

09,04

Спектральные характеристики и перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2015 г.)

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, морфологии и спектральных характеристик соединений $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. Показано, что в спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ доминирует широкая полоса, совпадающая с полосой возбуждения ионов Ce^{3+} , что однозначно свидетельствует о переносе энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . Спектральное положение этой полосы зависит от структурного состояния образца: ее максимумы в структурах кальцита и ватерита находятся при ~ 339 и ~ 367 nm соответственно. Изменение соотношения между фазами кальцита и ватерита в образце позволяет направленно изменять спектр возбуждения свечения ионов Tb^{3+} , что важно для оптимизации спектральных характеристик $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при его использовании в светодиодных источниках света. Проведена оценка максимального расстояния между ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} , при котором осуществляется перенос энергии электронного возбуждения. Показано, что высокая интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в исследуемых соединениях обусловлена высокой эффективностью переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к ионам Tb^{3+} в результате диполь-дипольного взаимодействия.

1. Введение

На протяжении многих лет ведется поиск способов направленного изменения спектральных характеристик оптически активных материалов. Это становится особенно актуальным в связи с широким использованием светодиодов в качестве источников „белого“ света. В работах [1–6] показано, что спектральными характеристиками ряда люминофоров (молибдатов европия и гадолиния, боратов лютеция, алюмобората европия) можно управлять, изменяя их структурное состояние. При этом существенную трансформацию претерпевают спектры люминесценции этих соединений. Изменение структуры материалов приводит и к значительному перераспределению интенсивностей полос в спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) ряда материалов. Например, если в СВЛ основных полос свечения ватеритной модификации соединения $\text{LuVO}_3:\text{Eu}$ интенсивности полосы с переносом заряда (ППЗ) ($\lambda_{\text{max}} \sim 250$ nm) и резонансной полосы возбуждения Eu^{3+} -центров ($\lambda_{\text{max}} \sim 394$ nm, электронный переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) сравнимы, то для кальцитной модификации $\text{LuVO}_3:\text{Eu}$ интенсивность ППЗ более чем на порядок превышает интенсивность полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 394$ nm [7]. При этом спектральные положения полос в спектрах возбуждения люминесценции образцов изменяются незначительно. В то же время для практического применения люминофоров в качестве материалов для светодиодных источников „белого“ света в ряде случаев возникает необходимость изменения спектральных характеристик возбуждения свечения люминофоров, например, сдвиг спектров возбуждения в область длин волн 355–390 nm — спектральную об-

ласть излучения широко используемых светодиодов на основе GaN.

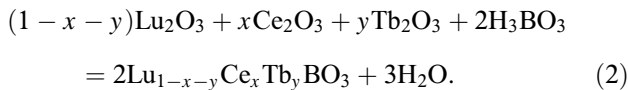
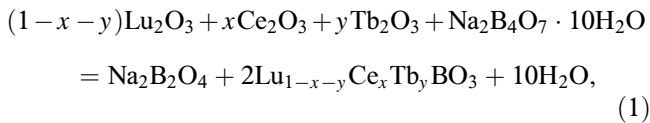
Значительные изменения спектров возбуждения люминесценции могут быть достигнуты при реализации процесса переноса энергии электронного возбуждения от одного центра к другому. При этом интенсивность люминесценции различных редкоземельных ионов может усиливаться [8,9]. Этот процесс исследовался для целого ряда соединений. Например, в образцах $\text{LaPO}_4:(\text{Ce}, \text{Tb})$ интенсивность свечения Tb^{3+} увеличивается в результате переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} [9]. Эффективный перенос энергии между ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} наблюдается в молибдатах [10] и вольфраматах [11] редкоземельных ионов, в образцах $\text{Tb}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{SrTiO}_3:(\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$ [12,13]. Перенос энергии от Gd^{3+} к Eu^{3+} фиксируется в системе $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ [14].

В настоящей работе исследуется перенос энергии электронного возбуждения между ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} в решетке ортобората LuVO_3 . Показано, что, изменяя структурное состояние соединения $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, можно направленным образом влиять на положение максимума возбуждения свечения иона Tb^{3+} . Проведены количественные оценки характеристик процесса передачи электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} .

2. Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе поликристаллические образцы бората лютеция состава $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ ($0 < x < 0.05$, $0 < y < 0.2$) были синтезированы по реакциям взаимодействия оксидов редкоземельных элементов с расплавом тетрабората

натрия (при $T = 970^\circ C$) или борного ангидрида (при $T = 800^\circ C$)



В качестве исходных борсодержащих реагентов использовались бура или борная кислота, которые брались с избытком от стехиометрических количеств, равным 10 и 100% для реакций (1) и (2) соответственно. Предварительно исходные компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке с добавлением воды. После высушивания водных суспензий полученный порошок отжигался при температуре $500^\circ C$ в течение часа для удаления воды. Далее порошки вновь перетирались и подвергались высокотемпературному отжигу в течение 4 ч. Для выделения поликристаллов ортобората лютетия полученные продукты обрабатывались соляной кислотой с концентрацией 6 wt.% в течение часа, затем фильтровались и высушивались при $120^\circ C$.

Фазовый состав синтезированных образцов определялся по дифрактограммам, полученным с использованием рентгеновского дифрактометра D500 (Siemens) с выходным графитовым монохроматором (излучение $CuK\alpha$).

Инфракрасные спектры поглощения измерялись на Фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне $400-5000\text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Процедура приготовления образцов состояла в следующем: поликристаллические порошки боратов предварительно растирались в агатовой ступке и наносились тонким слоем на шлифованную поверхность кристаллической подложки KBr.

Морфология образцов изучалась с использованием рентгеновского микроанализатора Supra 50VP с приставкой для EDS INCA (Oxford).

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции изучались на установке, состоящей из источника света — лампы ДКСШ-150, двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон $200-1000\text{ nm}$, дисперсия 1.3 nm/mm). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности $200-800\text{ nm}$) и усилительной системой.

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

3. Рентгеноструктурные исследования

Как известно, ортоборат лютетия $LuVO_3$ имеет две устойчивые структурные модификации: ватерит и кальцит [15–17]. Структуру кальцита имеют образцы бората

лютеция, полученные при $\sim 970^\circ C$, а при $T \sim 800^\circ C$ борат лютетия кристаллизуется в структуре ватерита. Как показано в работах [7,18], структурное состояние твердых растворов, состоящих из двух ортоборатов — $LuVO_3$, имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и $REVO_3$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy$ и Y), имеющих одну структурную модификацию (ватерит), определяется мольным соотношением этих ортоборатов в твердом растворе. При концентрациях RE , меньших 10–15 at.%, полученные при $970^\circ C$ образцы $Lu_{1-x}RE_xVO_3$ имеют структуру кальцита. При концентрациях редкоземельных ионов, замещающих лутетий, больших 15–20 at.%, соединения $Lu_{1-x}RE_xVO_3$, полученные при $970^\circ C$ (температуре существования кальцитной фазы бората $LuVO_3$), имеют структуру ватерита [7,18].

В настоящей работе проводятся исследования синтезированных при разных температурах образцов состава $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$. Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы бората лютетия, полученные при $970^\circ C$, содержащие 0.5 at.% Ce, 5 at.% Tb и одновре-

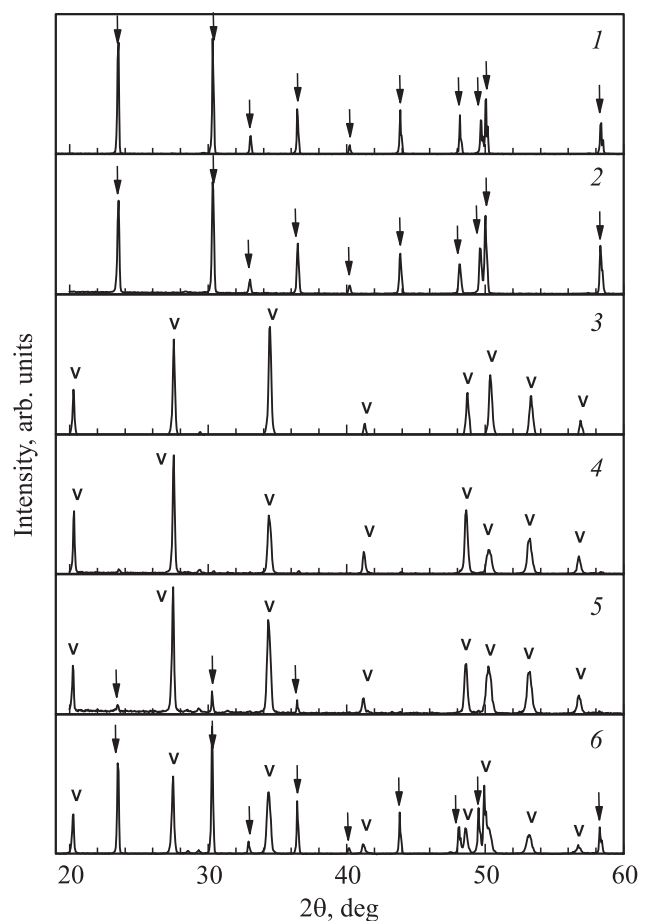


Рис. 1. Дифрактограммы соединений $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$. 1, 3 — $x = 0.005, y = 0$; 2, 4 — $x = 0.005, y = 0.05$; 5 — $x = 0, y = 0.15$; 6 — $x = 0.005, y = 0.15$. 1, 2, 5, 6 — образцы синтезированы при $970^\circ C$; 3, 4 — при $800^\circ C$. Стрелками отмечен кальцит $LuVO_3$, V — ватерит $LuVO_3$.

