

09,04

Перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} в ортоборатах иттрия и гадолиния, полученных гидротермальным синтезом

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2018 г.)

Проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, спектральных характеристик фотолюминесценции и морфологии полученных гидротермальным синтезом при 200°C ортоборатов гадолиния и иттрия, активированных церием и тербием, а также твердых растворов ортоборатов на основе иттрия, гадолиния и лютеция состава $\text{RECe}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}; \text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.39}; \text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}$). Рентгенодифракционный спектр ортобората иттрия $\text{Y}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ описывается гексагональной решеткой с пространственной группой $P6_3/m$, которая после отжига при 970°C переходит в моноклинную решетку с пространственной группой $C2/c$. Высокотемпературный отжиг полученных в настоящей работе ортоборатов приводит к многократному, более чем на два порядка, увеличению интенсивности свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении образцов в полосе поглощения ионов церия. Этот эффект является следствием значительного увеличения концентрации ионов Ce^{3+} в ортоборатах при высоких температурах. Показано, что свечение ионов тербия происходит в результате переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} , который осуществляется по механизму кулоновского диполь — дипольного взаимодействия между церием и тербием с высокой эффективностью ($\sim 85\%$).

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46903.192

1. Введение

В работе [1] исследован перенос энергии электронного возбуждения между ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} в ортоборате лютеция $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, полученном твердофазным высокотемпературным синтезом. В этом соединении в спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) ионов Tb^{3+} появляется новая интенсивная полоса, совпадающая с полосой возбуждения ионов Ce^{3+} , что свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . При этом спектральное положение этой полосы зависит от структурного состояния образца: ее максимумы в структурах кальцита и ватерита ортобората лютеция находятся при ~ 339 и ~ 367 nm соответственно. Изменение количественного 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.

Как известно, ортобораты РЗЭ можно также получать гидротермальным синтезом (ГС) в автоклаве при температурах $180\text{--}220^\circ\text{C}$ [2–7]. Как показано в работе [8], полученные таким способом образцы $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ являются ватеритом и имеют гексагональную структуру, изоструктурную ортоборату лютеция LuVO_3 . Отжиг этих образцов при $T = 970^\circ\text{C}$ приводит к изменению структурной модификации и переходу образцов в моноклинную фазу с пространственной группой $C2/c$.

Полученные гидротермальным синтезом образцы $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ представляют собой частицы шарообразной формы диаметром $\sim 5\ \mu\text{m}$. Они, в свою оче-

редь, состоят из наночешуек, которые при температурах $850\text{--}950^\circ\text{C}$ плавятся и образуют более крупные частицы округлой формы диаметром $100\text{--}150$ nm, соединенные между собой. При этом формируется пористая структура, имеющая диаметр исходной сферической частицы.

При исследовании переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$, полученных гидротермальным синтезом в работе [8], обнаружено многократное (более чем на два порядка) увеличение интенсивности свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} после отжига этих образцов при $T = 950\text{--}970^\circ\text{C}$. Анализ, проведенный в работе [8], показал, что в условиях гидротермального синтеза церий, в отличие от тербия, не входит в решетку ортобората лютеция и продуктами гидротермального синтеза являются две фазы: $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ и CeO_2 . Последующий высокотемпературный отжиг приводит к плавлению наноразмерных частиц $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ и интенсивной диффузии ионов церия в решетку $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$. Таким образом, эффект столь значительного увеличения интенсивности свечения ионов Tb^{3+} при отжиге продукта гидротермального синтеза является следствием увеличения концентрации ионов Ce^{3+} в решетке ортобората [8]. Высокая интенсивность свечения образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ обусловлена также высокой эффективностью переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} , которая составляет $\sim 82\%$ [8]. Следует отметить, что интенсивность свечения таких образцов значительно выше, чем соединений такого же состава, полученных твердофазным синтезом.

Представляется важным установление того, насколько общими в ряду ортоборатов редких земель являются

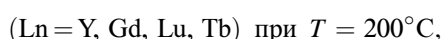
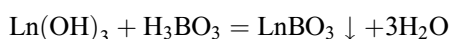
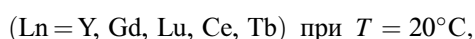
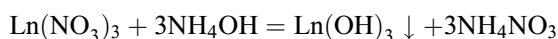
ся наблюдавшиеся в [8] для ортобората лютеция закономерности структурообразования и переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} . В настоящей работе проведены исследования структуры, ИК-спектров поглощения, спектральных характеристик и морфологии полученных гидротермальным синтезом ортоборатов гадолиния и иттрия, активированных церием и тербием, а также твердых растворов ортоборатов на основе иттрия, гадолиния и лютеция составов $\text{RECe}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}$; $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.39}$; $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}$).

2. Методика эксперимента

Для приготовления образцов ортоборатов редких земель были использованы водные растворы нитратов РЗЭ, борной кислоты и аммиака. Растворы нитратов Y, Gd и Lu получены растворением соответствующих оксидов РЗЭ в азотной кислоте с последующим удалением ее избытка длительным кипячением растворов. Для приготовления водных растворов азотнокислых солей церия и тербия с концентрациями 0.02 и 0.25M, соответственно, были взяты твердые гидраты этих солей составов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все использованные химические реактивы имели марку ЧДА.

Синтез ортоборатов проводился в два этапа. На первом этапе, процедуры которого проводились при комнатной температуре, к смеси водных растворов нитратов РЗЭ, взятых в необходимых количествах, добавлялся раствор борной кислоты со 100% избытком реагента относительно стехиометрического состава. При этом общий объем раствора составлял 15 ml (при концентрации RE^{3+} , равной 0.13–0.15M). После этого в полученный раствор добавлялся водный раствор аммиака до образования белого осадка гидроокисей РЗЭ и $\text{pH} = 8.5 \pm 0.5$. Полученная водная суспензия объемом около 30 ml перемешивалась на магнитной мешалке в течение 20 min, после чего переливалась в тефлоновый стакан и помещалась на воздухе в металлический автоклав. На втором этапе проводилась выдержка полученного продукта в герметичном автоклаве при 200°C в течение 20 h.

