминофоре $Gd_2O_3:Tb(3\text{ mol}\%)$

© В.В. Баковец, П.Е. Плюсин, И.В. Юшина, М.И. Рахманова, А.В. Сотников, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова

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

E-mail: becambe@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 17 марта 2023 г.

В окончательной редакции 17 марта 2023 г.

Принята к публикации 28 марта 2023 г.

Образцы люминофора $Gd_2O_3:Tb(3\text{ mol}\%)$ получены золь-гель методом с последующим отжигом при 800 и 1200°C на воздухе. При высокой температуре отжига интенсивность основных полос излучения 484 и 541 nm увеличивается, но при этом уменьшается соотношение интенсивностей этих полос излучения с их сателлитами 493 и 549 nm соответственно. На основании анализа рентгеновской дифрактометрии, спектров излучения, дальней ИК- и рамановской спектроскопий, а также спектроскопии диффузного отражения, установлены: повышение кристалличности образцов со значительным уменьшением деформационных напряжений решетки при повышенных температурах отжига, изменение структуры запрещенной зоны с вырожденными акцепторной и донорной зонами примесей Tb^{4+} и Tb^{3+} соответственно. Спектры диффузного отражения образца после отжига при 800°C при оптическом возбуждении показали прямой переход заряда через запрещенную зону с $E_g = 2.56\text{ eV}$. После повышенной температуры отжига концентрация ионов Tb^{4+} уменьшается за счет восстановления до Tb^{3+} . В результате при низких энергиях возбуждения еще сохраняется вырождение акцепторной зоны и существует прямой переход зарядов через запрещенную зону с $E_g = 2.55\text{ eV}$. При высокой энергии возбуждения вырождение акцепторной зоны снимается и наблюдается прямой переход через запрещенную зону с $E_g = 3.39\text{ eV}$. Эти эффекты сопровождаются относительно большим увеличением интенсивности излучения сателлитов, в особенности на длине волны 549 nm.

Ключевые слова: оксид Gd, спектры фотолюминесценции Tb^{3+} , спектры дальней ИК и рамановской спектроскопии, структура запрещенной зоны, распределение Tb^{3+} и Tb^{4+} по катионной подрешетке.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55502.37

1. Введение

Оксиды лантаноидов и иттрия являются классическими матрицами для люминесцентных материалов с внутрицентровым излучением [1]. Эти материалы характеризуются химической и термической стабильностью на воздухе и сохраняют фотолюминесцентные (FL) свойства под интенсивным солнечным облучением. Подобные FL используются для световых панелей и табло, в цветовых катодолюминесцентных трубках и экранах. Возбуждение FL рентгеновским излучением позволяет использовать эти материалы в рентгеновских аппаратах в медицине, особенно матрицы, легированные активаторами на основе тербия из-за их высокой интенсивности свечения приятного зеленого цвета. Вместе с тем, обычно используемый активатор FL, ионы Tb^{3+} , при синтезе материала на воздухе, что является технологически приемлемым в массовом производстве, частично представлен ионной формой Tb^{4+} [2], которая не обладает FL. Это сказывается на снижении оптической эффективности подобного материала. Кроме того, довольно часто в спектре FL материалов основные полосы эмиссии ~ 490 и $\sim 550\text{ nm}$ представлены дуб-

летами, природа которых строго не доказана. Однако при необходимости выбора эталона чистого зеленого или синего цвета, то есть цвета с узкой эмиссионной полосой, наличие сателлитов основной полосы вносит большие неопределенности, тем более, что соотношение интенсивностей полос дублета изменяется от материала к материалу и даже для одного материала, но приготовленного в несколько отличающихся условиях синтеза [1–6], а также от длины волны возбуждения FL [7]. Это связано, в том числе, с чувствительностью ионов Tb^{3+} к ближайшему окружению [8], особенно к содержанию избыточного кислорода в соединениях $TbO_{1.5+x}$ [2] и с эффективностью передачи возбуждения FL с окружения на ион активатор. Интересно, что в кристаллических неорганических продуктах дублеты наблюдаются, а в солях органических кислот (например, олеат тербия) их нет [9]. В данном случае появление дублетов приписано влиянию поверхностных состояний, в частности образование сателлита 548 nm. Присутствие ионов Tb^{4+} не исследовалось. Корреляция появления дублетов при увеличении размеров кристаллитов с увеличением температуры отжига наблюдали в работе [2]. При этом было зафиксировано уменьшение содержа-

ния ионов Tb⁴⁺. В добавление необходимо отметить, что для технологически более приемлемой модификации, образующейся при низких температурах синтеза и отжига, является кубическая модификация с решеткой типа биксбиита. Эта модификация характеризуется тремя позициями расположения катионов Ln³⁺, в том числе и активатора Tb³⁺, в центросимметричной C_{3i} и нецентросимметричной C₂ позициях, а также в поверхностных состояниях C_s на границах кристаллитов в поликристаллическом материале. Поскольку все полосы эмиссии, в том числе и сателлитов, относительно узкие, то в результате оттенки суммарных цветов часто не воспроизводятся от экрана к экрану, и в конечном счете нарушается стандартизация цвета относительно естественного дневного освещения. Соответственно, происходит не всегда благоприятное человеческому глазу восприятие цвета конкретного экрана, например эффект теплого — холодного света.

В связи с этим, целью данного исследования является рассмотрение спектральных особенностей FL люминофора Gd₂O₃:Tb(3 mol%), связанных с природой распределения активатора FL ионов Tb³⁺ и сопутствующих не люминесцирующих ионов Tb⁴⁺ по трем позициям в катионной подрешетке при изменении температурного режима отжига на основании анализа спектров FL, дальней ИК (FIR) и рамановской (RSS) спектроскопий, а также спектроскопии диффузного отражения.

2. Экспериментальная часть

Для получения образцов Gd₂O₃:Tb^{3+,4+}(3 mol%) был использован золь-гель метод [10]. В качестве реагентов в работе использовались полученные из соответствующих оксидов нитраты Gd(NO₃)₃ · 6H₂O и Tb(NO₃)₃ · 5H₂O с содержанием основного компонента не менее 99.9%. В качестве осадителя использовался двукратный избыток раствора NaOH марки „о.с.ч“ в би-дистиллированной воде. Синтез проводился на установке с распылением исходных реагентов для достижения повышенной дисперсности золя и гомогенности компонентов в объеме маточного раствора. Полученный осадок состава (Gd_{0.97}Tb_{0.03})_x(OH)_y(CO₃)_z · n(H₂O) отмывали до нейтрального значения pH промывных вод и высушивали на воздухе при 50°C. Затем образцы отжигали при 800 и 1200°C в течение 1 h до формирования конечных продуктов Gd₂O₃:Tb^{3+,4+}(3 mol%) при полном отсутствии воды согласно IR-спектроскопии. Содержание примесного Na в конечном оксиде по результатам химического анализа < 5 · 10⁻² wt%, примесных редких земель < 1 · 10⁻² wt%, других элементов на уровне 10⁻³–10⁻⁴ wt%. Выбор концентрации Tb 3 mol% был обоснован тем, что при концентрации 1–1.5 mol% Tb начинается концентрационное тушение FL [8,11], вызванное обменными взаимодействиями этих ионов. Это отвечало цели исследования, а именно, изучению влияния обменных взаимодействий ионов ак-

тиватора FL на особенности формирования дублетов основных полос FL.