менно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, имеют структуру кальцита. Образцы с таким же содержанием церия и тербия, полученные при 800°C, имеют структуру ватерита. В качестве примера на рис. 1 (кривые 1–4) приведены дифрактограммы некоторых из этих образцов.

Синтезированные при 970°C образцы $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ содержат ~92 vol.% ватерита и ~8 vol.% кальцита (рис. 1, кривая 5). Интересно отметить сильное влияние на структурное состояние этого образца Ce. Введение в соединение $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ даже незначительного количества церия (0.5 at.%) приводит к существенному увеличению доли кальцитной модификации, которая, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составляет в образцах $\text{Lu}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ ~30 vol.% (рис. 1, кривая б). В то же время легирование церием в количестве 0.5 at.% образцов бората лютеция, содержащих 20 at.% Tb, не изменяет его структурного состояния. Полученные при 970°C образцы $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$ являются однофазными и имеют структуру ватерита.

4. ИК-спектры

Как известно, структура кальцита в боратах редкоземельных элементов характеризуется тригональным, а структура ватерита — тетраэдрическим окружением бора атомами кислорода. Это проявляется в ИК-спект-

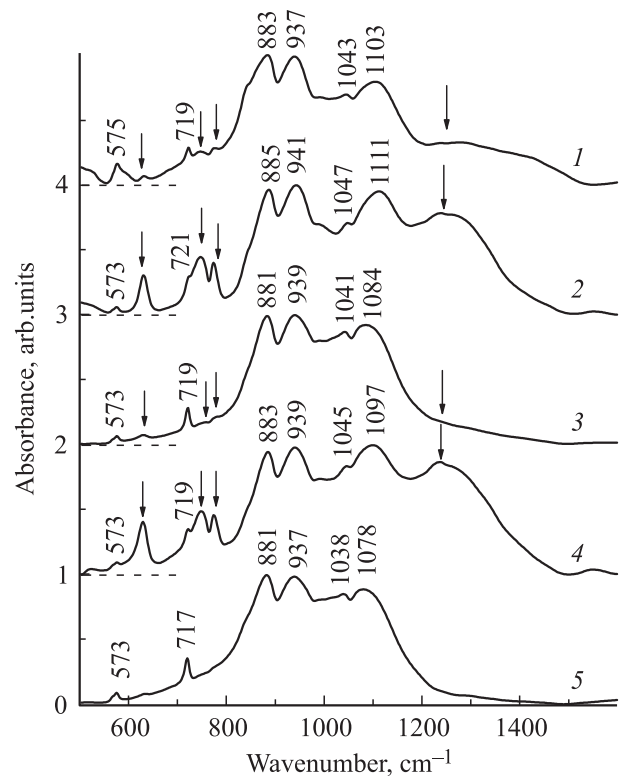


Рис. 3. ИК-спектры поглощения $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0.05$, синтез при 850°C; 2 — тот же образец после отжига при 970°C; 3 — $x = 0$, $y = 0.15$; 4 — $x = 0.005$, $y = 0.15$; 5 — $x = 0.005$, $y = 0.20$. Спектры 3–5 соответствуют образцам, синтезированным при 970°C. Стрелками отмечены полосы, отвечающие фазе кальцита.

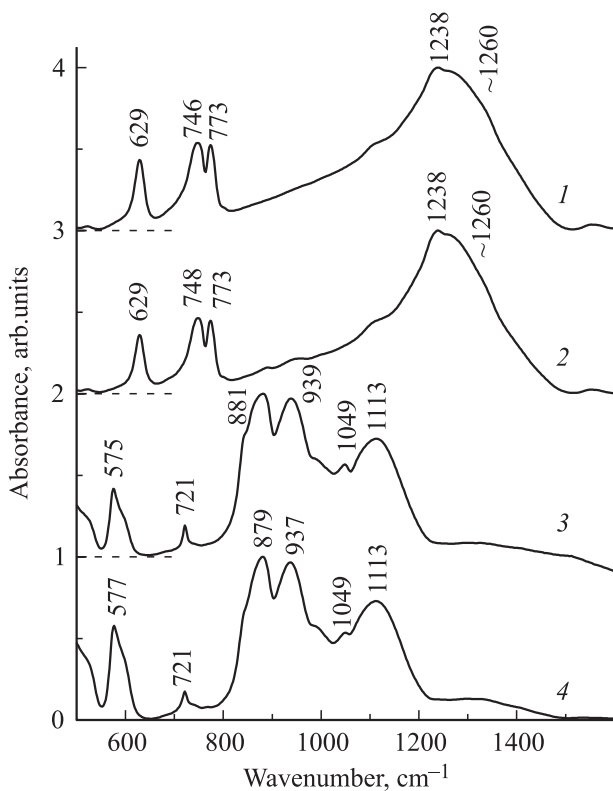


Рис. 2. ИК-спектры поглощения $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. 1, 3 — $x = 0.005$, $y = 0$; 2, 4 — $x = 0.005$, $y = 0.05$. 1, 2 — образцы синтезированы при 970°C, 3, 4 — при 800°C.

рах колебаний В–О-связей и позволяет использовать метод ИК-спектроскопии для получения информации о структуре исследуемых образцов. Ранее [18] были исследованы ИК спектры поглощения в области частот колебаний В–О связей соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Y ; $x = 0.001–0.3$), полученных при $T = 970^\circ\text{C}$. Был обнаружен переход от кристаллической фазы кальцита к фазе ватерита с ростом концентрации RE. Спектры кальцита характеризуются интенсивной полосой поглощения вблизи 1300 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи В–О. Для фазы ватерита эти колебания смещены в область более низких частот ($800–1200\text{ cm}^{-1}$).

Измерялись спектры поглощения образцов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ тех же составов, полученных при тех же условиях, которые были указаны в разделе 3. На рис. 2 (спектры 1, 2) приведены спектры поглощения образцов $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, полученных при $T = 970^\circ\text{C}$. Эти спектры идентичны и совпадают со спектром образца $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ [18] кальцитной модификации. Спектры содержат интенсивную полосу поглощения валентных колебаний связей В–О ~ 1300 cm^{-1} и полосы деформационных колебаний 629 и ~ 750 cm^{-1} . Спектры поглощения

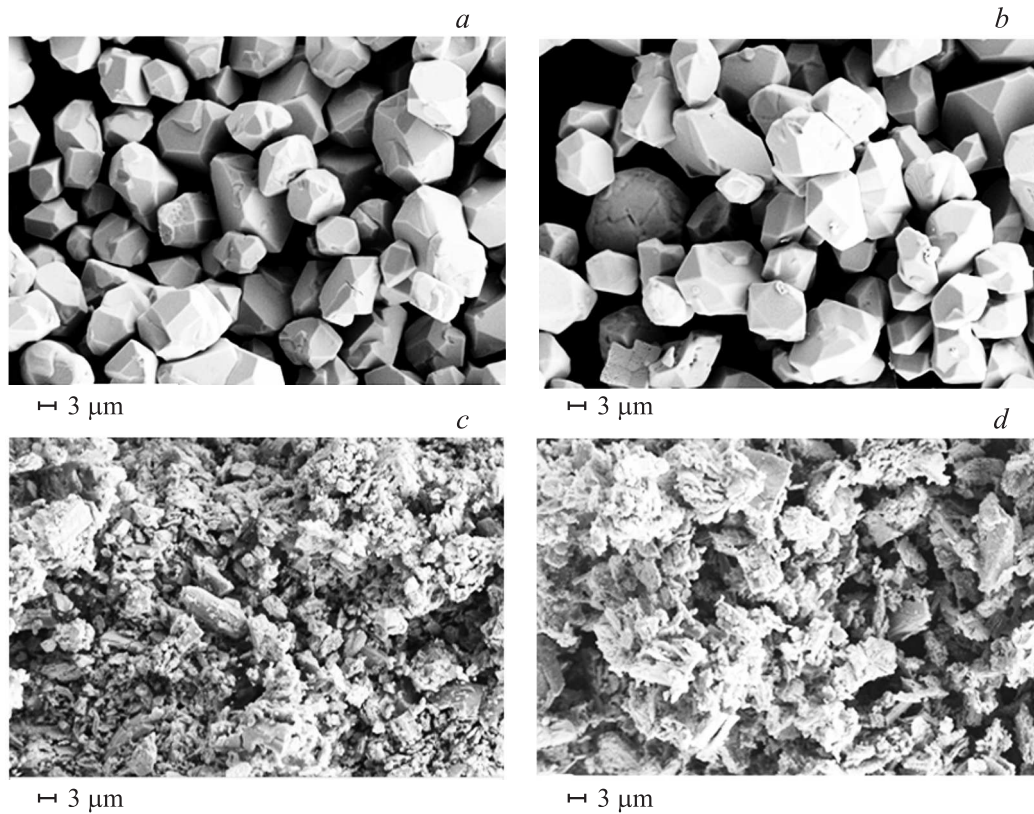


Рис. 4. Морфология соединений $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$. a, c — $x = 0.005$, $y = 0$; b, d — $x = 0.005$, $y = 0.05$. a, b — образцы синтезированы при $970^\circ C$, c, d — при $800^\circ C$.