Протекающие при этом химические реакции можно представить следующей схемой:



После охлаждения автоклава полученный продукт реакции выделялся фильтрованием, промывался водой, спиртом и сушился при 80°C в течение 2 h, а затем при 200°C в течение 1 h. Полученный таким образом

продукт гидротермального синтеза представляет собой смесь двух фаз: ортобората, не содержащего церий, и CeO_2 . Полученные образцы отжигались в течение 2 h на воздухе в интервале температур $300\text{--}1000^\circ\text{C}$. При высокотемпературном отжиге церий входит в состав ортоборатов [8].

Рентгенодифракционные исследования образцов проводились с использованием дифрактометра SIEMENS D-500 (излучение $\text{Cu-K}\alpha$, первичный кварцевый монохроматор).

ИК-спектры поглощения измерялись на фурье-спектрометре VERTEX 80v в спектральном диапазоне $400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Для измерений поликристаллические порошки боратов перетирались в агатовой ступке, а затем тонким слоем наносились на кристаллическую шлифованную подложку KBr.

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

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

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

3. Морфология образцов

Полученные гидротермальным синтезом образцы $\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ являются частицами шарообразной формы диаметром ~ 5 микрон, которые, в свою очередь, состоят из наночешуек толщиной $\sim 20\text{--}30 \text{ nm}$ (рис. 1, a, b). Такую же морфологию имеют исследованные нами ранее соединения ортоборатов $\text{Lu}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ [8]. Последующий отжиг образцов $\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ в интервале температур $200\text{--}750^\circ\text{C}$ не приводит к заметным изменениям их морфологии. Морфологические изменения исследуемых образцов начинают проявляться при температурах выше 800°C . При этих температурах происходит плавление наночешуек с образованием более крупных частиц округлой формы диаметром $100\text{--}150 \text{ nm}$, которые соединены между собой. При этом формируется пористая структура, имеющая диаметр исходной сферической частицы (рис. 1, c, d).

Иную морфологию имеют исходные образцы $\text{Gd}_{0.84}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ и $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$, которые представляют собой наноразмерные частицы, образующие конгломераты различных форм (рис. 1, e, f). Повышение температуры отжига до $950\text{--}970^\circ\text{C}$ приводит к плавлению наночастиц и их слиянию в более крупные образования округлой формы размером $100\text{--}150 \text{ nm}$ (рис 1, g, h).

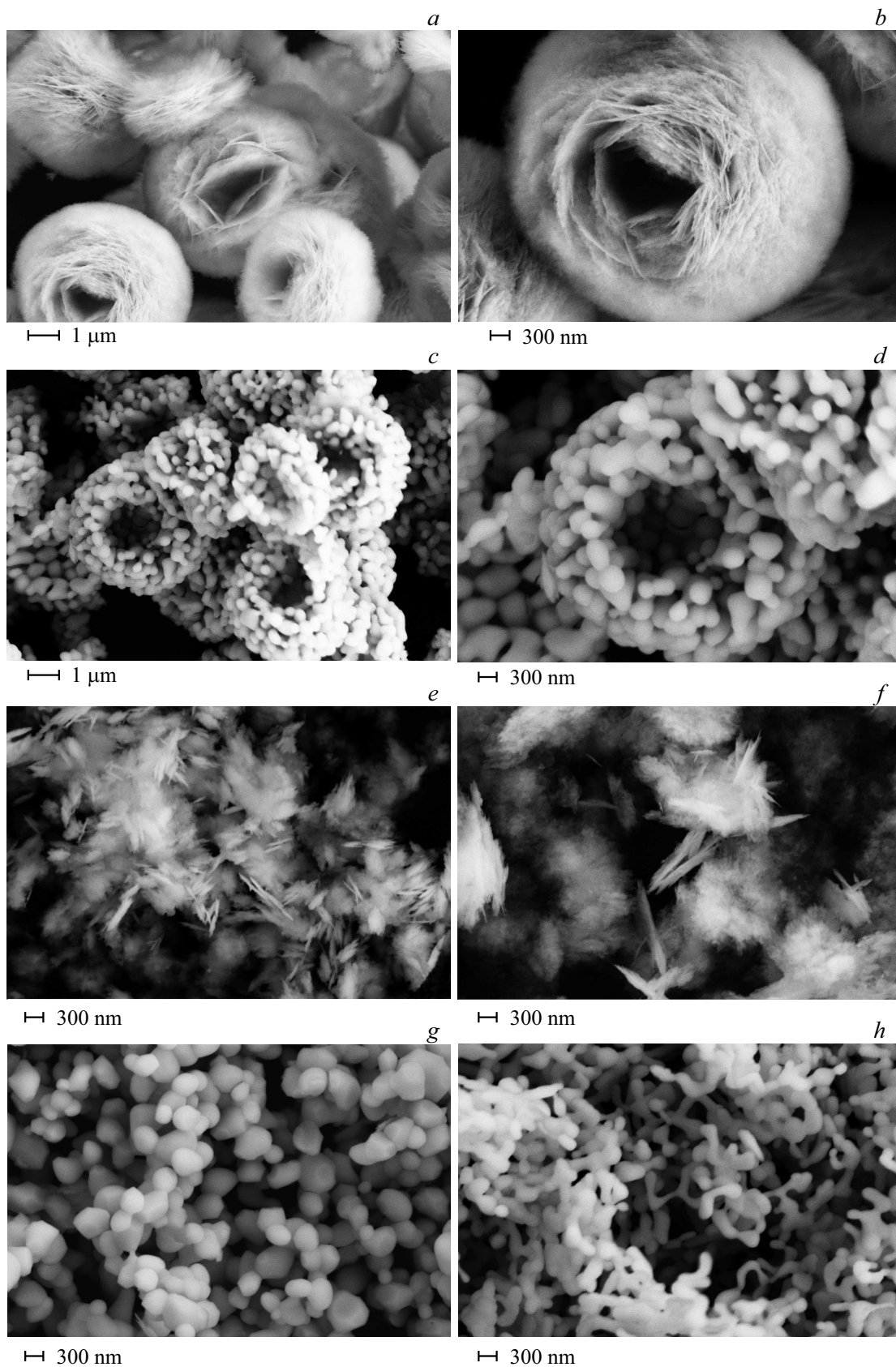


Рис. 1. Морфология образцов ортоборатов, полученных методом гидротермального синтеза, отожженных при 200°C ($a, b - Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$; $e - Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}BO_3$; $f - Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$) и при 970°C ($c, d - Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$; $g - Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}BO_3$; $h - Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$).

4. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеновские спектры исследованных образцов ортоборатов, полученных гидротермальным синтезом, имеют общие особенности, связанные с морфологией образцов, и наблюдавшиеся в ряде работ на других ортоборатах [2,4,7]: уширение линий рентгенограммы, различное для разных линий и зависящее от индексов отражения.

Эти особенности объясняются тем, что получаемые сферические частицы ортобората имеют более тонкую структуру и состоят из чешуек, толщина которых значительно меньше их размеров в плоскости чешуйки и составляет $\sim 20\text{--}30\text{ nm}$ (рис. 1, *a*). Помимо этого, наблюдается также общее уширение линий спектра, связанное, вероятно, с недостаточным совершенством кристаллической структуры. Указанные особенности рентгеновских спектров затрудняют однозначную интерпретацию рентгенограмм.

На рис. 2. представлена рентгенограмма образца $\text{Y}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$, полученного гидротермальным синтезом. Рентгеновский спектр, характерный для вате-

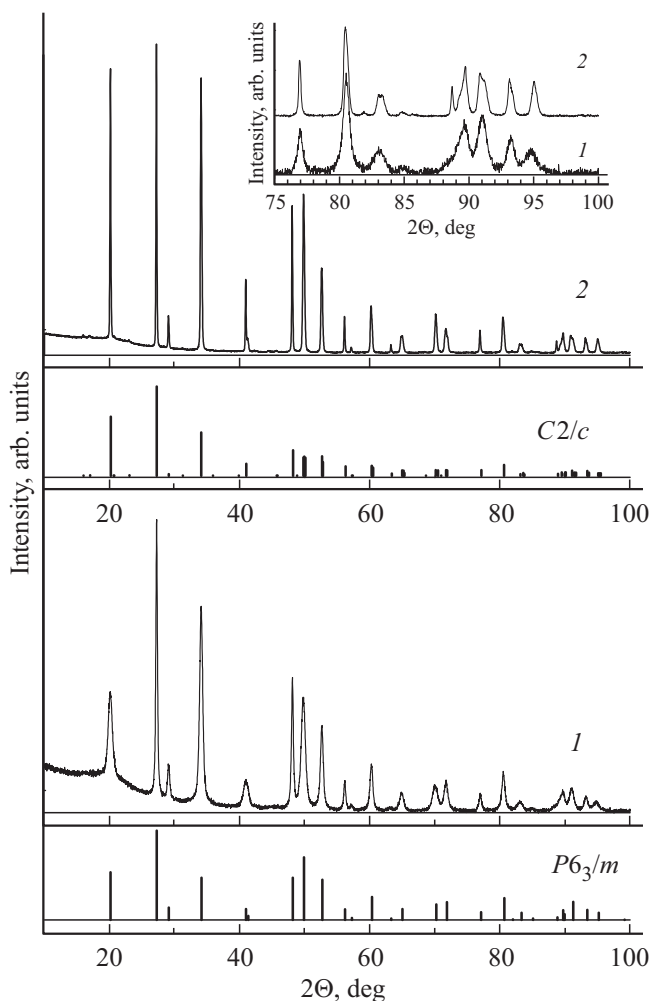


Рис. 2. Дифрактограммы соединения $\text{Y}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$: исходного (1) и отожженного при $T = 970^\circ\text{C}$ (2). На вставке — увеличенные фрагменты спектров 1 и 2.

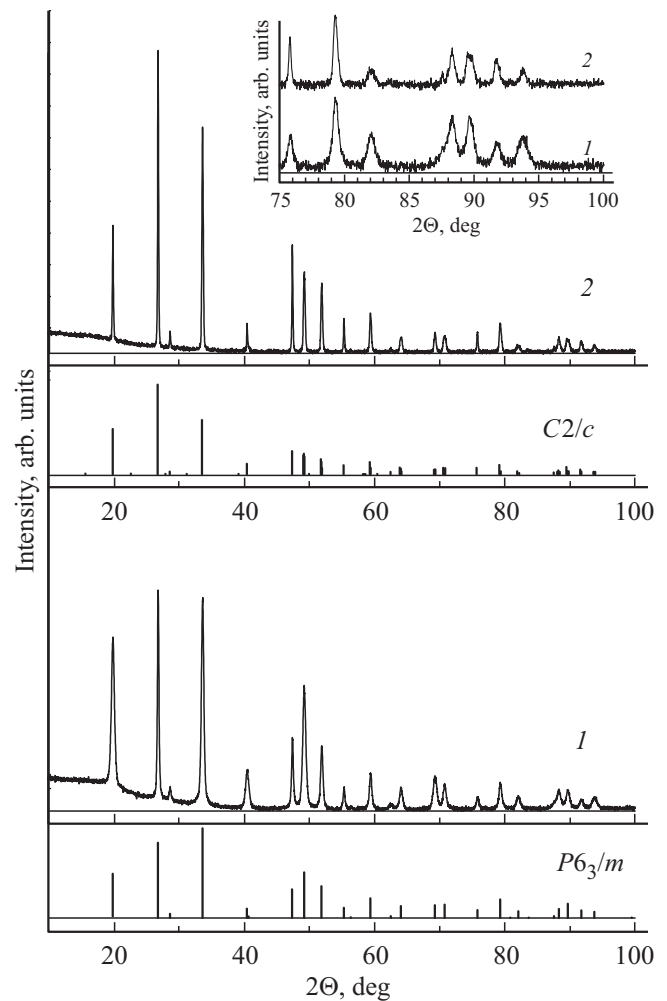


Рис. 3. Дифрактограммы соединения $\text{Gd}_{0.84}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$: исходного (1) и отожженного при $T = 970^\circ\text{C}$ (2). На вставке — увеличенные фрагменты спектров 1 и 2.

ритного типа структуры, хорошо описывается гексагональной решеткой с пространственной группой $P6_3/m$, аналогичной описанной в [9] для чистого YVO_3 (карточка № 00-088-0356 PDF-2).

Дифракционная картина этого образца после отжига при 970°C значительно отличается от рентгенограммы исходного образца (рис. 2). Появление новых линий и их хорошее разрешение, в особенности на дальних углах дифракции, позволяет однозначно интерпретировать рентгенограмму. Образец имеет моноклинную решетку с пространственной группой $C2/c$ и параметрами кристаллической ячейки: $a = 11.343\text{ \AA}$, $b = 6.555\text{ \AA}$, $c = 9.573\text{ \AA}$, $\beta = 112.99^\circ$.