Потери массы и сканирующая дифференциальная калориметрия (DSC) образцов при повышении температуры до 1200°C были изучены на приборе NETZSCH STA 449F. Скорость нагрева 10 K · min⁻¹ в атмосфере смеси Ar/O₂(20 vol%).

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, диапазон 5–70° 2θ, шаг 0.03°, накопление 2 s). Детали методики синтеза и подробности X-ray фазового анализа и FL-спектроскопии представлены в работе [10].

Спектры люминесценции изучали с использованием флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse фирмы VARIAN. Выбор длины волны возбуждения проводили согласно спектрам диффузного отражения (DRS) и спектрам возбуждения люминесценции (SVL) основных полос дублета эмиссии ионов Tb³⁺ 542 nm. Согласно экспериментам по DRS все поликристаллические образцы имеют большое оптическое поглощение порядка 70–80% в ультрафиолетовой области. Длина волны возбуждения λ_{ex} = 265 nm была выбрана исходя из передачи энергии возбуждения по известным каналам: передачей зарядов Gd³⁺ → Tb³⁺ и переносом электронов 4f → 5d Tb³⁺ [5,12].

Спектры FIR регистрировали с помощью спектрометра VERTEX 80v со спектральным разрешением 0.2 cm⁻¹. Образцы порошков растирали с полиэтиленом ПЭ-спектральный и прессовали таблетки. Регистрацию FIR-спектров проводили в атмосфере чистого сухого азота. RSS-спектры регистрировали с помощью спектрометра Spex Triplemate на длине волны возбуждения 488 nm Ar лазера.

Спектры диффузного отражения (DR) R_d = F(λ) 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 ±0.3 nm для UV и видимого диапазонов, воспроизводимость значений длин волн ±0.1 nm. Погрешности измерения, связанные с рассеянием света, составляют 0.01%. В качестве эталона сравнения использовался BaSO₄.

3. Результаты экспериментов

3.1. Структурный анализ

Рентгеновские дифрактограммы образцов представлены на рис. 1 и соответствуют стандартной структуре кубического оксида C-Gd₂O₃ ICSD-183130 (ICSD-96207).

Рефлексы образца C-Gd₂O₃:Tb(3 mol%) — 800°C отличаются большей шириной на полувысоте и большим возмущением базовой линии. Наблюдается большое содержание аморфной фазы, представленной на малых углах 2θ. В таблице представлены кристаллографические параметры полученных образцов.

Кристаллографические параметры: фазовый состав, параметры решетки a , область когерентного рассеяния CSR_{H-W} и деформации ϵ

Образец	Фазовый состав	a , Å	$CSR_{H-W} = d_{cr}$, nm	ϵ
Gd ₂ O ₃ :Tb(3%) 800°C	Кубический C-Gd ₂ O ₃	10.815(2)	20 ± 3	0.1635 ± 0.0081
Gd ₂ O ₃ :Tb(3%) 1200°C	Кубический C-Gd ₂ O ₃	10.787(2)	75 ± 8	0.0535 ± 0.0026

Примечание. Референтный параметр ячейки: C-Gd₂O₃ $a = 10.81$ Å ICSD-96207.

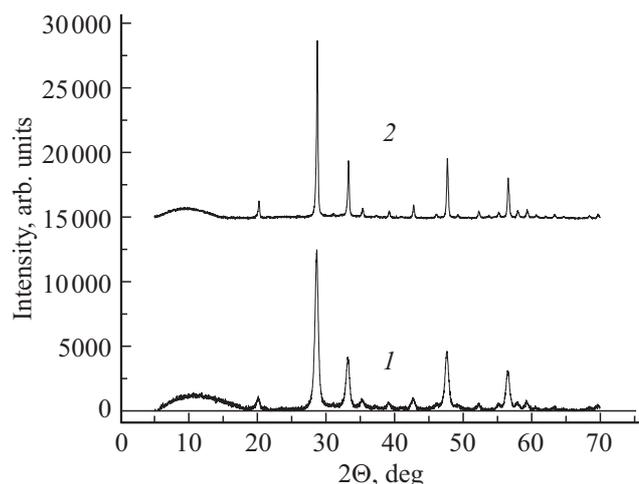


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов Gd₂O₃:Tb(3 mol.%). Отжиг при 800 (1) и 1200°C (2).

Параметр решетки уменьшается при более высокой температуре отжига образца. Этого следовало ожидать, так как стехиометрический коэффициент x по кислороду в соединении TbO _{x} понижается с $x = 1.71$ (Tb₇O₁₂) [2] или $x = 1.75$ (Tb₄O₇) [13] при отжиге на воздухе до 800°C, приближаясь к значению $x = 1.5$ при отжиге на воздухе при 1200°C с увеличением времени отжига за счет восстановления ионов Tb⁴⁺ до Tb³⁺ [2,13,14]. Кроме того, при высокой температуре начинает проявляться эффект повышения подвижности атомов решетки по Тамману с началом перестройки метастабильной кубической решетки в моноклинную [10]. Действительно, объемы элементарных ячеек и их отношение $V_M/V_C = 436/1263$ (ICSD 184528 и ICSD 96207) таковы, что на одну формульную единицу приходится 72.666 Å³ и 78.995 Å³ соответственно. Кроме того, число деформаций по границам кристаллитов при отжиге при 1200°C уменьшается в ~ 3 раза (таблица) за счет увеличения размеров кристаллитов и уменьшения их удельной поверхности [15].

3.2. Термический анализ

Рис. 2 демонстрирует изменение массы и тепловых эффектов при проведении термогравиметрического анализа обоих образцов после продолжительного хранения.

Очевидно, что образец, приготовленный при более низкой температуре, испытывает большую потерю веса и проявляет более интенсивные тепловые эффекты на начальном этапе нагрева. Эти изменения согласуются с результатами ранее представленных результатов для соединений TbO _{x} [2]. На первом этапе наблюдается потеря массы за счет испарения абсорбированной воды, устранения абсорбированных карбонат ионов и дегидроксилирования до 300°C с последующим наложением процесса перестройки структуры гидроксокарбонатов в оксидную форму C-Gd₂O₃:Tb с экзоэффектом. Малая потеря массы свидетельствует о примесном содержании указанных компонентов. На втором этапе нагрева, когда заметно проявляется только эндоэффект, происходит восстановление ионов Tb⁴⁺ до Tb³⁺ в соответствии с известными эффектами отжига оксидов тербия на воздухе [2,13,14].

3.3. Фотолюминесценция

На рис. 3 приведены спектры возбуждения VL при $\lambda_{em} = 543$ nm и фотолюминесценции FL при $\lambda_{ex} = 265$ nm образцов, отожженных при 800 и 1200°C.