образцов тех же составов, но синтезированных при $T = 800^\circ C$, содержат интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей В–О в области энергий $800–1200\text{ cm}^{-1}$, что является характерным для структуры ватерита (рис. 2, спектры 3, 4). Эти спектры подобны спектрам поглощения ватеритной модификации образцов $LuVO_3$ [19–21] и $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$ [21].

Образец $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, полученный при $T = 850^\circ C$, согласно данным рентгенофазового анализа, является двухфазным и содержит 10–15 vol.% фазы кальцита. Двухфазность этого образца проявляется и в ИК-спектрах: кроме линий поглощения фазы ватерита наблюдаются линии поглощения фазы кальцита (рис. 3, спектр 1). Относительная интенсивность линий кальцита заметно возрастает при дальнейшем отжиге этого образца при $T = 970^\circ C$ (рис. 3, спектр 2), что свидетельствует об увеличении доли фазы кальцита.

ИК-спектры образцов $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$ и $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$, полученных при $T = 970^\circ C$, показывают, что добавление 0.5 at.% церия приводит к значительному увеличению фазы кальцита (до 30–35 vol.%) по сравнению с ее исходным содержанием ($\sim 8\text{ vol.}\%$) в образце $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$ (рис. 3, спектры 3, 4). Это согласуется с данными рентгенофазового анализа этих образцов (рис. 1, кривая б).

Добавление небольшого количества церия в однофазный образец с большим содержанием Tb состава

$Lu_{0.80}Tb_{0.20}VO_3$, имеющего структуру ватерита, не приводит к появлению фазы кальцита (рис. 3, спектр 5). Это также подтверждается данными рентгенофазового анализа этих образцов.

Таким образом, проведенные исследования ИК-спектров поглощения показали, что увеличение количества фазы кальцита в двухфазных образцах составов $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ (полученного при $850^\circ C$) и $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$ (полученного при $970^\circ C$) можно изменять разными способами. Для состава $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ это достигается повышением температуры отжига, а для состава $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$ — легированием Ce^{3+} .

5. Морфология образцов

Полученные при $970^\circ C$ образцы $Lu_{0.995}Ce_{0.005}VO_3$, $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$ и $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, как было нами установлено, имеют структуру кальцита. Микроструктуры этих соединений характеризуются хорошей огранкой. Их средний размер $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$. В качестве примера морфология двух из этих образцов представлена на рис. 4, a, b . Совершенно иную морфологию имеют образцы такого же состава со структурой ватерита, полученные при $800^\circ C$ (рис. 4, c, d). Следует отметить, что аналогичная форма полученных при $800^\circ C$ образцов

ватеритной модификации LuVO_3 наблюдалась в работах [21,22].

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

6.1. Кальцитная модификация. На рис. 5 представлены спектры люминесценции (СЛ) полученных при 970°C образцов бората лютетия, содержащих 0.5 at.% Ce (спектр 1), 5 at.% Tb (спектр 2) и одновременно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb (спектр 3). Эти образцы, согласно представленным выше данным рентгенофазового анализа и исследований ИК-спектров поглощения, имеют структуру кальцита. В СЛ бората лютетия, легированного 0.5 at.% Ce, наблюдаются две широкие полосы с максимумами при $\lambda_1 \sim 370$ nm и $\lambda_2 \sim 407$ nm, обусловленные переходами $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ и $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$ в Ce^{3+} -центрах, находящихся в кальцитной модификации бората лютетия [23–26]. Наибольшую интенсивность в спектре люминесценции $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ имеют полосы с $\lambda_{\text{max}} = 541.8$ и 549.5 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), амплитуды которых сравнимы (рис. 5, спектр 2). Такой спектр характерен для имеющих структуру кальцита образцов бората лютетия, легированного Tb [18,21,27].

В СЛ $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ (рис. 5, спектр 3) наблюдаются широкие полосы ~ 370 и ~ 407 nm, характерные для свечения ионов Ce^{3+} , находящихся в кальцитной структуре LuVO_3 , а также ряд узких полос, соответствующих электронным переходам $f-f$ в ионе Tb^{3+} , характерных для модификации кальцита (рис. 5, спектры 1, 2). В спектре люминесценции Tb^{3+} наиболее интенсивными являются две полосы с $\lambda_{\text{max}} = 541.8$ и 549.5 nm. Также наблюдаются более слабые полосы с $\lambda_{\text{max}} = 488$ и 497 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$).

Следует отметить, что отжиг образца $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ при исследованных нами более высоких температурах (до 1200°C) не изменяет его спектральные характеристики.

СВЛ образцов кальцитной модификации бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Ce, 5 at.% Tb и одновременно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, представлены на рис. 6 (спектры 1–4).

Спектр возбуждения люминесценции основных полос свечения ионов Ce^{3+} в образце бората лютетия, легированного 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, содержит широкую полосу с $\lambda_{\text{max}} \sim 339$ nm и плечо при ~ 307 nm (рис. 6, спектр 3). Он полностью совпадает с СВЛ бората лютетия, легированного только 0.5 at.% Ce, имеющего структуру кальцита (рис. 6, спектр 1). В то же время интенсивность свечения ионов Ce^{3+} при возбуждении светом, соответствующим максимуму полосы возбуждения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 339$ nm), в образцах бората лютетия, легированных только 0.5 at.% Ce ($J_{\text{Ce}} = 1410$ arb. units), намного превосходит интенсивность свечения церия в

борате лютетия, легированном одновременно 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb ($J_{\text{Ce}} = 308$ arb. units) (рис. 6, спектры 1, 3). В спектре возбуждения основных полос свечения ионов Tb^{3+} в соединении $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ доминирует широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 339$ nm (рис. 6, спектр 4). Наблюдаются также четыре коротковолновые полосы при $\lambda = 220\text{--}290$ nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) и узкая резонансная полоса 378 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ [18,23,24]), положения которых совпадают с положениями полос в СВЛ кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ (рис. 6, спектр 2).

На основании сравнения приведенных данных можно сделать вывод о том, что спектр возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 541,8$ nm) в соединении $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ содержит полосы, наблюдающиеся в СВЛ ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ соответственно (рис. 6, спектры 1, 2, 4). Таким образом, при возбуждении бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Ce

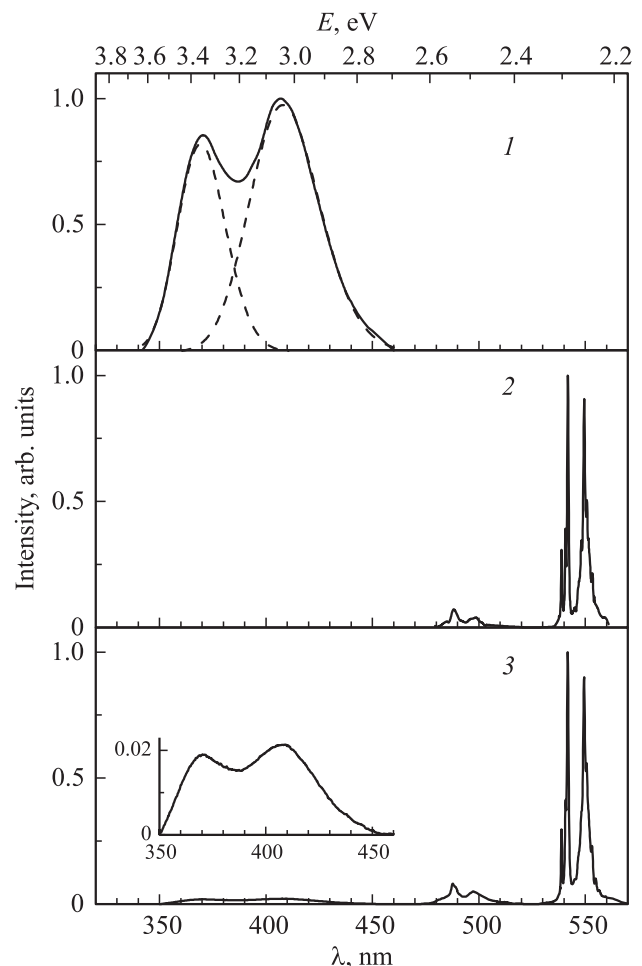


Рис. 5. Спектры люминесценции кальцитной модификации $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0$, возбуждение светом с $\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm; 2 — $x = 0$, $y = 0.05$, $\lambda_{\text{ex}} = 274$ nm; 3 — $x = 0.005$, $y = 0.05$, $\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm. На вставке приведен спектр люминесценции в диапазоне длин волн 350–450 nm в увеличенном по оси ординат масштабе.