Рентгенограмма исходного $\text{Gd}_{0.84}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ (рис. 3) хорошо описывается набором линий гексагональной решетки с параметрами $a = 3.830\text{ \AA}$ и $c = 8.906\text{ \AA}$. В литературе [10–12] при описании ортоборатов часто встречается кристаллическая структура, имеющая пространственную группу $P6_3/mmc$ (карточка № 00-074-1932 PDF-2) и параметры

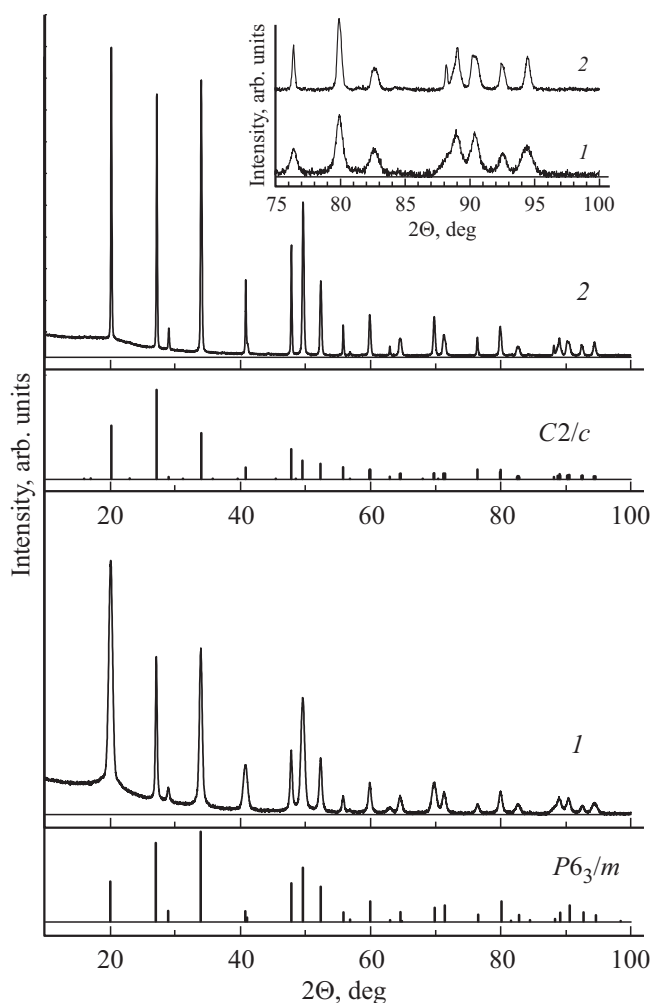


Рис. 4. Дифрактограммы соединения $Lu_{0.5}Y_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$: исходного (1) и отожженного при $T = 970^\circ C$ (2). На вставке — увеличенные фрагменты спектров 1 и 2.

кристаллической ячейки, близкие к полученным нами. Атомы бора в этой структуре имеют тригональное окружение по кислороду [13]. Однако, как показано в разделе 5, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о тетраэдрическом окружении бора в исследованных нами соединениях. Поэтому мы предлагаем для описания структуры исходного $GdVO_3$ гексагональную решетку с пр.гр. $P6_3/m$, аналогичную YVO_3 , удовлетворяющую требованию тетраэдрического окружения атомов бора. Рентгенограмму можно также описать моноклинной решеткой (пространственная группа $C2/c$ [14]). Вследствие значительного уширения и перекрытия дифракционных линий, сделать выбор между этими двумя решетками затруднительно.

Дифракционная картина $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$, отожженного при $970^\circ C$ (рис. 3), не так заметно отличается от рентгенограммы исходного образца, как в случае с YVO_3 . Помимо значительного сужения дифракционных линий, связанного с изменением морфологии образцов, прочие изменения не носят ярко выраженного характера.

Линии, присутствующие в расчетном спектре моноклинной фазы на малых углах дифракции и отличающие ее от гексагональной модификации, имеют очень малую интенсивность. Однако появление некоторых особенностей (изменение соотношения интенсивностей линий, асимметричное уширение некоторых из них, связанное с расщеплением одной линии на две или группу перекрывающихся) позволяет с большой долей вероятности идентифицировать фазу с моноклинной решеткой $C2/c$, полученной в [14]. Параметры кристаллической ячейки для нее: $a = 11.490 \text{ \AA}$, $b = 6.636 \text{ \AA}$, $c = 9.675 \text{ \AA}$, $\beta = 113.04^\circ$.

Рентгеновские данные для образцов $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ и $Y_{0.5}Lu_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ аналогичны полученным для $Y_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$ и $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$. Дифракционные картины исходных образцов можно описать гексагональной решеткой с пространственной группой $P6_3/m$, а отожженных при $970^\circ C$ — моноклинной решеткой с пространственной группой $C2/c$. При этом следует заметить, что дифракционные картины исходных образцов, как и в предыдущих случаях, имеют значительное уширение линий, вследствие чего дифференциацию с моноклинной пространственной группой затруднительно. Для примера на рис. 4 приведены рентгенограммы образца $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ (исходный — спектр 1, отожженный — спектр 2).

5. Результаты ИК-спектроскопии

На рис. 5 показаны ИК-спектры поглощения образцов $Y_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$, $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, полученных гидротермальным синтезом, отожженных при $T = 200^\circ C$ (исходные образцы, спектры 1, 3, 5) и затем при $T = 970^\circ C$ (спектры 2, 4, 6).

В спектрах исходных образцов наблюдается интенсивное поглощение в области $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, характерное для ортоборатов со структурой ватерита [15,16]. В структуре ватерита три атома бора с тетраэдрическим окружением по кислороду образуют группу $(B_3O_9)^{9-}$ в виде трехмерного кольца. Поглощение, наблюдаемое в ИК-спектрах в области $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, обусловлено валентными колебаниями связей В–О этой группы. В каждом из спектров (рис. 5, спектры 1, 3, 5) наблюдается 3 интенсивные линии поглощения. Например, для соединения $Y_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$ (рис. 5, спектр 1) их максимумы находятся при 858 , 912 и 1170 cm^{-1} . Первые две линии можно отнести к валентным колебаниям связи В–О кольца группы $(B_3O_9)^{9-}$, а последнюю — валентному колебанию терминальной связи В–О этой группы [17]. Спектр этого соединения подобен спектру образца YVO_3 , легированного Tb и полученного гидротермальным синтезом в работе [18].