Спектры нормированы по интенсивности FL эталонного образца Gd₂O₃:Eu(3.5 mol%). Интенсивность излучения всех пиков выше после отжига при 1200°C. Основные пики излучения переходов ⁵D₄ → ⁷F₆ и ⁵D₄ → ⁷F₅ ионов Tb³⁺ представлены дублетами в интервалах 482–491 и 541–549 nm соответственно. Наличие дублетов, предполагается, связано с расщеплением основных излучательных уровней на подуровни [5] или с участием фононов [3]. При этом соотношение интенсивностей основного излучения изменяется от $I_{543}/I_{548} = 2.1$ при 800°C до $I_{541}/I_{550} = 1.22$ при 1200°C; от $I_{543}/I_{489} = 3.5$, $I_{548}/I_{493} = 2.3$ при 800°C до $I_{541}/I_{484} = 2.7$, $I_{550}/I_{492} = 2.4$ при 1200°C. Очевидно, что после отжига при 1200°C передача энергии возбуждения увеличивается с перехода ⁵D₄ → ⁷F₆ на ⁵D₄ → ⁷F₅ с полосы 489 nm на полосу 541 nm. Характерно, что дублеты полос наблюдаются и в синей и зеленой областях. Причем, соотношения составляющих дублетов уменьшаются при увеличении температуры отжига. Суммы интенсивностей дублетов $I_{543} + I_{548} = 541$ и $I_{489} + I_{493} = 181$ и их отношение $541/181 = 3.0$ при 800°C, $I_{541} + I_{550} = 15222$ и $I_{484} + I_{492} = 5958$ и их отношение 2.6 при 1200°C. Отношение суммарных энергий

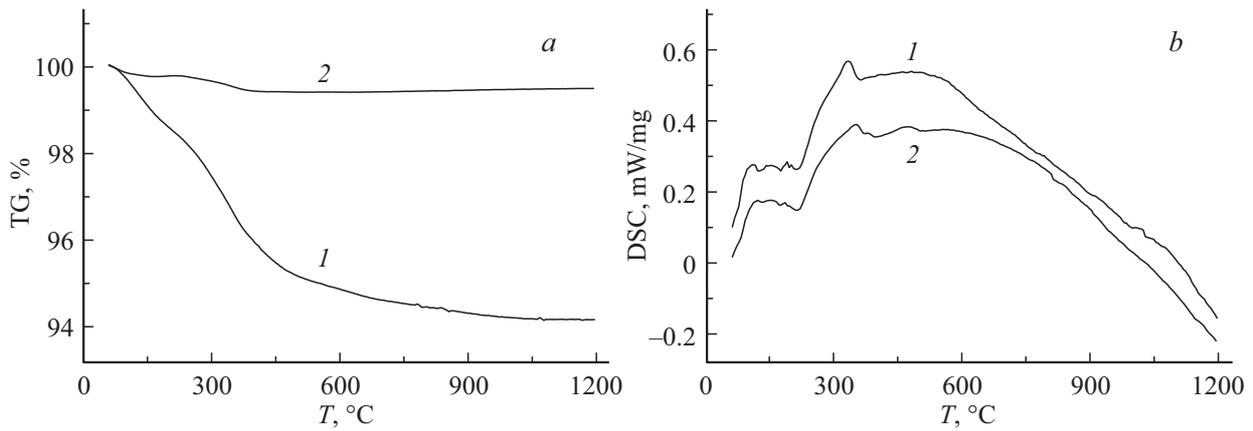


Рис. 2. Кривые термического анализа образцов Gd₂O₃:Tb³⁺ (3 mol%), отожженных при 800 (1) и 1200°C (2). Потеря массы (a), результаты DSC (b).

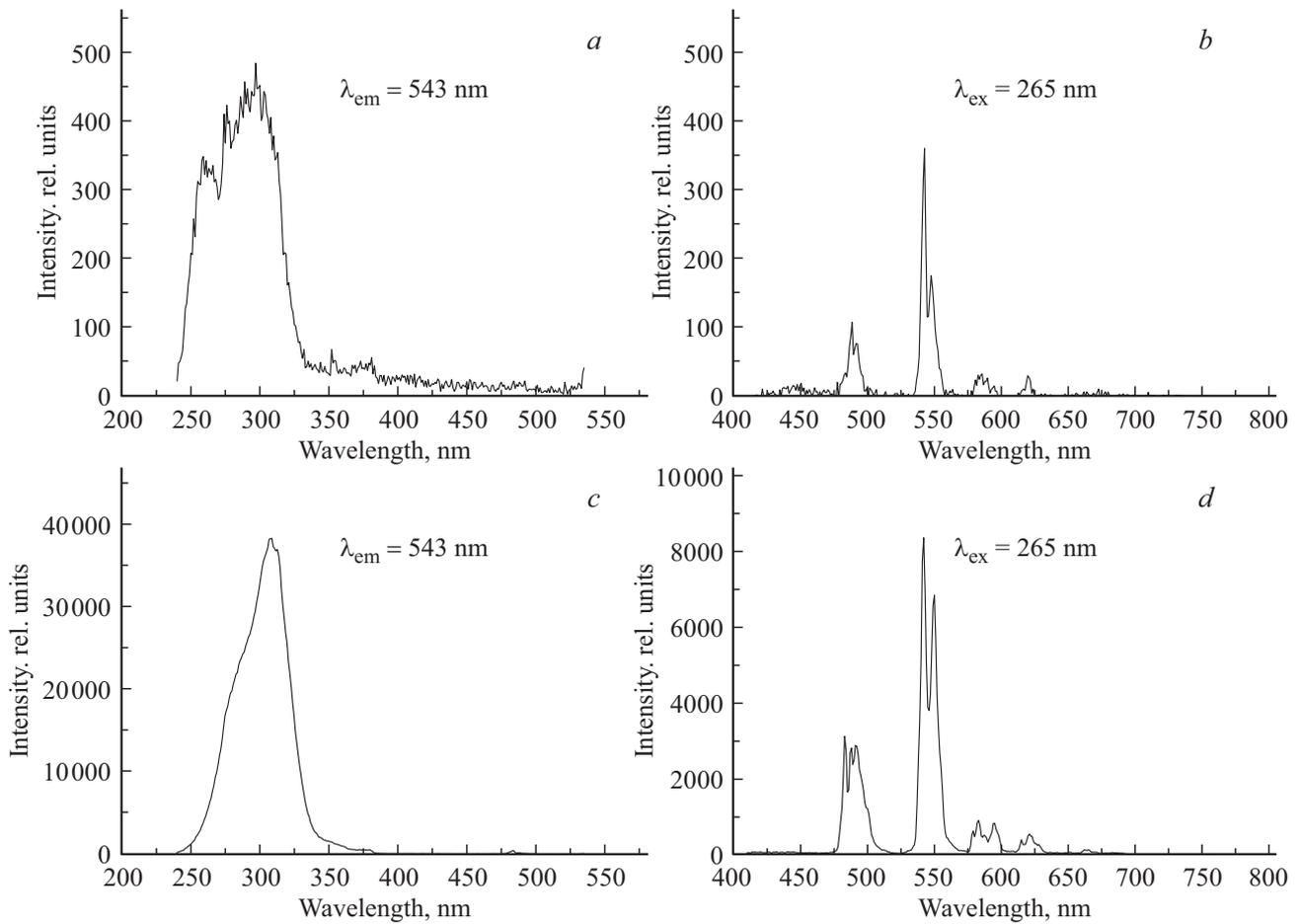


Рис. 3. Спектры VL (a, c) и FL (b, d) образцов C-Gd₂O₃:Tb³⁺ (3 mol%), отожженных при 800 (a, b) и 1200°C (c, d).