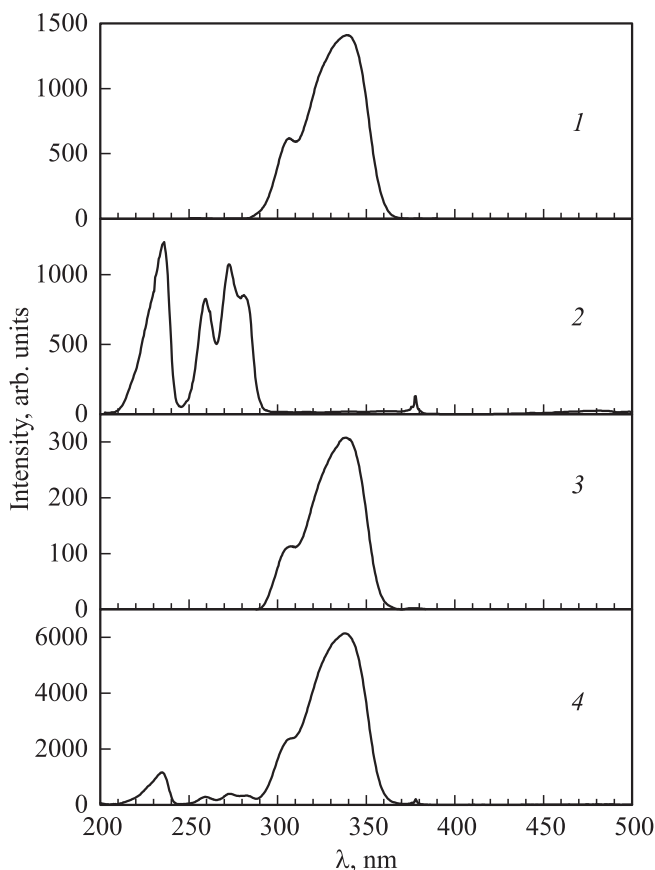


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции кальцитной модификации $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0$, максимум свечения $\lambda_{max} = 407$ nm; 2 — $x = 0$, $y = 0.05$, $\lambda_{max} = 541.8$ nm; 3 — $x = 0.005$, $y = 0.05$, $\lambda_{max} = 407$ nm; 4 — $x = 0.005$, $y = 0.05$, $\lambda_{max} = 541.8$ nm.

и 5 at.% Tb, в полосе возбуждения свечения ионов Ce^{3+} ($\lambda_{max} = 339$ nm) наблюдается свечение ионов Tb^{3+} . Отметим, что в кальцитной модификации бората лутеция, легированного тербием, в спектральной области 300–370 nm отсутствуют полосы возбуждения ионов Tb^{3+} (рис. 6, спектр 2). Приведенные экспериментальные факты однозначно свидетельствуют о передаче энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . В то же время свечение Ce^{3+} не возбуждается ни в одной из полос возбуждения ионов Tb^{3+} (рис. 6, спектр 3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что передача энергии от Tb^{3+} к Ce^{3+} отсутствует.

В борате лутеция, легированном 5 at.% Tb, наибольшая интенсивность свечения ионов Tb^{3+} наблюдается при возбуждении образца в коротковолновой области спектра при $\lambda \sim 236$ nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) (рис. 6, спектр 2). При резонансном возбуждении ($\lambda_{max} = 378$ nm, $7F_6 \rightarrow 5D_3$) интенсивность свечения ионов Tb^{3+} ($J_r \sim 150$ arb. units) на порядок меньше, чем при возбуждении в коротковолновой области спектра (рис. 6, спектр 2). В борате лутеция, легированном 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, интенсивность поло-

сы ~ 236 nm в ~ 1.1 раза, а полос ~ 260 , 274 и 282 nm в ~ 2.6 – 2.9 раза меньше, чем в образце $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$, в то время как при резонансном возбуждении интенсивности свечения ионов Tb^{3+} ($J_r \sim 180$ arb. units) сравнимы (рис. 6, спектр 4). Максимальная интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в образцах $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, наблюдающаяся при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 339$ nm ($J_{max} = 6150$ arb. units), значительно превосходит интенсивности всех остальных полос в спектрах возбуждения люминесценции бората лутеция, легированного как по отдельности Ce или Tb, так и одновременно этими лигандами (рис. 6, спектры 1–4). Таким образом, при легировании бората лутеция, содержащего 5 at.% Tb, церием в количестве 0.5 at.% интенсивность свечения Tb^{3+} при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 339$ nm увеличивается в ~ 5 и ~ 40 раз по сравнению с интенсивностью свечения

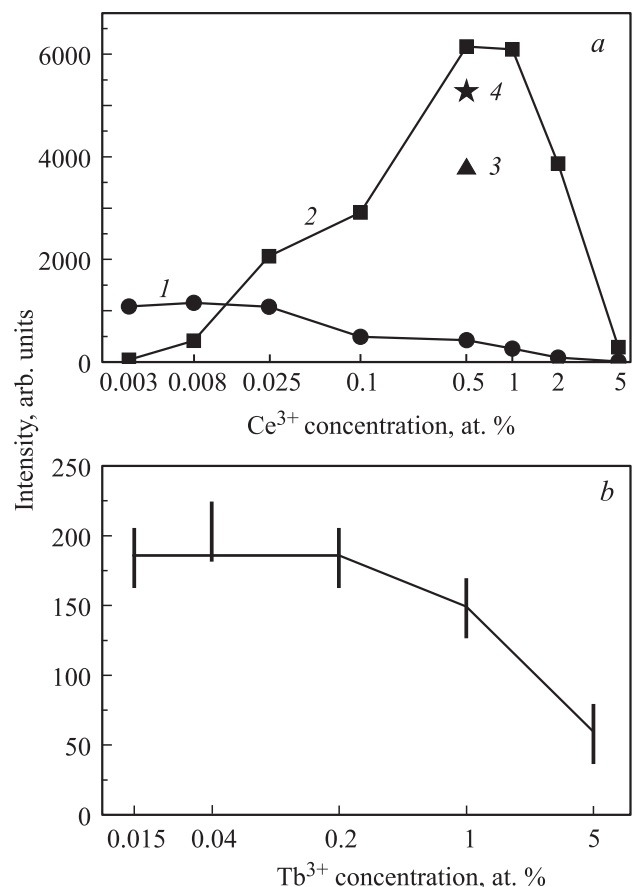


Рис. 7. Зависимости интенсивностей свечения одного из ионов RE^{3+} (Ce^{3+}, Tb^{3+}) от концентрации другого иона (в логарифмическом масштабе) в кальцитной модификации $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$. a — изменение интенсивности свечения Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 541.8$ nm) в образце $Lu_{0.95-x}Ce_xTb_{0.05}VO_3$ в зависимости от концентрации Ce при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 274$ (1) и 339 nm (2). 3 и 4 — интенсивности полосы 541.8 nm в соединении $Lu_{0.995-y}Ce_{0.005}Tb_yVO_3$ при $y = 0.025$ и 0.075 соответственно при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 339$ nm. b — изменение интенсивности свечения Ce^{3+} ($\lambda_{max} = 407$ nm) в соединении $Lu_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$ в зависимости от концентрации Tb при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 339$ nm.

нелегированного церием образца при его возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 236$ и 378 nm соответственно. Эффект увеличения интенсивности свечения является результатом переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} .

Следует обсудить возможную причину уменьшения интенсивностей J_s коротковолновых полос ~ 260 , 274 и 282 nm в спектре возбуждения свечения ионов Tb^{3+} при легировании бората лютетия, содержащего 5 at.% Tb^{3+} , ионами церия (рис. 6, спектры 2, 4). Увеличение концентрации церия приводит к уменьшению интенсивностей коротковолновых полос J_s . В качестве примера на рис. 7, а (кривая 1) приведена зависимость интенсивности одной из коротковолновых полос (274 nm) от концентрации Се. Интенсивность этой полосы уменьшается на порядок при концентрации Се 2 at.%. Уменьшение интенсивности коротковолновых полос с увеличением концентрации церия можно объяснить возникновением поглощения в области коротких волн, обусловленного введением в $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ ионов Ce^{3+} . К сожалению, спектр поглощения микрокристаллического образца $\text{Lu}_{0.95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ исследовать весьма затруднительно, так как он не прозрачен.

О появлении поглощения, связанного с введением церия в борат лютетия, свидетельствует обнаруженное в работе [26] уменьшение интенсивности собственного свечения чистого LuVO_3 (широкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 296$ nm) при увеличении содержания Се от 0.1 до 1.0 mol.%. При концентрациях церия, больших 1.0 mol.%, полоса собственного свечения LuVO_3 практически полностью исчезает.

Таким образом, при возбуждении образцов $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, имеющих структуру кальцита, в полосе возбуждения свечения ионов Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm) наблюдается свечение ионов Tb^{3+} . Это однозначно свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} .

6.2. Ватеритная модификация. СЛ полученных при 800°C образцов бората лютетия, легированных 0.5 at.% Се, 5 at.% Тб и одновременно 0.5 at.% Се и 5 at.% Тб и имеющих, согласно приведенным выше данным рентгенофазового анализа и исследований ИК-спектров поглощения, структуру ватерита, представлены на рис. 8.