Для изоструктурного соединения $GdVO_3$, полученного гидротермальным синтезом, кроме трех интенсивных линий в литературе отмечалась слабая линия

960 cm^{-1} [19]. В ИК-спектре поглощения соединения $\text{Gd}_{0.84}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ также наблюдается слабая полоса с максимумом 968 cm^{-1} и три более интенсивные полосы 846, 906, и 1153 cm^{-1} (рис. 5, спектр 3). В спектре образца смешанного состава $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ наблюдаются аналогичные линии с максимумами при 850, 908, 970 и 1168 cm^{-1} . Соотношения интенсивностей линий и их спектральные положения в спектрах исходных образцов (рис. 5, спектры 1, 3, 5) близки.

В спектрах всех образцов, отожженных при $T = 970^\circ\text{C}$ (рис. 5, спектры 2, 4, 6), наблюдаются следующие общие изменения. Полоса валентного колебания терминальной связи В–О группы $(\text{V}_3\text{O}_9)^{9-}$ сдвигается в сторону более низких энергий и интенсивность ее увеличивается. Обе полосы колебаний связей кольца $(\text{V}_3\text{O}_9)^{9-}$

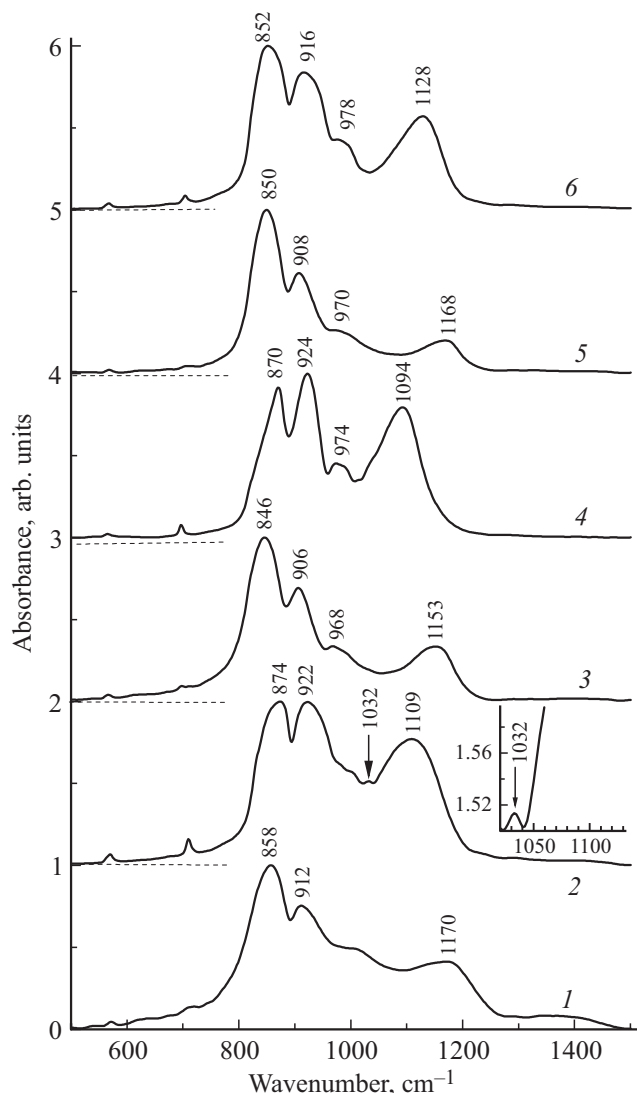


Рис. 5. ИК-спектры поглощения ортоборатов: 1 — $\text{Y}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ исходный, 2 — отожженный при 970°C ; 3 — $\text{Gd}_{0.84}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ исходный, 4 — отожженный при 970°C ; 5 — $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ исходный, 6 — отожженный при 970°C . На вставке — увеличенный фрагмент спектра 2.

сдвигаются в область более высоких энергий, при этом возрастает интенсивность одной из них и сужается спектральный диапазон валентных колебаний $(\text{V}_3\text{O}_9)^{9-}$. Например, для соединения $\text{Y}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ (рис. 5, спектры 1, 2) колебание с частотой 1170 cm^{-1} смещается к частоте 1109 cm^{-1} , а колебания 858 и 912 cm^{-1} — к частотам 874 и 922 cm^{-1} соответственно.

Такие же изменения наблюдаются и в поведении аналогичных линий в ИК-спектрах двух других соединений, исследованных в настоящей работе (рис. 5, спектры 4, 6). Кроме того, в образце $\text{Y}_{0.845}\text{Ce}_{0.005}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ появляется новая линия $\sim 1032\text{ cm}^{-1}$. Аналогичная линия (1045 cm^{-1}) наблюдалась нами ранее в работе [8] в спектре образца LuVO_3 , легированного Се и Тб, после структурного перехода в моноклинную фазу в результате отжига при $T = 970^\circ\text{C}$. Следует отметить, что подобная линия присутствует в спектрах ИК-поглощения образцов YVO_3 и GdVO_3 с моноклинной структурой, полученных методом Печчини [14 и 20 соответственно]. В спектрах соединений $\text{Gd}_{0.84}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ и $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ эта линия нами не наблюдалась. В то же время линия $\sim 968\text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектрах $\text{Gd}_{0.84}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.15}\text{VO}_3$ и $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.39}\text{Tb}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{VO}_3$ после отжига при $T = 970^\circ\text{C}$ усиливается.

6. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции ортоборатов

Как показано в работе [8], интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$, полученных гидротермальным синтезом, при возбуждении в полосах поглощения ионов Tb^{3+} практически не изменяется после отжига образцов при температурах в интервале 300–970 $^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о том, что отжиг образцов $\text{Lu}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ не приводит к увеличению концентрации ионов Tb^{3+} в решетке ортобората лютетия, и образование твердого раствора ортобората этих РЗ-элементов происходит уже при гидротермальном синтезе. Незначительные изменения интенсивности фотолюминесценции ионов тербия, которые наблюдаются в полученных в настоящей работе образцах $\text{RE}_{1-y}\text{Tb}_y\text{VO}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) после их отжига (табл. 1; рис. 6, кривые 1 и 2), также свидетельствуют о том, что образование этих твердых растворов практически полностью завершается в условиях гидротермального синтеза. Картина влияния отжига образцов на интенсивность фотолюминесценции ионов тербия кардинальным образом изменяется при введении церия в состав ортоборатов, содержащих тербий. В полученных после отжига исходных соединений $\text{Y}_{0.89}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ и $\text{Gd}_{0.89}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ при $T = 900\text{--}970^\circ\text{C}$ интенсивности свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} увеличиваются более чем на два порядка (табл. 1; рис. 6, кривая 5). Такая же картина по влиянию отжига на интенсивность свечения тербия наблюдалась нами

Таблица 1. Зависимость интенсивности свечения Ce^{3+} и Tb^{3+} в боратах иттрия и гадолиния от температуры отжига

№	Состав	$T, ^\circ C$							
		200	700	750	800	850	870	900	970
		Интенсивность свечения ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} , отн.ед.							
1	$Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$	0.7			0.976		1.0		0.94
2	$Gd_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$	0.82			0.75		1.0		0.97
3	$Y_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$	0.003			0.149		0.419		1
4	$Gd_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$	0.004			0.155		0.79		1
5	$Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ Свечение Tb^{3+}	0.001	0.002	0.01	0.045	0.16		0.84	1.0
6	$Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ Свечение Ce^{3+}	0.002	0.003	0.01	0.02	0.06		0.31	1.0
7	$Y_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}BO_3$ Свечение Tb^{3+}	0.004							1.0
8	$Y_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}BO_3$ Свечение Ce^{3+}	0.0015							1.0
9	$Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}BO_3$ Свечение Tb^{3+}	0.0048							1.0
10	$Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}BO_3$ Свечение Ce^{3+}	0.002							1.0
11	$Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ Свечение Tb^{3+}	0.003							1.0
12	$Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ Свечение Ce^{3+}	0.0022							1.0

ранее в образцах $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yBO_3$, исследованных в работе [8].

В отожженных при $T = 900-970^\circ C$ образцах $Y_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$, $Gd_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$, $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ и $Gd_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ наблюдается значительное увеличение интенсивности свечения ионов Ce^{3+} при возбуждении светом, соответствующим максимуму полосы возбуждения Ce^{3+} (табл. 1; рис. 6, кривые 3, 4, 6). Многократное увеличение интенсивности свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} наблюдается также при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} после отжига при $T = 900-970^\circ C$ твердых растворов ортоборатов $Lu_{0.5}Y_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$, $Lu_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$. В качестве примера в табл. 1 (№ 11, 12) приведены данные для $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$.

6.1. Спектры люминесценции

Спектры люминесценции (СЛ) отожженных при $970^\circ C$ образцов $Y_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$, $Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$ и $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ представлены на рис. 7, спектры 1–3. В спектре люминесценции образца $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$

наблюдаются две широкие полосы с максимумами при ~ 390 и ~ 420 nm, полосы 488.4, 496.7 nm и ряд узких полос в диапазоне длин волн 530–560 nm, наиболее интенсивными из которых являются полосы 542.2 и 543 nm (рис. 7, спектр 3). Полосы ~ 390 и ~ 420 nm, наблюдающиеся также в спектре люминесценции $Y_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$ (рис. 7, спектр 1), соответствуют электронным переходам $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(2F_{5/2})$ и $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1(2F_{7/2})$ в ионах Ce^{3+} [8].

Следует отметить, что полосы ~ 390 и ~ 420 nm, соответствующие свечению ионов Ce^{3+} , наблюдаются в спектрах люминесценции ватеритной модификации легированных церием образцов ортобората лютеция, полученных также методами твердофазного синтеза [1, 21–24].

Спектры люминесценции ортоборатов гадолиния $Gd_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$ и $Gd_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$ практически совпадают со СЛ ортобората иттрия, содержащего те же активаторы.

В диапазоне длин волн 450–570 nm спектры люминесценции исследованных в настоящей работе боратов $Gd_{0.85}Tb_{0.15}BO_3$, $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}BO_3$, $Lu_{0.5}Y_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$, $Lu_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$

и $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ совпадают со СЛ образцов $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ и $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ (рис. 7, спектры 2 и 3), так как они обусловлены свечением ионов Tb^{3+} .

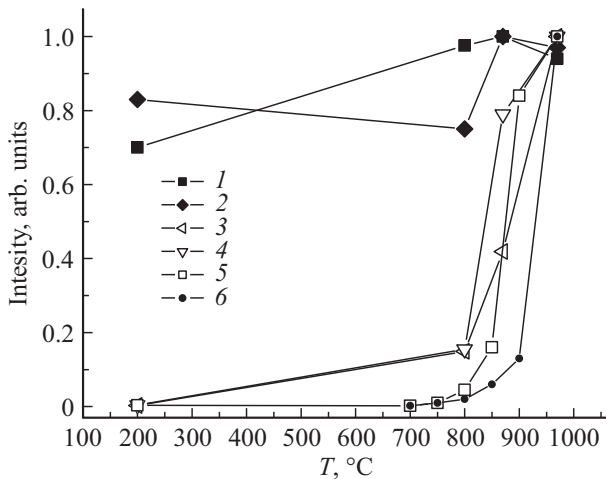


Рис. 6. Зависимость интенсивностей свечения одного из ионов RE^{3+} (Ce^{3+}, Tb^{3+}) от температуры отжига в соединениях $Y_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ и $Gd_{1-x}Ce_xVO_3$. 1 — интенсивность свечения Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 543$ nm) в образце $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 239$ nm; 2 — интенсивность свечения Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 542.9$ nm) в образце $Gd_{0.9}Tb_{0.3}VO_3$ при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 239$ nm; 3 — интенсивность свечения Ce^{3+} ($\lambda_{max} = 420$ nm) в образце $Y_{0.99}Ce_{0.01}VO_3$ при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 362$ nm; 4 — интенсивность свечения Ce^{3+} ($\lambda_{max} = 420$ nm) в образце $Gd_{0.99}Ce_{0.01}VO_3$ при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 361$ nm; 5 — интенсивность свечения Tb^{3+} ($\lambda_{max} = 543$ nm) в образце $Y_{0.989}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 362$ nm; 6 — интенсивность свечения Ce^{3+} ($\lambda_{max} = 420$ nm) в образце $Y_{0.989}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 362$ nm.