излучательных переходов (по сумме интенсивностей дублетов)

$$\frac{[E(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)]_{I_{484}+I_{492}} + E(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)]_{I_{541}+I_{550}}]_{1200^\circ\text{C}}}{[E(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)]_{I_{489}+I_{493}} + E(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)]_{I_{543}+I_{548}}]_{800^\circ\text{C}}} = 0.87.$$

Отношение сумм энергий дублетов одноименных излучательных переходов при разных температурах отжига

$$\frac{\sum_{\sim 550}^{1200^\circ\text{C}} / \sum_{\sim 550}^{800^\circ\text{C}}}{\sum_{\sim 490}^{1200^\circ\text{C}} / \sum_{\sim 490}^{800^\circ\text{C}}} = 28 \text{ и } \frac{\sum_{\sim 490}^{1200^\circ\text{C}} / \sum_{\sim 490}^{800^\circ\text{C}}}{\sum_{\sim 490}^{1200^\circ\text{C}} / \sum_{\sim 490}^{800^\circ\text{C}}} = 33.$$

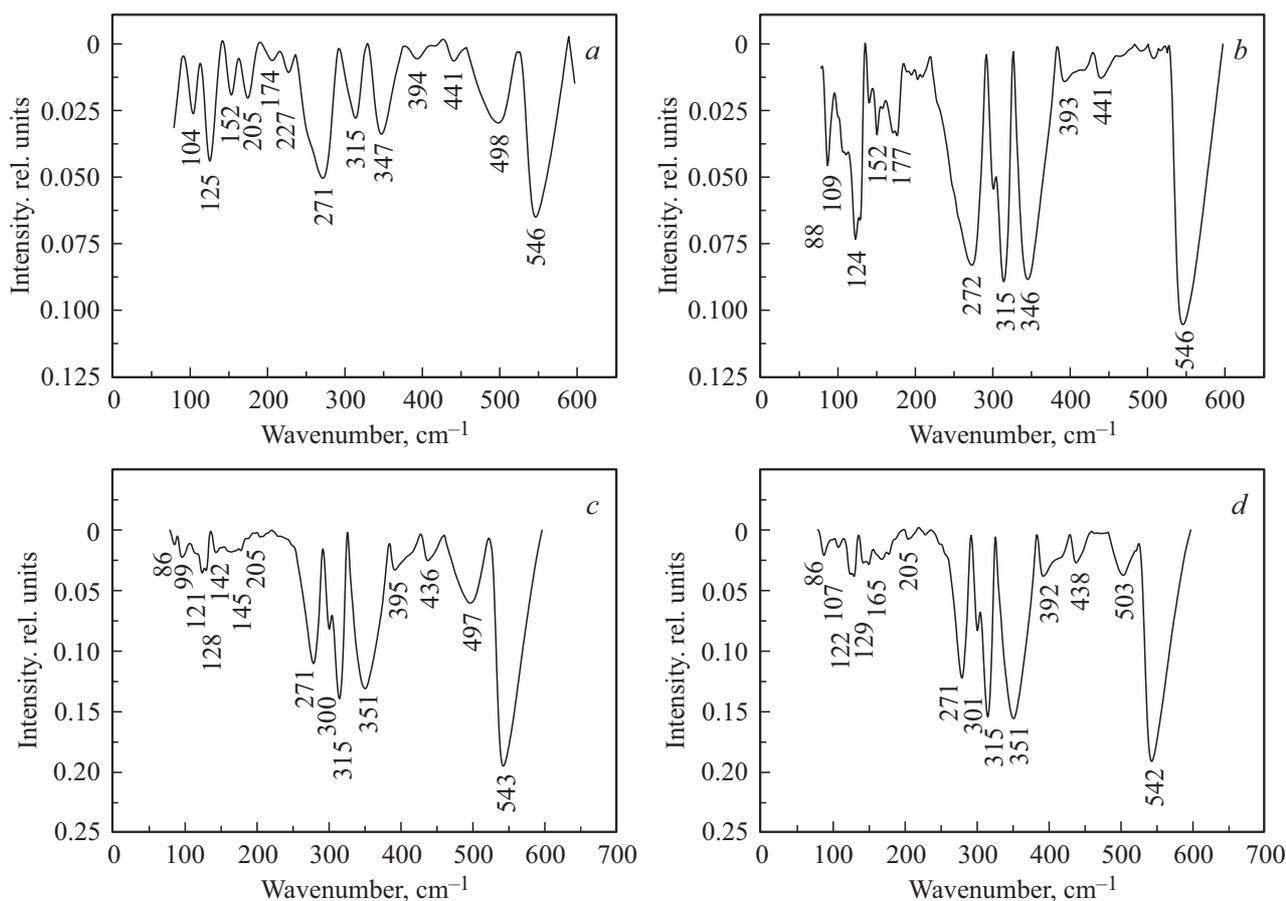


Рис. 4. FIR-спектры образцов Gd₂O₃:Tb(3 mol%) после отжига на воздухе при 800°C (a) и 1200°C (b); образцов Gd₂O₃:Tb, Eu(2.5 mol%) после отжига при 1200°C на воздухе (c) и в атмосфере H₂ (d).

Таким образом, если при 1200°C отжига заметно увеличивается суммарная интенсивность полос [484 + 492] nm относительно отжига при 800°C, то относительно меньше энергии передается на излучательный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Кроме того, передача энергии на переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (550 nm) превалирует над передачей на переход 7F_5 (541 nm) при 1200°C. Изменение соотношений энергии дублетов полос FL может быть связано с изменением ближнего порядка, что проявляется в изменении степени дефектности кристаллитов (таблица), а также с перераспределением активатора FL ионов Tb³⁺ по подрешеткам катионов с симметрией C_{3i} , C_2 и поверхностным состояниям C_S и, кроме того, за счет изменения восстановления части ионов Tb⁴⁺ до Tb³⁺ при отжиге образцов на воздухе при разных температурах. Представляется, что изменения ближнего порядка кристаллической решетки должны проявиться в спектрах дальней ИК-спектроскопии (FIR) и рамановской спектроскопии (RSS).

3.4. Дальняя инфракрасная спектроскопия

На рис. 4 представлены FIR-спектры исследуемых образцов Gd₂O₃:Tb(3 mol%) и для сравнения спектры ра-

нее изученного [16] соединения Gd₂O₃:Tb, Eu(2.5 mol%) после отжига на воздухе и в H₂.