В СЛ бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Се и 5 at.% Тб, наблюдаются две широкие полосы с максимумами при ~ 394 и ~ 424 nm и ряд узких полос (рис. 8, спектр 3). Полосы ~ 394 и ~ 424 nm присутствуют также в образцах $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ (рис. 8, спектр 1) и обусловлены переходами $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(2F_{5/2})$ и $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(2F_{7/2})$ в ионах Ce^{3+} . Аналогичные полосы наблюдались в спектрах ватеритной модификации бората лютетия, легированного церием [23,24]. Узкие полосы в спектре люминесценции $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ совпадают с полосами свечения $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ (рис. 8, спектр 2) и соответствуют свечению ионов Tb^{3+} . Наибольшую интенсивность имеет

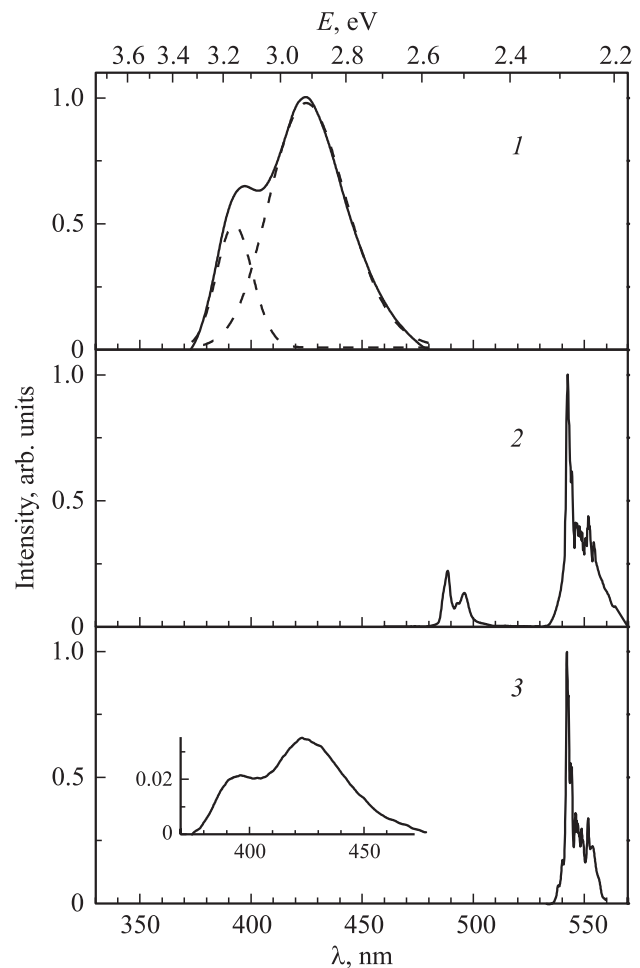


Рис. 8. Спектры люминесценции ватеритной модификации $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0$, $\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm; 2 — $x = 0$, $y = 0.05$, $\lambda_{\text{ex}} = 286$ nm; 3 — $x = 0.005$, $y = 0.05$, $\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm. На вставке приведен спектр люминесценции в диапазоне длин волн 370–480 nm в увеличенном по оси ординат масштабе.

полоса с $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), что характерно для ватеритной модификации бората лютетия, легированного Tb^{3+} [18,21,27].

В СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения бората лютетия, легированного 0.5 at.% Се и 5 at.% Тб ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm), наблюдается ультрафиолетовая полоса ($\lambda_{\text{ex}} \sim 238$ nm) и значительно более интенсивная широкая полоса с максимумом при ~ 367 nm (рис. 9, спектр 4). Ультрафиолетовая полоса совпадает с наиболее интенсивной полосой в СВЛ ионов Tb^{3+} ватеритной модификации $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ (рис. 9, спектр 2). Полоса 367 nm совпадает с полосой, наблюдающейся в СВЛ основных полос свечения ионов Ce^{3+} в соединении $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ (рис. 9, спектр 3) и борате лютетия, легированном только 0.5 at.% Се (рис. 9, спектр 1). Следует отметить, что спектр возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm) в имеющих структуру ватерита образцах $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$

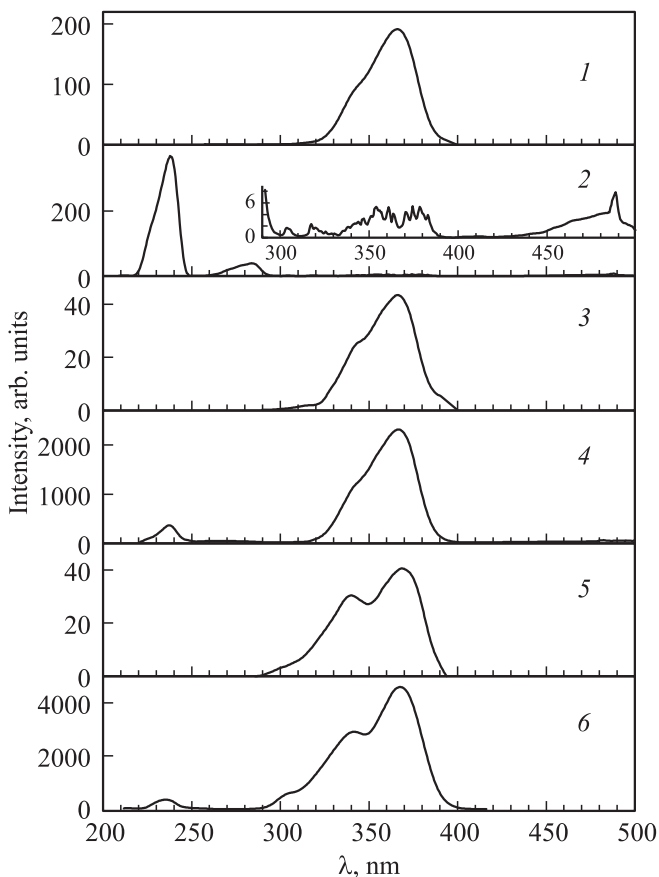


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции соединений $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0$, $\lambda_{max} = 424$ nm; 2 — $x = 0$, $y = 0.05$, $\lambda_{max} = 542.3$ nm (на вставке приведен спектр возбуждения люминесценции в диапазоне 290–500 nm в увеличенном по оси ординат масштабе); 3, 5 — $x = 0.005$, $y = 0.05$, $\lambda_{max} = 424$ nm; 4, 6 — $x = 0.005$, $y = 0.05$, $\lambda_{max} = 542.3$ nm; 1–4 — синтез при 800°C; 5, 6 — синтез при 850°C, отжиг при 970°C.

в области длин волн 320–390 nm содержит ряд узких резонансных полос (рис. 9, спектр 2). Однако их интенсивность ($J_r \sim 5$ arb.units) значительно меньше, чем интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в образцах $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ при возбуждении в полосе 367 nm, которая составляет ~ 2350 arb.units (рис. 9, спектр 4). Поэтому значительное увеличение свечения ионов Tb^{3+} в этих образцах при возбуждении в полосе 367 nm происходит, как и в кальцитной модификации этого соединения, в результате переноса электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . При этом, в отличие от модификации кальцита, максимум спектра возбуждения свечения ионов Tb^{3+} сдвигается в красную область спектра от 339 до 367 nm.

Если синтезированный при 850°C борат лутеция, легированный 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, содержащий ~ 90 vol.% ватерита и ~ 10 vol.% кальцита, отжечь при 970°C, то, как показали данные рентгенофазового анализа и исследования ИК-спектров поглощения,

процентное содержание кальцита заметно увеличивается (до ~ 30 vol.%) (рис. 3, кривая 2). В спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 542.3$ nm) этого образца наибольшую интенсивность имеет широкая полоса с двумя максимумами (~ 369 и ~ 340 nm) (рис. 9, спектр 6), которая совпадает с полосой СВЛ ионов Ce^{3+} в данных образцах (рис. 9, спектр 5). При этом максимальная интенсивность свечения ионов Tb^{3+} J_{Tb} в образцах $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, содержащих ~ 30 vol.% кальцитной фазы, почти в 2 раза выше ($J_{Tb} \sim 4640$ arb.units), чем в образцах, имеющих структуру ватерита ($J_{Tb} \sim 235$ arb.units). Таким образом, изменяя соотношение между количеством фаз кальцита и ватерита в соединении $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, можно в диапазоне длин волн 330–380 nm изменять спектр возбуждения и интенсивность зеленого свечения ($\lambda_{max} = 542.3$ nm) ионов Tb^{3+} .

В спектрах возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ватеритной модификации $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ и образцов, содержащих ~ 70 vol.% ватерита и ~ 30 vol.% кальцита, интенсивность коротковолновой полосы (~ 285 nm), наблюдающейся в СВЛ ватеритной модификации $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$, крайне мала (рис. 9, спектры 2, 4, 6). Это, как и в образцах кальцитной модификации $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, связано, скорее всего, с появлением поглощения, возникающего при введении в образец церия.

Таким образом, при возбуждении образцов $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$, имеющих структуру ватерита, в полосе возбуждения свечения ионов Ce^{3+} ($\lambda_{ex} = 367$ nm) наблюдается свечение ионов Tb^{3+} , что свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} .