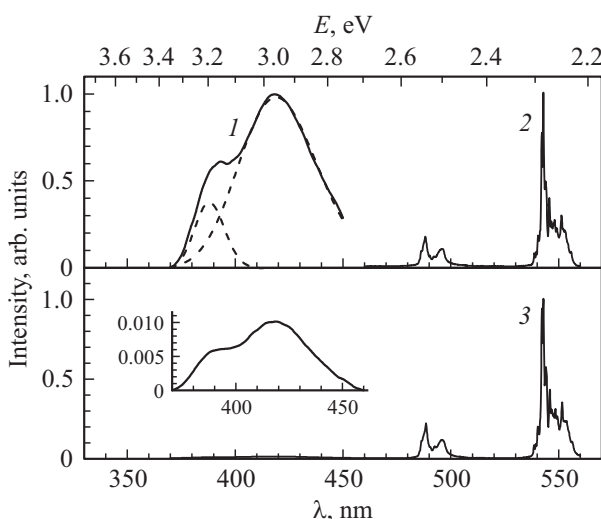


Рис. 7. Спектры люминесценции соединения $Y_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ после отжига при $970^\circ C$. 1. $x = 0.01$, $y = 0$, $\lambda_{ex} = 362$ nm; 2. $x = 0$, $y = 0.1$, $\lambda_{ex} = 362$ nm; 3. $x = 0.01$, $y = 0.1$, $\lambda_{ex} = 362$ nm; На вставке приведен спектр люминесценции в диапазоне длин волн 380–450 nm (спектр 3) в увеличенном по оси ординат масштабе.

6.2. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+}

Как известно [9,25,26], $LuVO_3$ имеет два устойчивых структурных состояния: ватерит и кальцит, в то же время YVO_3 и $GdVO_3$ могут кристаллизоваться только в структуре ватерита [25]. В работе [22] установлено, что твердый раствор $Lu_{1-x}RE_xVO_3$, двух ортоборатов — $LuVO_3$, имеющего две устойчивые структурные модификации (кальцит и ватерит), и $REVO_3$, имеющего только одну структурную модификацию — ватерит, при $x > 0.2$ кристаллизуется только в структуре ватерита. Следовательно, все исследованные в настоящей работе соединения, в том числе и $Lu_{0.5}Y_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, $Lu_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ имеют структуру ватерита, что подтверждается данными рентгенофазового анализа этих соединений (рис. 4).

В спектре люминесценции кальцитной модификации $Lu_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ самыми интенсивными являются две узкие полосы с $\lambda_{max} = 541.8$ и 549.5 nm (электронный переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). В СЛ ватеритной модификации наиболее интенсивной является одна полоса с $\lambda_{max} = 542.3$ nm, имеющая плечо при $\lambda \sim 543$ nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) [8,5,22,27]. На рис. 8 (спектры 1–6) приведены спектры ватеритной модификации ортоборатов лютеция, гадолиния, иттрия, легированных ионами Tb^{3+} , а также $Lu_{0.5}Y_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$, $Lu_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$. Следует отметить, что дополнительное легирование всех перечисленных соединений ионами Ce^{3+} (при исследованных нами концентрациях церия меньших 2 at.%) не влияет на структуру этих соединений и спектральный состав люминесценции ионов Tb^{3+} . Спектр люминесценции ионов Tb^{3+} в исследованных в настоящей работе ортоборатах не зависит также от использованных нами концентраций ионов Tb^{3+} .

Как видно из рис. 8 и табл. 2, в спектрах всех, кроме $Lu_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$, соединений наиболее интенсивными являются две отдельные полосы свечения, в то время как в СЛ $Lu_{1-y}Tb_yVO_3$ вторая полоса проявляется в виде плеча. Кроме того, в СЛ $Lu_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ коротковолновая полоса имеет большую интенсивность. В то же время, в СЛ ортоборатов $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$, $Gd_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$ коротковолновая полоса имеет меньшую интенсивность, а в соединениях $Lu_{0.5}Y_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$ и $Lu_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$ интенсивности этих полос близки. Следует отметить, что спектральное положение наиболее интенсивных максимумов в СЛ, приведенных на рис. 8 соединений, отличаются незначительно. Как видно из табл. 2, положения других, менее интенсивных максимумов в СЛ $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$, $Gd_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$ смещены на 0.5–0.6 nm в область меньших длин волн относительно соответствующих полос в $Lu_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$.

Таким образом, в спектрах люминесценции ортоборатов $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$, $Gd_{0.85}Tb_{0.15}VO_3$, $Y_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$, $Lu_{0.5}Y_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$ и $Lu_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}VO_3$ наиболее интенсивными являются две, близко расположенные полосы с

Таблица 2. Положения основных максимумов люминесценции ионов Tb^{3+}

Соединение	Основные полосы λ_1 и λ_2 (nm), их полуширины Δ_1 и Δ_2 (nm) и интенсивности I_1 и I_2 (отн. ед.)						Положение некоторых полос (max, nm)
	λ_1	Δ_1	I_1	λ_2	Δ_2	I_2	
$Lu_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$	542.3	0.9	1.5	543.3	0.7	1	546.3; 552; 488.8; 496.2
$Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$	542.2	0.6	0.9	543	0.66	1	545.7; 551.4; 488.4; 495.7
$Gd_{0.85}Tb_{0.15}BO_3$	542.1	0.57	0.8	542.9	0.56	1	545.7; 551.4; 488.3; 495.7
$Y_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$	542.2	0.6	0.77	542.9	0.6	1	545.7; 551.4
$Lu_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$	542.3	0.7	1.2	543	0.64	1	546; 551.78
$Lu_{0.5}Y_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$	542.3	0.75	1.1	543	0.64	1	546.1; 551.88

$\lambda_{max} \sim 542.2$ и ~ 543.0 nm, полуширина которых составляет $\Delta \sim 0.6$ nm. В СЛ $Lu_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$ наблюдается одна более широкая полоса $\lambda_{max} = 542.3$ nm ($\Delta = 0.9$ nm) и плечо 543.3 nm ($\Delta = 0.7$ nm). Наличие двух отдельных узких полос в СЛ соединений $Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$, $Gd_{0.85}Tb_{0.15}BO_3$, $Y_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$, $Lu_{0.5}Y_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$ и $Lu_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$ может свидетельствовать о том, что

в этих соединениях анионы кислорода, окружающие ионы Tb^{3+} , имеют две преобладающие конфигурации. В то же время, на основании того, что в спектре люминесценции ортобората лютетия, легированного тербием, $Lu_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$, наблюдается более широкая полоса и длинноволновое плечо, можно предположить, что в этом соединении две преобладающие конфигурации ионов кислорода, окружающих ионы Tb^{3+} , являются менее фиксированными.