Представленные спектры практически подобны по расположению полос поглощения, но изменяется соотношение их интенсивностей (рис. 4, a, b). Наблюдается исчезновение пика 498 nm (рис. 4, b), который был выявлен для образца Gd₂O₃:Tb, Eu(2.5 mol%) при отжиге при 1200°C на воздухе и несколько меньшей интенсивности при отжиге в H₂. Спектры характеризуются пониженной интенсивностью полос области A 100–250 cm⁻¹, отражающих трансляционные движения катионов в C_{3i} позиции (100–140 cm⁻¹) и C_2 позиции (150–250 cm⁻¹) [17–19], повышенной интенсивностью полос области B торсионных и деформационных колебаний 250–400 cm⁻¹ (область внутренних колебаний октаэдра (Ln-O₆), преимущественно колебаний анионов O²⁻ [14,17,20] (рис. 4, a, b) и повышенной интенсивностью полос области C 450–600 cm⁻¹ (область внутрияк- таэдрических колебаний валентных связей Ln-O [18,21]. При отжиге при высокой температуре 1200°C интенсивность полос незначительно возрастает. Однако полосы 315 и 347 cm⁻¹ увеличиваются в три раза, а полоса 498 cm⁻¹ практически исчезает. Необходимо отметить, что появление полосы 142 cm⁻¹ можно связать с прояв-

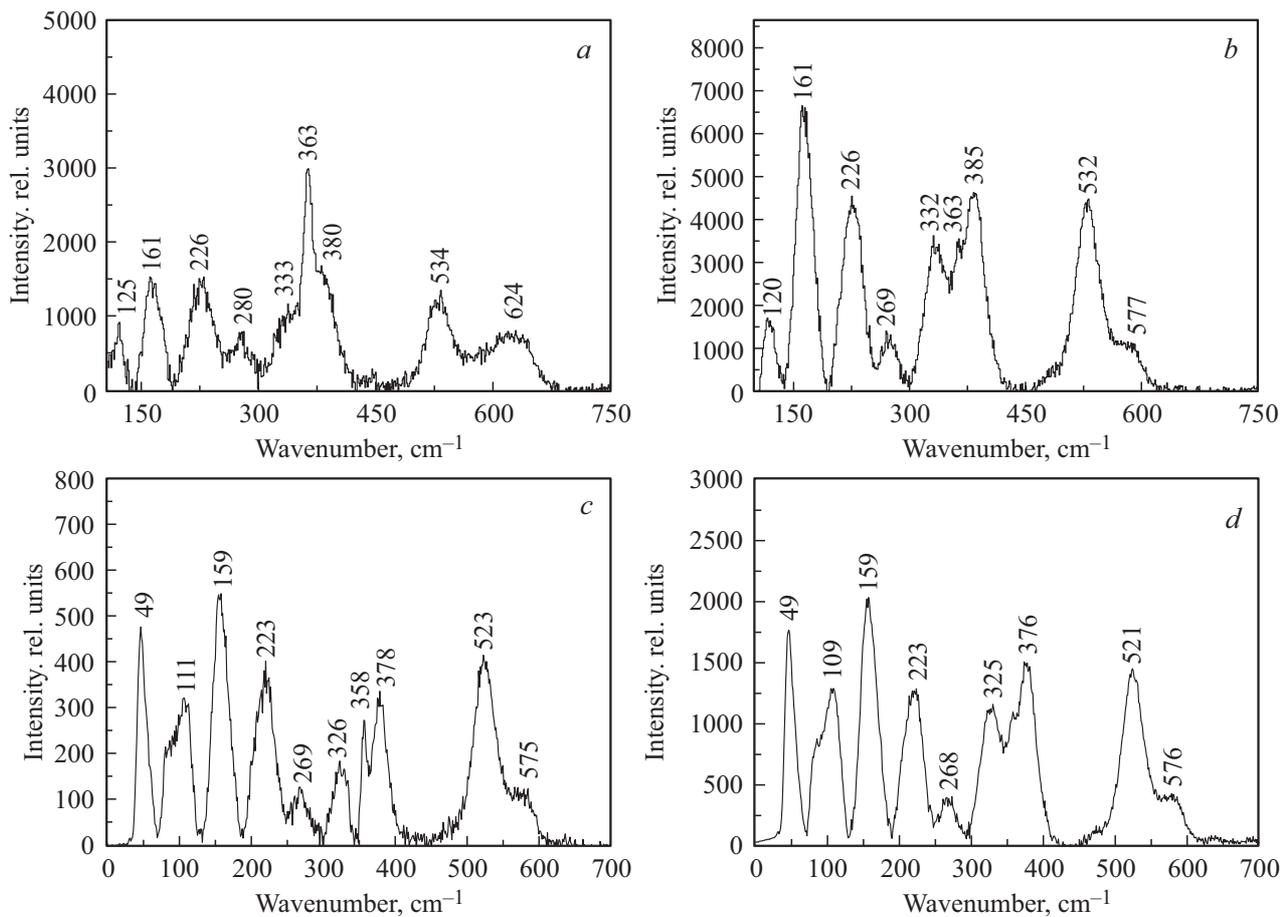


Рис. 5. RSS-спектры образцов $Gd_2O_3:Tb(3 \text{ mol}\%)$, отожженных при 800°C (a) и 1200°C (b), и образцов $Gd_2O_3:Tb,Eu(2.5 \text{ mol}\%)$, отожженных при 1200°C на воздухе (c) и в H_2 (d).

лением движения катионов Tb^{3+} в centrosymmetric позиции. Эта полоса была приписана C_{3i} позиции [19] для родственного соединения $Gd_2O_3:Tb,Eu(2.5 \text{ mol}\%)$.

3.5. Рамановская спектроскопия

На рис. 5 представлены спектры рамановской спектроскопии образцов $Gd_2O_3:Tb(3 \text{ mol}\%)$, отожженных при 800 и 1200°C и для сравнения образца $Gd_2O_3:Tb,Eu(2.5 \text{ mol}\%)$.

Как и для спектров FIR для спектров RSS просматриваются три области с характерным изменением интенсивности полос и в меньшей степени положением их максимумов волновых чисел. Эти области охватывают интервалы волновых чисел: область А — $100\text{--}250$, В — $300\text{--}440$ и С — $450\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$. Если представить спектры в нормированном виде по наиболее интенсивной RSS-полосе $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$ для индивидуальных кубических оксидов Gd и Tb [22] (в нашем случае это полоса 363 cm^{-1} для основных катионов матрицы Gd), то очевидно, что полосы областей А и С после отжига образца при 1200°C значительно превышают по интенсивности полосы образца, отожженного при

800°C . Следовательно, полосы рамановского сдвига, отражающие движение катионов (область А) и валентных колебаний (область С), значительно более интенсивные после отжига при высокой температуре. Представляется, что эти эффекты связаны со значительным повышением кристалличности образца, отожженного при 1200°C (таблица). Это, по-видимому, сопровождается большей поляризованностью атомных связей областей А и С при повышении степени ближнего порядка решетки при возбуждении излучением 488 nm аргонового лазера.

3.6. Диффузное отражение

Рис. 6 демонстрирует спектры диффузного отражения образцов.