6.3. Соединения $Lu_{0.995-y}Ce_{0.005}Tb_yVO_3$ ($y = 0.15, 0.2$). Как отмечалось в разделах 3 и 4, малые добавки церия оказывают значительное влияние на структуру соединения $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$ (рис. 1, кривая 6; рис. 3, спектр 4). Представляет интерес исследование влияния небольших концентраций церия на спектральные характеристики этого соединения. Спектр возбуждения люминесценции с $\lambda_{max} = 542.3$ nm, соответствующей свечению ионов Tb^{3+} в образцах $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$, содержит полосы, характерные как для кальцитной ($\sim 260, \sim 274, \sim 282$ и ~ 339 nm), так и для ватеритной ($\sim 240, \sim 367$ и 488 nm) модификации этого соединения (рис. 10, спектр 2). Наибольшую интенсивность имеют полосы 339 и 367 nm, совпадающие с полосами возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} в борате лутеция, содержащем 0.5 at.% Ce и 15 at.% Tb (рис. 10, спектр 1).

СЛ ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в образцах $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$ при возбуждении в полосах $\sim 260, \sim 274, \sim 282$ и ~ 339 nm, соответствующих кальцитной модификации, содержат полосы, характерные для структуры кальцита (рис. 11, спектр 2), такие же, как и на рис. 5 (спектр 3). При возбуждении в полосах ~ 240 и ~ 367 nm наблюдаются спектры люминесценции, соответствующие ватеритной структуре бората лутеция,

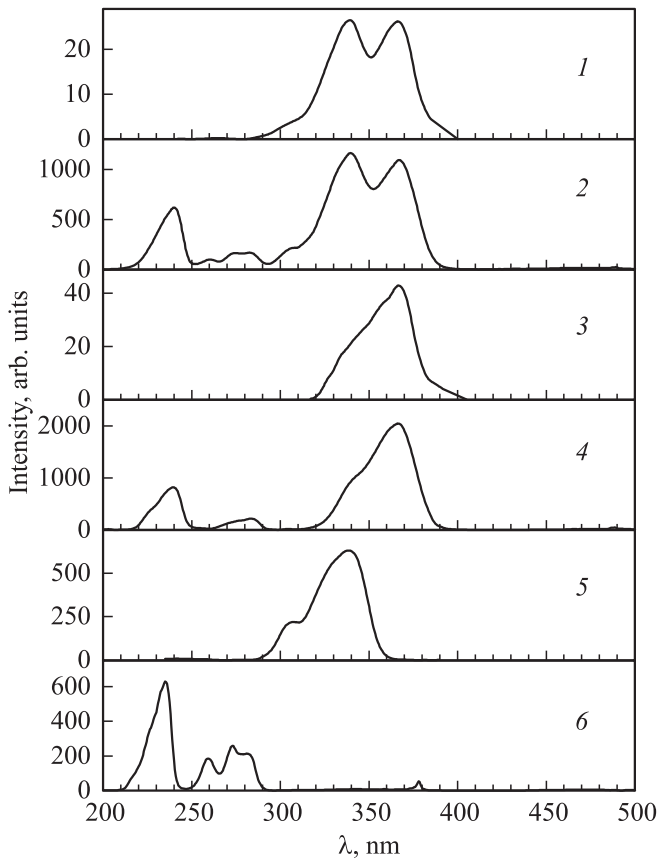


Рис. 10. Спектры возбуждения люминесценции соединений $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm; 2 — $x = 0.005$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm; 3 — $x = 0.005$, $y = 0.2$, $\lambda_{\text{max}} = 424$ nm; 4 — $x = 0.005$, $y = 0.2$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm; 5 — смесь равных количеств $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, $\lambda_{\text{max}} = 407$ nm; 6 — смесь равных количеств $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, $\lambda_{\text{max}} = 541.8$ nm. Синтез всех образцов проводился при 970°C .

легированного церием и тербием (рис. 11, спектр 1), подобные представленным на рис. 8 (спектр 3).

В спектре люминесценции полученного при 970°C бората лютетия, содержащего 0.5 at.% Ce и 20 at.% Tb, имеющего, как отмечалось, структуру ватерита (рис. 3, спектр 5), наблюдаются две широкие полосы с максимумами при ~ 396 и 424 nm, обусловленные свечением ионов Ce^{3+} , и ряд узких полос, соответствующих свечению ионов Tb^{3+} (рис. 11, спектр 3).

В СВЛ наиболее интенсивной полосы свечения бората лютетия, легированного 0.5 at.% Ce и 20 at.% Tb ($\lambda_{\text{max}} = 542.3$ nm), наибольшую интенсивность ($J_{\text{max}} \sim 2050$ arb. units) имеет широкая полоса с максимумом при ~ 367 nm, совпадающая с полосой возбуждения свечения ионов Ce^{3+} в этих образцах (рис. 10, спектры 3, 4). Положения полос в СЛ и СВЛ ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в полученных при 970°C образцах $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$ и в образцах, имеющих структуру ватерита $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, совпадают (рис. 8,

спектр 3; рис. 11, спектр 3; рис. 9, спектры 3, 4; рис. 10, спектры 3, 4).

Таким образом, как следует из рентгенофазовых, ИК- и спектроскопических исследований, добавление небольших количеств церия в однофазные соединения $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ ($0.1 > y > 0.2$) не изменяет структурного состояния образцов, в то время как добавление небольших количеств церия в двухфазный образец $\text{Lu}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ существенно увеличивает долю кальцитной фазы. Это дает дополнительную возможность для управления спектральными характеристиками образца путем направленного изменения его структуры.

Следует заметить, что интенсивности ультрафиолетовых полос ~ 240 и ~ 284 nm в соединении $\text{Lu}_{0.795}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$ составляют ~ 840 и ~ 240 arb. units соответственно (рис. 10, спектр 4), что значительно меньше, чем интенсивности этих полос в СВЛ образца $\text{Lu}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{VO}_3$, величины которых

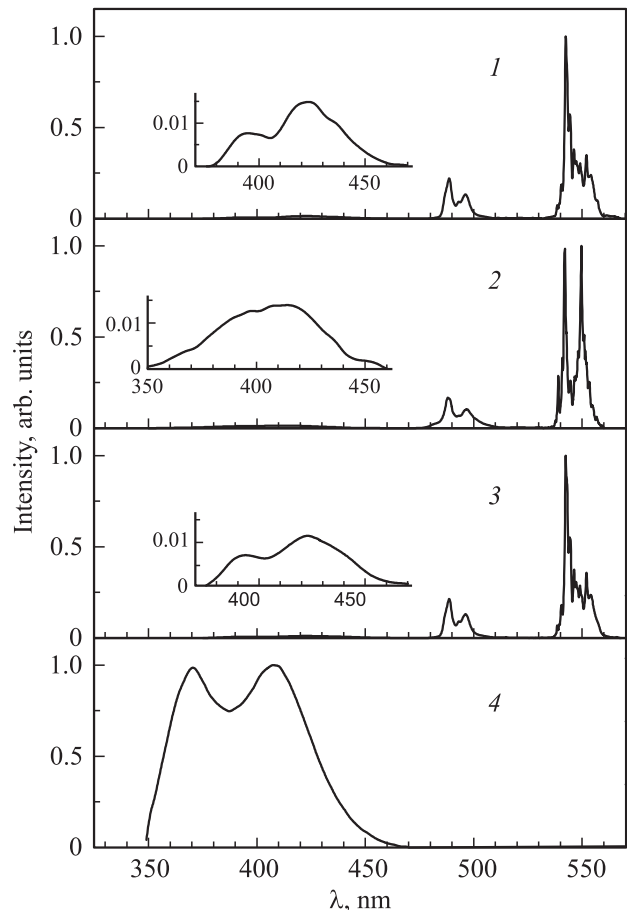


Рис. 11. Спектры люминесценции соединения $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$. 1 — $x = 0.005$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm; 2 — $x = 0.005$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm; 3 — $x = 0.005$, $y = 0.2$, $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm; 4 — смесь равных количеств $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm. На вставках приведены спектры люминесценции в диапазонах длин волн 370–470 nm (спектр 1 и 3) и 350–460 nm (спектр 2) в увеличенных по оси ординат масштабах.

равны ~ 1500 и ~ 2000 arb. units [18]. Уменьшение интенсивностей коротковолновых полос в СВЛ $Lu_{0.795}Ce_{0.005}Tb_{0.2}VO_3$ связано, скорее всего, как и в образцах бората лютеция, содержащих 0.5 at.% Ce и 5 at.% Tb, с появлением поглощения, возникающего при введении в образец церия.

7. Оценка эффективности переноса энергии электронного возбуждения между ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} в соединениях $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$

Выше было установлено, что в ортоборатах $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ осуществляется перенос энергии электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} . Важной характеристикой этого процесса является величина максимального „порогового“ расстояния R , при котором еще осуществляется процесс переноса возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} . Величину R можно определить следующим образом. Предположим, что доноры и акцепторы (в нашем случае Ce^{3+} и Tb^{3+} соответственно), концентрация которых мала, замещают ионы Lu^{3+} случайным образом независимо друг от друга. Это предположение правомерно, так как ионные радиусы Ce^{3+} и Tb^{3+} (1.081 и 0.956 Å) больше ионного радиуса Lu^{3+} (0.867 Å), поэтому ионы, создающие однотипные расталкивающие напряжения в микрокристалле, будут располагаться на максимально возможном удалении друг от друга.

Пусть среднее расстояние между донорами в образце $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ значительно больше чем $2R$. Будем проводить исследование интенсивности свечения донора (Ce^{3+} , $\lambda_{max} = 407$ nm) при возбуждении в максимуме полосы возбуждения донора ($\lambda_{ex} = 339$ nm) в зависимости от концентрации акцептора (Tb^{3+}). Очевидно, что при возбуждении ионов Ce^{3+} интенсивность его свечения в случае отсутствия передачи энергии ионам Tb^{3+} не будет зависеть от концентрации тербия. Интенсивность свечения донора начнет уменьшаться при осуществлении переноса электронного возбуждения. Среднее расстояние между ионами акцептора (Tb^{3+}), при котором начнет уменьшаться интенсивность свечения донора (Ce^{3+}), равно $2R$. Действительно, при концентрации донора, значительно меньшей концентрации акцептора, и при их независимом расположении между двумя акцепторами (Tb^{3+}) (в среднем) будет находиться один донор (Ce^{3+}). Интенсивность свечения Ce^{3+} в соединении $Lu_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$ при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 339$ nm в зависимости от концентрации Tb^{3+} приведена на рис. 7, b. При используемой нами концентрации Ce (0.025 at.%) среднее расстояние между ионами Ce^{3+} составляет ~ 80 Å. Как следует из рис. 7, b, интенсивность свечения Ce^{3+} начинает уменьшаться при концентрациях Tb, больших чем 0.2 at.%. На основании этого порогового значения концентрации Tb и с учетом

того, что параметры элементарной ячейки кальцитной модификации бората лютеция равны $a = 4.9153$ Å, $c = 16.212$ Å, а элементарная ячейка содержит шесть атомов Tb^{3+} [28], из простых расчетов следует, что „пороговое“ расстояние R , на котором осуществляется перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} в соединении $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$, равно ~ 19.5 Å.

В работе [29] это „пороговое“ расстояние R определялось из соотношения, предложенного Blasse,

$$R_c \sim 2(3V/4\pi XN)^{1/3},$$

где V — объем элементарной ячейки, N — число ионов акцептора в элементарной ячейке, X — общая концентрация донора и акцептора, при которой интенсивность свечения донора уменьшается в 2 раза при добавлении ионов акцептора. Для соединения $Ba_3Gd(PO_3)_4:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$ величина R_c оказалась равной 16.16 Å, что близко к значению R , определенному в настоящей работе.

Нами также была проведена оценка значения R_c по формуле Blasse для $LuVO_3:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$. Поскольку для кальцитной модификации $LuVO_3$ $V = 339.2$ Å, $N = 6$ [28,29], а X для $LuVO_3:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$, согласно данным рис. 7, b, равно 0.02585, величина $R_c = 16$ Å, что совпадает с оценкой R_c в соединении $Ba_3Gd(PO_3)_4:(Ce^{3+}, Tb^{3+})$ [29]. Следует отметить, что совпадение значений R_c („пороговых“ расстояний, на которых осуществляется перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+}) для разных соединений свидетельствует о том, что процесс переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} слабо зависит от матрицы, в которой находятся ионы церия и тербия.

Перенос энергии электронного возбуждения от одного оптически активного центра (донора) к другому центру свечения (акцептору) может осуществляться путем резонансного переноса энергии [12,13,26,27]. Донор, находящийся в возбужденном состоянии, в процессе девозбуждения передает свою энергию акцептору. Перенос энергии электронного возбуждения происходит не путем процесса эмиссии-адсорбции фотона, а в результате безызлучательного переноса энергии вследствие кулоновского диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором (ферстеровский механизм переноса энергии).

Для осуществления процесса переноса энергии необходимо выполнение двух условий: 1) спектр излучения донора (D) должен находиться в спектральном диапазоне поглощения акцептора (A); 2) расстояние между донором и акцептором должно быть не больше („порогового“) расстояния R . Следует заметить, что перенос энергии в результате диполь-дипольного взаимодействия в разных соединениях осуществляется при расстояниях между донором и акцептором в диапазоне 5–50 Å [9,30–34].

Эти условия выполняются для исследуемого нами соединения состава $Lu_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$ при $y > 0.002$. Действительно, в этом соединении спектры люминесценции ионов Ce^{3+} перекрываются со

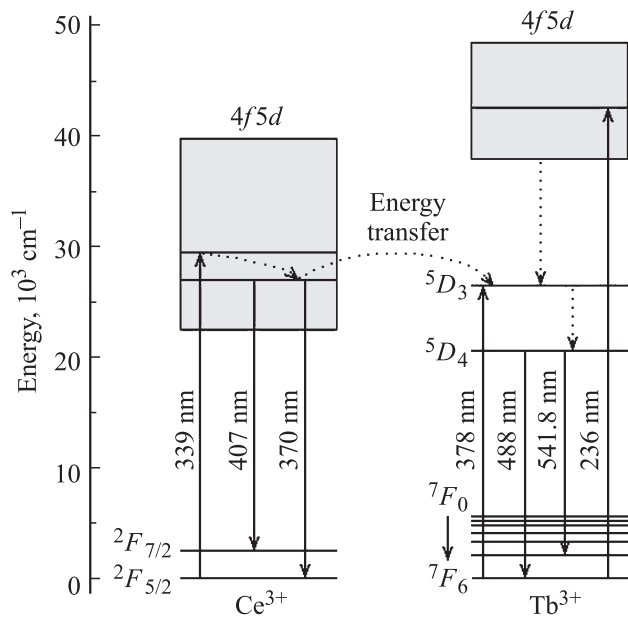


Рис. 12. Схемы электронных переходов для ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в соединении $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ и процесса переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} .

спектрами резонансного возбуждения ионов Tb^{3+} как в кальцитной ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$), так и в ватеритной ($\lambda_{\text{ex}} = 335\text{--}390 \text{ nm}$) модификации (рис. 5, спектр 1; рис. 6, спектр 2; рис. 8, спектр 1; рис. 9, спектр 2). При концентрации ионов Tb^{3+} , большей 0.2 at.%, среднее расстояние между донорами (Ce^{3+}) и акцепторами (Tb^{3+}) становится меньше („порогового“) расстояния R . Поэтому при возбуждении ионов церия светом с $\lambda_{\text{ex}} = 339$ и 367 nm (для кальцита и ватерита соответственно) вследствие диполь-дипольного взаимодействия осуществляется перенос энергии от церия к тербию. Схематически этот процесс для кальцитной модификации $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ представлен на рис. 12.

Как отмечалось, интенсивность свечения ионов тербия в соединениях $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ при возбуждении светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$), многократно (более чем в ~ 40 раз) превосходит интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при их резонансном возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$). Возможная причина столь значительного увеличения интенсивности свечения ионов тербия состоит в следующем. Как известно, электрические дипольные переходы между состояниями свободных ионов RE^{3+} , принадлежащих одной, в нашем случае $4f^n$ -конфигурации, запрещены по четности [35,36]. Под действием кристаллического поля этот запрет частично снимается, что открывает возможность осуществления переходов между состояниями $4f^n$ -электронной конфигурации. Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} J_{Tb} при возбуждении в коротковолновых полосах при $\lambda_{\text{ex}} = 220\text{--}290 \text{ nm}$, соответствующих разрешенному переходу $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$, более чем в 10 раз превосходит

интенсивность их свечения при резонансном возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$ (рис. 6, спектр 2). Поэтому при высокой эффективности переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} J_{Tb} при возбуждении образца в полосах, соответствующих разрешенным переходам в ионах Ce^{3+} $4f \rightarrow 5d$ ($\lambda_{\text{ex}} \sim 339$ и $\sim 367 \text{ nm}$ для кальцитной и ватеритной модификаций $\text{LuVO}_3:(\text{Ce}, \text{Tb})$ соответственно), может быть также значительно выше, чем при резонансном возбуждении ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$).

Об эффективности переноса энергии от донора к акцептору можно судить по уменьшению интенсивности свечения донора при добавлении в соединение акцептора.

Сравнивая интенсивности свечения донора (в нашем случае Ce^{3+}) при отсутствии и наличии акцептора (Tb^{3+}), можно определить эффективность процесса переноса энергии по формуле $\eta = (1 - J_{D+A}/J_D) \cdot 100\%$ (где J_D и J_{D+A} — интенсивности свечения Ce^{3+} в соединениях $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.945}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$) при возбуждении в максимуме свечения Ce^{3+} (~ 339 и $\sim 367 \text{ nm}$ для кальцитной и ватеритной модификаций соответственно).

Значения J_D и J_{D+A} равны соответственно 1410 и 308 arb. units для кальцитной (рис. 6, спектры 1, 3) и 192 и 43 arb. units для ватеритной (рис. 9, спектры 1, 3) модификаций этих соединений. Величины η для кальцита и ватерита равны ~ 78 и 77.6% соответственно, что свидетельствует о высокой эффективности процесса переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} в борате лютеция. Интересно отметить, что эффективность переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} в соединении $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_3)_4:(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ составляет 78.6% [29].