Как видно, спектры образцов, отожженных при разных температурах значительно отличаются. При отжиге при 800°C коэффициент поглощения больше во всем интервале длин волн в UV и видимых областях отраженного потока света. Профиль зависимости отражения $R_d = f(W.n)$ представлен плавной S-образной кривой, которая линеализуется в области поглощения в координатах Таука $(F(R_d)hv)^2 - hv$ с высоким коэффициентом регрессии $R^2 = 0.9954$, что соответству-

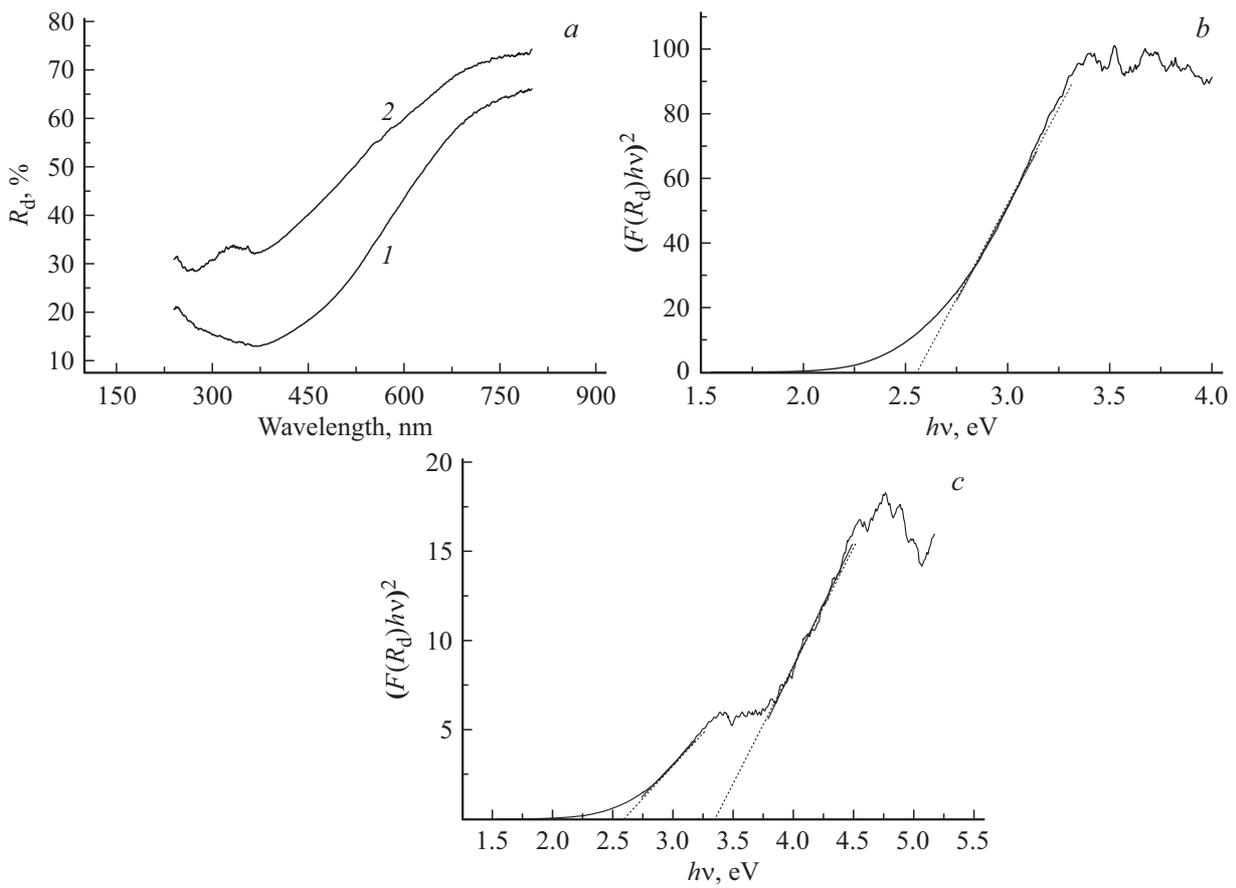


Рис. 6. Спектры диффузного отражения образцов (а), отожженных при 800 — 1 и 1200°С — 2, спектры поглощения образцов в координатах Таука [23], отожженные при 800 (b) и 1200°С (c).

ет прямому переходу заряда через запрещенную зону (ВГ) [24]. $F(R_d)$ — параметр оптического поглощения в модели Кубелка–Мунка [25]. При этом, соответствующая ВГ величина E_g равна 2.56 eV. Близкая величина была отмечена для пленок $C-Tb_2O_3$ с $E_g = 2.7$ eV [26].

Для образца, отожженного при 1200°С, очевидно, что структура ВГ сложнее и разделяется на две зоны, которые линеализируются в координатах $(F(R_d)hv)^2 - hv$ с показателями $E_g = 2.55$ eV, $R^2 = 0.9946$ для длинноволновой зоны и $E_g = 3.39$ eV, $R^2 = 0.9902$ для коротковолновой зоны. Существование двух зон подобного вида $R_d = f(hv)$ для образцов TbO_x было установлено и ранее [13,27]. Функция $R_d = f(hv)$ для образцов Gd_2O_3 представлена в рассматриваемой области энергий $4.96 > hv > 1.77$ eV плавной пологой прямой [27], ниспадающей в область высших энергий. Таким образом, двухзонный вид функции $R_d = f(hv)$ изученных образцов $Gd_2O_3:Tb(3 \text{ mol}\%)$ определяется не матрицей, а примесями Tb^{3+} и Tb^{4+} .

4. Обсуждение результатов

Характер изменения структуры ВГ с учетом реальной структуры кристаллической решетки и концентрации

легирующих примесей Tb^{3+} и Tb^{4+} позволяют описать следующий механизм переноса зарядов на краю полосы поглощения в UV области. При отжиге образца $Gd_2O_3:[(Tb^{3+} + Tb^{4+}) 3 \text{ mol}\%] \equiv Gd_2O_3:Tb^{3.5+}$ при 800°С на воздухе [2] сохраняется большая концентрация ионов Tb^{4+} и Tb^{3+} ($C_{Tb^{4+}} < C_{Tb^{3+}} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). При этом состав оксида тербия отвечает пропорции $TbO_{1.71}$. Ионы примеси Tb^{4+} являются акцепторами в матрице $C-Gd_2O_3$ и создают вырожденную зону при потолке валентной зоны. Ионы Tb^{3+} являются донорами и создают вырожденную зону при дне зоны проводимости. При высоких концентрациях ($> 1.5 \text{ mol}\%$) соседние ионы проявляют обменные взаимодействия [2,11]. Согласно модельной обработке Кубелка–Мунка–Таука (рис. 6, b) переходы зарядов между акцепторной и донорной вырожденными зонами являются прямыми. Оптическая ширина E_g составляет 2.56 eV.

При отжиге образца при 1200°С концентрация ионов Tb^{4+} сильно уменьшается до состава [2] $TbO_{1.53}$. При этом структура ВГ претерпевает изменение при возрастании энергии квантов возбуждающего потока света, образуя две области энергий преодоления ВГ. Оба участка соответствующих функциональных зависимостей линеализируются в координатах $(F(R_d)hv)^2 - hv$,

что соответствует прямым переходам зарядов через ВГ. Низкоэнергетическая область характеризуется величиной $E_g = 2.55 \text{ eV}$, что совпадает с этим параметром для образца, отожженного при 800°C . Это указывает на сохранение вырождения зоны акцептора Tb⁴⁺. При переходе в высокоэнергетическую область оптического возбуждения вырождение этой зоны снимается за счет перекомпенсации зарядов между акцепторной и донорной зонами, но сохраняется вырождение донорной подзоны примесных ионов Tb³⁺ за счет большой их концентрации. Соответствующая величина E_g увеличивается до 3.4 eV . Снятие вырождения донорной зоны не достигается, так как величина E_g не достигает величины, характерной собственному поглощению матрицы C-Gd₂O₃ $E_g = 5.45 \text{ eV}$ [28,29]. Известно, что для TbO_x: от $x = 1.5$ вплоть до $x = 1.53$ $E_g = 3.88 \text{ eV}$ и при дальнейшем его увеличении E_g постепенно уменьшается [13]. Не исключено, что в ВГ существует зона поверхностных состояний ионов Tb³⁺, образующаяся при переходе ионов Tb⁴⁺ в несколько деформированную близостью границы кристаллита позицию C_{3i} с восстановлением до Tb³⁺ в процессе отжига при 1200°C . Однако эта зона может накладываться на основную донорную зону. Для систем с донорной и акцепторной примесями часто возникают два уровня Ферми. Для рассматриваемой нами системы два уровня Ферми могут и не возникать, так как концентрации ионов Tb³⁺ и Tb⁴⁺ связаны константой химического равновесия при отжиге на воздухе при заданной температуре и перекомпенсацией зарядов при оптическом возбуждении в процессе регистрации спектра R_d диффузного отражения.