Как следует из рис. 7, а (кривая 2), максимальная интенсивность свечения Tb^{3+} в соединении $\text{Lu}_{0.95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ при возбуждении в полосе $\sim 339 \text{ nm}$ наблюдается при концентрации Ce 0.5 at.%. Интенсивности свечения Tb^{3+} при концентрациях Ce 0.5 at.% и Tb 2.5 и 7.5 at.% (точки 3 и 4) имеют меньшую интенсивность, чем при концентрации тербия 5 at.% (рис. 7, а). Таким образом, максимальная интенсивность свечения Tb^{3+} в соединении $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ при возбуждении в полосе $\sim 339 \text{ nm}$ наблюдается при $x = 0.005$ и $y = 0.05$.

Наряду с резонансным диполь-дипольным переносом энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} свечение Tb^{3+} можно возбудить светом, излучаемым при возбуждении Ce^{3+} . Для оценки эффективности осуществления такого процесса в исследуемых в настоящей работе соединениях $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ нами был проведен следующий эксперимент. Микрокристаллы кальцитной модификации $\text{Lu}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{VO}_3$ в равных количествах смешивались и перетирались в агатовой ступке до размера микрокристаллитов $\sim 3\text{--}5 \mu\text{m}$. СЛ полученного таким способом образца при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 339 \text{ nm}$) содержат только полосы, характерные для ионов Ce^{3+} (~ 370 и $\sim 408 \text{ nm}$) (рис. 11, спектр 4). Полосы свечения

ионов Tb^{3+} (541.8 и 549.5 nm), наблюдающиеся в СЛ образцов $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 339$ nm (рис. 5, спектр 3) в смеси порошков отсутствуют.

В спектрах возбуждения люминесценции основных полос свечения ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} смеси порошков наблюдаются спектры отдельных компонентов смеси (рис. 10, спектры 5, 6). Полоса 339 nm в спектре возбуждения свечения ионов Tb^{3+} (541,8 nm) смеси $Lu_{0.995}Ce_{0.005}VO_3$ и $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$ отсутствует полностью (рис. 10, спектр 6). Это свидетельствует о том, что свет (в диапазоне длин волн 350–425 nm), излучаемый при возбуждении Ce^{3+} , в пределах точности эксперимента не возбуждает свечения ионов Tb^{3+} . Поэтому и в соединении $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ свечение Tb^{3+} не возбуждается светом, излучаемым при возбуждении ионов Ce^{3+} , а является следствием переноса энергии электронного возбуждения в результате диполь-дипольного взаимодействия.

8. Заключение

В настоящей работе проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, морфологии и спектральных характеристик соединений $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ при $0 < x < 0.05$, $0 < y < 0.20$. Показано, что в спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в соединениях $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ доминирует широкая полоса, совпадающая с полосой возбуждения ионов Ce^{3+} . Таким образом, при возбуждении ионов Ce^{3+} в $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ наблюдается свечение ионов Tb^{3+} , что однозначно свидетельствует о переносе энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . Спектральное положение этой полосы зависит от структурного состояния образца: ее максимумы в структурах кальцита и ватерита находятся при ~ 339 и ~ 367 nm соответственно. Изменяя соотношение структур ватерита и кальцита в образце, можно направленно управлять спектром возбуждения ионов Tb^{3+} в этих соединениях. Соотношение между фазами кальцита и ватерита можно изменять различными способами: путем дополнительного высокотемпературного отжига образца, имеющего изначально небольшое количество фазы кальцита; путем легирования бората лютетия примесями, бораты которых имеют только одну структурную модификацию — ватерит; путем добавления небольших количеств Се в ортобораты $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$, содержащие кроме фазы ватерита небольшую долю кальцита.

Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} J_{Tb} в имеющих структуру кальцита образцах $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 339$ nm увеличивается в ~ 5 и ~ 40 раз относительно J_{Tb} в образцах $Lu_{0.95}Tb_{0.05}VO_3$ при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 236$ и 378 nm соответственно. Интенсивность свечения бората лютетия, легированного 0.5 at.% Се и 5 at.% Tb, примерно такая же, как и у промышленного зеленого люминофора $Y_2O_2S:Tb$. Интенсивное свечение $LuVO_3:(Ce,Tb)$ обус-

ловлено высокой эффективностью переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . Экспериментально показано, что в образцах $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ кальцитной и ватеритной модификаций перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} осуществляется с эффективностью $\sim 78\%$.

Установлено, что свечение, излучаемое при возбуждении ионов Ce^{3+} , в пределах точности измерений не возбуждает люминесценцию ионов Tb^{3+} . Перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} осуществляется в результате кулоновского диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором (ферстеровский механизм переноса энергии). Проведена оценка максимального („порогового“) расстояния R , при котором еще осуществляется процесс переноса возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} ($R \sim 16\text{--}19$ Å).

Обнаружено сильное влияние ионов Ce^{3+} на структурное состояние соединений $Lu_{1-x}RE_xVO_3$, содержащих смесь двух фаз. Введение даже незначительного количества ионов церия (0.5 at.%) приводит к существенному увеличению доли кальцитной модификации в соединении $Lu_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$.

Учитывая высокую интенсивность свечения, радиационную и химическую стойкость боратов, их высокую теплопроводность, а также возможность направленного изменения спектра возбуждения, соединение $Lu_{0.945}Ce_{0.005}Tb_{0.05}VO_3$ можно рассматривать в качестве эффективного зеленого люминофора для светодиодов.

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

Список литературы

- [1] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. Opt. Mater. **20**, 13 (2002).
- [2] V. Dmitriev, V. Sinisyn, R. Dilanyan, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, H.-P. Weber. J. Phys. Chem. Solids **64**, 307 (2003).
- [3] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, В.В. Синецын, И.М. Шмытько, А.С. Аронин, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **48**, 48 (2006).
- [4] S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, V.V. Sinitsyn, I.M. Shmyt'ko, B.S. Red'kin, S.S. Khasanov. IEEE Trans. Nucl. Sci. **55**, 1128 (2008).
- [5] С.З. Шмурак, А.П. Киселев, Д.М. Курмашева, Б.С. Редькин, В.В. Синецын. ЖЭТФ **137**, 867 (2010).
- [6] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. ФТТ **55**, 336 (2013).
- [7] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 19 (2015).
- [8] E. Nakazawa, S. Shianoya. J. Chem. Phys. **47**, 3211 (1976).
- [9] G. Blasse, B.C. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1994). P. 233.
- [10] Z.J. Hang, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao. Mater. Sci. Eng. B **145**, 34 (2007).
- [11] W.W. Holloway, M. Kestigian, R. Newman. Phys. Rev. Lett. **11**, 458 (1963).
- [12] J. Yang, G. Li, C. Peng, C. Li, C. Zhang, Y. Fan, Z. Xu, Z. Cheng, J. Lin. J. Solid State Chem. **183**, 451 (2010).

- [13] G. Garsia-Rosales, F. Mersier-Bion, R. Drot, G. Lagarde, J. Rogues, E. Simoni. *J. Lumin.* **132**, 1299 (2012).
- [14] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R.J. Wiglus. *Dalton Trans.* **41**, 5824 (2012).
- [15] J. Hälsö. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 257 (1987).
- [16] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Miner.* **46**, 1030 (1961).
- [17] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [18] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. *ФТТ* **57**, 1558 (2015).
- [19] C.E. Weir, E.R. Lippincott. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **65**, 173 (1961).
- [20] D. Boyer, F. Leroux, G. Bertrand, R. Mahiou. *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 110 (2002).
- [21] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **29**, 697 (2007).
- [22] D. Djyer, G. Bertrand-Chaderon, R. Mahioru, L. Lon, A. Brioude, J. Mugnier. *Opt. Mater.* **16**, 12 (2001).
- [23] M.J. Weber, S.E. Derenso, C. Dujardin. *Proc. of SCINT-95 / Eds P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. Delft, The Netherlands* (1996). P. 325.
- [24] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenso, M.J. Weber. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **537**, 144 (2005).
- [25] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meati-shvily, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Rad. Measurements* **45**, 307 (2010).
- [26] Б.И. Заднепровский, В.В. Сосновцев, Д.Г. Перминов, А.А. Меотишвили, Г.И. Воронова. *Письма в ЖТФ* **35**, 17, 64 (2009).
- [27] J. Yang, G. Zhang, L. Wang, Z. You, S. Huang, H. Lian, J. Lin. *J. Solid State Chem.* **181**, 2672 (2008).
- [28] J.L. Bernstein, E.T. Keve, S.C. Abrahams. *J. Appl. Cryst.* **4**, 284 (1971).
- [29] Y. Jin, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, G. Ju, Z. Yang. *Physica B* **436**, 105 (2014).
- [30] B. Di Bartolo, G. Armagan, M. Buoncristiani. *Opt. Mater.* **4**, 11 (1994).
- [31] M. Inokuti, F. Yirayama. *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965).
- [32] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.* Наука, М. (1978). 383 с.
- [33] И.А. Бондарь, А.И. Бурштейн, А.В. Крутиков, Л.М. Мезенцева, В.В. Осико, В.П. Сакун, В.А. Смирнов, И.А. Щербakov. *ЖЭТФ* **81**, 96 (1981).
- [34] С.К. Секацкий, В.С. Летохов. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 311 (1996).
- [35] М.А. Ельяшевич. *Спектроскопия редких земель.* ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [36] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия.* Наука, М. (1974). 195 с.