При переходе от 800 к 1200°C отношение интенсивностей FL-полос дублета перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ изменяется от $I_{543}/I_{547} = 2.1$ до $I_{543}/I_{547} = 1.22$ и для перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ от $I_{489}/I_{493} = 1.4$ до $I_{484}/I_{493} = 1.1$. Т.е. интенсивность низкоэнергетического сателлита 547 nm возрастает больше, чем для сателлита 493 nm . Рост интенсивности всех полос FL происходит за счет увеличения концентрации ионов Tb³⁺ и за счет повышения кристалличности решетки (уменьшение удельной поверхности кристаллитов, уменьшение деформаций) (таблица) (см. подробности в работе [15]). Известно, что для системы Y₂O₃:Tb(5 mol%) при сушке $100\text{--}300^\circ\text{C}$ полосы FL не имеют дублетов при размерах кристаллитов до 6 nm , а при 500°C появляются дублеты при размерах кристаллитов более 20 nm [2]. В работе [9] появление сателлита FL 548 nm предположительно связывают с поверхностными состояниями. Вместе с тем, необходимо отметить, что ранее [10] наблюдали эффект значительного увеличения интенсивности сателлита $\sim 550 \text{ nm}$ относительно основной полосы $\sim 542 \text{ nm}$ при образовании моноклинной модификации B-Gd₂O₃:Tb, Eu после 1200°C отжига. Причем моноклинная фаза содержала примесную тригональную фазу Tb₇O₁₂ (пр.гр. R $\bar{3}$, ICSD 73822). Так как кубическая модификация C-Gd₂O₃ является метастабильной до температуры $> 1200^\circ\text{C}$ [2,30,31], то естественно предположить, что увеличение диффузной

подвижности катионов при этой температуре, согласно эффекту Таммана, может сопровождаться образованием кластеров со структурами, близкими к устойчивым при высоких температурах, моноклинной B-Gd₂O₃ и тригональной Tb₇O₁₂ фаз. Концентрация фазы Tb₇O₁₂ мала для разрешения с помощью XRD фазового анализа, но достаточна для разрешения FIR- и RSS-спектроскопии. Согласно совокупности результатов оптических исследований, существуют следующие возможные причины относительного увеличения интенсивности сателлитов и, в большей степени, наиболее интенсивной основной полосы FL $\sim 542 \text{ nm}$ после отжига при 1200°C .

1. Снижение концентрации ионов Tb⁴⁺, которое вызывает понижение интенсивности тушения сателлитов излучательных переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ за счет обменных взаимодействий ионов Tb³⁺ между собой и с ионами Tb⁴⁺. В этом случае представляется очевидным, что наложение концентрационного тушения внутрицентральной FL на общее увеличение интенсивности её полос из-за повышения степени кристалличности образцов будет значительно уменьшаться. Этот эффект должен иметь место, так как энергия обменных взаимодействий Tb³⁺ \leftrightarrow Tb⁴⁺ существенно выше энергии обменных взаимодействий Tb³⁺ \leftrightarrow Tb³⁺. В результате будет обеспечен рост интенсивности сателлитов основных полос FL.

2. Наличие кластеров со структурой моноклинного B-Gd₂O₃, содержащего активатор Tb³⁺. При этом координационное число катионов возрастает до 7, что способствует более интенсивному возбуждению FL. Изменение первой координационной сферы катиона активатора в таких кластерах, естественно, может вызвать появление и повышение интенсивности сателлита $\sim 550 \text{ nm}$ основной полосы 542 nm .

3. Наличие кластеров со структурой Tb₇O₁₂, содержащей значимое количество активатора FL иона Tb³⁺ в centrosymmetric позиции C_{3i} , но с измененной второй сферой окружения катиона Tb³⁺, может также вызвать повышение интенсивности сателлита $\sim 550 \text{ nm}$.

При этом нельзя исключить наложение отмеченных эффектов при формировании интенсивности рассматриваемых сателлитов полос FL.

Вероятно, в связи с этими изменениями отмечается относительное изменение интенсивности FIR торсионных и деформационных полос в области В волновых чисел $250\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ при переходе к отжигу при 1200°C . Вместе с тем, в FIR-спектре исчезает полоса 498 cm^{-1} , которую можно приписать группам (Tb⁴⁺-O_x²⁻), но появляется полоса 141 cm^{-1} (трансляционное движение катиона Tb³⁺). Эти факты соответствуют увеличению концентрации ионов Tb³⁺ и изменению координационной сферы окружения ионами O²⁻. При этом значительная часть восстановленных ионов Tb³⁺ встраивается в катионные позиции C_{3i} кластеров Tb₇O₁₂. Об этом свидетельствует факт отсутствия изменений в спектре RSS, не чувствительному к centrosymmetric колебательным модам.

Подобные эффекты наблюдали для отжига при 1200°C соединения $Gd_2O_3:Tb, Eu(2.5 \text{ mol}\%)$ на воздухе и в водород. Действительно, полоса $497-503 \text{ cm}^{-1}$ уменьшается при том, что концентрация ионов Tb^{4+} существенно уменьшается в результате восстановления до Tb^{3+} . В другом примере, в достаточно близком по структуре ближнего порядка решетки, гексагональном соединении $Gd_2O_2S:Tb(3, 5, 7 \text{ mol}\%)$ с подобной устойчивой группой с центром масс Gd_2O_2 было отмечено появление полосы 142 cm^{-1} в FIR спектре после отжига при 1200°C, что сопровождалось переходом ионов Tb^{4+} с поверхности кристаллитов с восстановлением до Tb^{3+} в их объем в позицию C_{3i} [32].

Характерно, что интенсивности FIR-полос 315 и 347 cm^{-1} возрастают практически в 3 раза, а интенсивность RSS-полос в этой области спектра уменьшается относительно областей А и С. Т.е. плотность фоновых состояний в этой области уменьшается, а дипольные моменты связей увеличиваются. Эти эффекты совпадают с резким изменением обменных взаимодействий ионов Tb^{3+} и Tb^{4+} при уменьшении концентрации последних за счет восстановления и перехода в объем кристаллитов при увеличении их размеров. Не исключено, что упомянутые выше эффекты инициируются изменением этих обменных взаимодействий. В результате, остаются только менее эффективные обменные взаимодействия ионов Tb^{3+} , что отражается в спектрах FIR и RSS (рис. 4 и 5) и в относительном увеличении FL-интенсивности сателлитов дублетов излучательных переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (493 nm) и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (549 nm).

5. Заключение

При увеличении температуры отжига золь-гель-продукта $(Gd_{0.97}Tb_{0.03})_x(OH)_y(CO_3)_z \cdot n(H_2O)$ от 800 до 1200°C происходит изменение спектра FL конечного продукта — люминофора $Gd_2O_3:Tb(3 \text{ mol}\%)$. Основные излучательные переходы внутрицентральной FL ионов активатора Tb^{3+} : ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, представлены соответствующими дублетами полос FL (489:493) nm и (543:547) nm при 800°C отжига и дублетами полос FL (484:493) nm и (541:549) nm при 1200°C. При повышении температуры интенсивность всех дублетов существенно возрастает, что связано с повышением степени кристалличности образцов и повышением концентрации ионов Tb^{3+} за счет восстановления ионов Tb^{4+} , инициированного недостатком равновесной концентрации кислорода в атмосфере воздуха при высокой температуре. При этом интенсивности низкоэнергетических сателлитов этих дублетов значительно увеличиваются, причем в большей степени для полосы FL перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

Эти изменения объясняются понижением интенсивности тушения FL-сателлитов излучательных переходов ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ за счет снижения обменных взаимодействий ионов Tb^{3+} с ионами Tb^{4+} при значи-

тельном уменьшении концентрации последних. Кроме того, подобные эффекты могут быть результатом наличия примесных кластеров моноклинного $B-Gd_2O_3:Tb^{3+}$ и кластеров со структурой фазы Tb_7O_{12} , которые в силу изменения их структуры от кубической $C-Gd_2O_3$, типа биксбиита, формируют низкоэнергетические сателлиты полос FL. Согласно анализу совокупности изменений спектров FL, FIR, RSS и DR, установленные эффекты изменения соотношений интенсивностей основных полос FL и их низкоэнергетических сателлитов описываются особенностями перераспределения ионов Tb^{4+} с восстановлением до Tb^{3+} с поверхности кристаллитов в их объем преимущественно в centrosymmetricкую позицию C_{3i} катионов решетки кластеров примеси Tb_7O_{12} . Установлено, что структура BG после отжига при 800°C содержит вырожденную акцепторную зону ионов Tb^{4+} и вырожденную донорную зону ионов Tb^{3+} . При этом ширина BG равна 2.55 eV и переходы зарядов через нее по природе прямые. После отжига образцов при 1200°C BG представлена двумя областями прямых переходов зарядов при изменении энергии их возбуждения. При низких энергиях возбуждения наблюдается прямой переход: вырожденная акцепторная зона — вырожденная донорная зона с $E_g = 2.56 \text{ eV}$. При высоких энергиях возбуждения снимается вырождение акцепторной зоны за счет перекомпенсации зарядов и наблюдается прямой переход: валентная зона — вырожденная донорная зона с $E_g = 3.4 \text{ eV}$.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проекты: № 121031700315-2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Xu, J. Yang, Z. Hou, C. Li, C. Zhang, S. Huang, J. Lin. Mater. Res. Bull. **44**, 1850 (2009).
- [2] M.A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement. J. Solid. State. Chem. **178**, 989 (2005).
- [3] X. Gao, C. Li, S. Li, H. Zhang, Z. Li, Y. Hong, J. Sun. J. Luminescence **190**, 457 (2017).
- [4] R. Hemam, L.R. Singh, S.D. Singh, R.N. Sharan. J. Luminescence **197**, 399 (2018).

- [5] R.S. Loitongbam, W.R. Singh, G. Phaomei, N.S. Singh. *J. Luminescence* **140**, 95 (2013).
- [6] M. Ou, B. Muteleta, M. Martini, R. Bazzi, S. Roux, G. Ledoux, O. Tillement, P. Perria. *J. Coll. Interf. Sci.* **333**, 684 (2009).
- [7] X. Zhu, Z. Zhou. *J. Luminescence* **188**, 589 (2017).
- [8] W.-C. Chien, Y.-Y. Yu, C.-C. Yang. *Mater. Des.* **31**, 1737 (2010).
- [9] A. de J.M. Ramírez, A.G. Murillo, F. de J.C. Romo, M.G. Hernández, D.J. Viguera, G. Chaderyon, D. Boyer. *Mater. Res. Bull.* **45**, 40 (2010).
- [10] В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, М.И. Рахманова. *ФТТ* **62**, 12, 2147 (2020).
- [11] M. Nazarov, Do Y. Noh. *J. Rare Earths* **28**, Spec. Issue, 1 (2010).
- [12] D. Li, W. Qin, S. Liu, W. Pei, Z. Wang, P. Zhang, L. Wang, L. Huang. *J. Alloys Comp.* **653**, 304 (2015).
- [13] F. Vratny. *J. Chem. Phys.* **34**, 1377 (1961).
- [14] A.F. Andreeva, V.A. Ogorodnik. *Phys. Status. Solidi. B* **117**, K57 (1983).
- [15] V.V. Bakovets, A.V. Sotnikov, A.Sh. Agazhanov, S.V. Stankus, E.V. Korotaev, D.P. Pishchur, A.I. Shkatulov. *J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 4773 (2018).
- [16] В.В. Баковец, Т.Д. Пивоварова, И.П. Долговесова, И.В. Корольков, О.В. Антонова, С.И. Кожемяченко. *ЖОХ* **88**, 5, 850 (2018).
- [17] D. Bloor, J.R. Dean. *J. Phys. C* **5**, 1237 (1972).
- [18] Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, M. Beny. *J. Solid State Chem.* **138**, 163 (1995).
- [19] В.В. Баковец, И.П. Долговесова, Т.Д. Пивоварова, Л.А. Шелудякова. *ФТТ* **63**, 12, 2162 (2021).
- [20] J. Ibanez, J.Á. Sans, V. Cuenca-Gotor, R. Oliva, Ó. Gomis, P. Rodríguez-Hernandez, A. Munoz, U. Rodríguez-Mendoza, M. Velazquez, P. Veber, C. Popescu, F.J. Manjon. *Inorg. Chem.* **59**, 9648 (2020).
- [21] H. Guo, X. Yang, T. Xiao, W. Zhang, L. Lou, J. Mugnier. *Appl. Surf. Sci.* **230**, 215 (2004).
- [22] M.W. Urban, B.C. Cornilsen. *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 5, 475 (1987).
- [23] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanco. *Phys. State Solids* **15**, 627 (1966).
- [24] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников. Энергоатомиздат, М.* (1985). 392 с.
- [25] P. Kubelka, F. Munk. *Z. Techn. Phys.* **12**, 593 (1931).
- [26] N.W. Gray, M.C. Prestgard, A. Tiwaria. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 2229033 (2014).
- [27] W.V. White. *Appl. Spectr.* **21**, 3, 167 (1967).
- [28] А.Ф. Андреева, И.Я. Гильман. *ЖПС* **28**, 5б, 895 (1978).
- [29] Е.С. Трофимова, В.А. Пустоваров, А.Ф. Зацепин. *ФТТ* **61**, 5, 872 (2019).
- [30] П.П. Федоров, М.В. Назаркин, Р.М. Заклюкин. *Кристаллография* **47**, 316 (2002).
- [31] C.L. Luyer, A. Garcia Murillo, E. Bernstein, J. Mugnier. *J. Raman Spectr.* **34**, 234 (2003).
- [32] 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. *ФТТ* **64**, 11, 1834 (2022).

Редактор К.В. Емцев