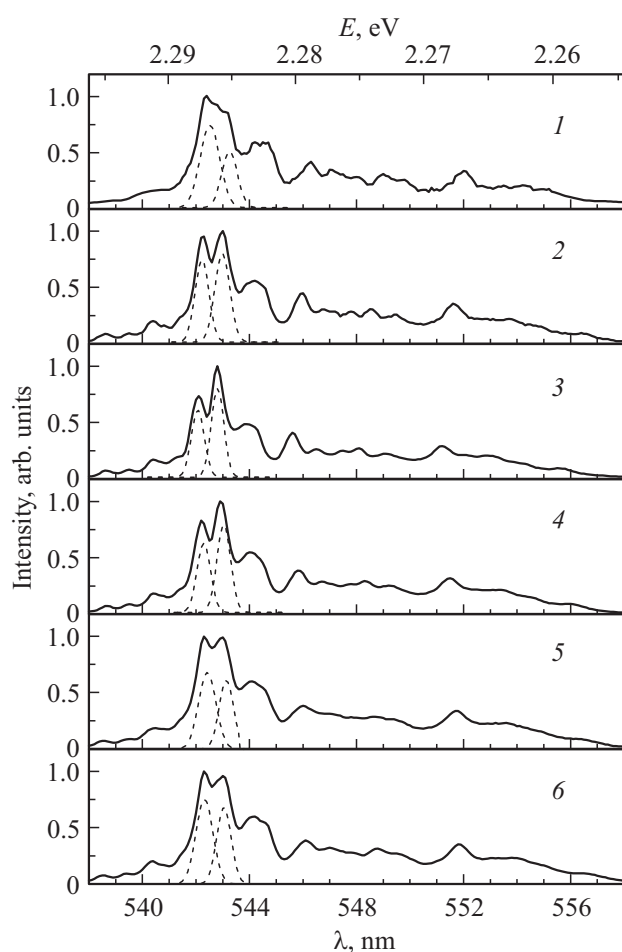


Рис. 8. Основные полосы спектров люминесценции ионов Tb^{3+} в соединениях: 1 — $Lu_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$; 2 — $Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$; 3 — $Gd_{0.85}Tb_{0.15}BO_3$; 4 — $Y_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$; 5 — $Lu_{0.5}Gd_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$; 6 — $Lu_{0.5}Y_{0.4}Tb_{0.1}BO_3$.

6.3. Спектры возбуждения люминесценции

6.3.1. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов, легированных Ce^{3+}

На рис. 9 (спектры 1–5) приведены спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в полученных гидротермальным синтезом ортоборатах $Y_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$, $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}BO_3$ и $Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$. В спектре возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} ($\lambda_{max} \sim 420$ nm) в соединении $Y_{0.99}Ce_{0.01}BO_3$, отожженном при $T = 970^\circ C$, наблюдается широкая полоса с $\lambda_{max} \sim 362$ nm, имеющая плечо при ~ 340 nm (рис. 9, спектр 1). Подобные полосы наблюдаются в СВЛ ватеритной модификации образцов бората лютетия, легированных церием, полученных методами твердофазного и гидротермального синтеза [8,21–24], а также в исследованных в настоящей работе ортоборатах $GdBO_3(Ce)$, $GdYBO_3(Ce)$, $LuYBO_3(Ce)$ и $LuGBO_3(Ce)$, отожженных при $T = 970^\circ C$.

6.3.2. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов, легированных Tb^{3+}

В спектрах возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} ортобората $Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$, как и в СВЛ $LuBO_3(Tb)$ [8], наблюдаются две широкие коротковолновые полосы с $\lambda_{max} \sim 239$ и ~ 285 nm (переход $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$), целый ряд узких полос в диапазоне длин волн 320–390 nm и более длинноволновая полоса с $\lambda_{max} \sim 489.7$ nm (переход $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$) (рис. 9, спектр 3). После отжига при $970^\circ C$ в СВЛ ортобората $Y_{0.9}Tb_{0.1}BO_3$, наряду с перечисленными выше полосами, появляется, как и в СВЛ

$\text{LuVO}_3(\text{Tb})$ [8], новая полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 260 \text{ nm}$, а также два слабых дополнительных плеча при $\lambda_{\text{max}} \sim 270$ и 278 nm (рис. 9, спектр 4). Наличие этих полос в СВЛ образцов $\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$, как и полосы 258 nm в $\text{LuVO}_3(\text{Tb})$ [8], а также полосы $\sim 1032 \text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектрах этого соединения, может свидетельствовать о том, что этот образец имеет моноклинную решетку (пр. гр. $C2/c$).

В спектре возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в соединении $\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ можно выделить три серии полос (рис. 10, спектры 1, 2):

1. Полосы, такие же, как в СВЛ образцов $\text{Y}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$, соответствующие резонансному возбуждению ионов Tb^{3+} ($\sim 239 \text{ nm}$; 285 nm , проявляющаяся как плечо; 489 nm и узкие полосы в диапазоне $320\text{--}390 \text{ nm}$).

2. Ряд узких полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 273.5$ и 276 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^7I_j$), а также 307 и 312.5 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$), которые являются полосами резонансного возбуждения ионов Gd^{3+} [28–30].

3. Слабые полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 254$ и 266 nm .

Наличие в СВЛ ионов Tb^{3+} в соединении $\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 254$ и 266 nm может указывать на то, что $\text{GdVO}_3(\text{Tb})$ также имеет моноклинную решетку (пр. гр. $C2/c$). В отличие от боратов лютеция

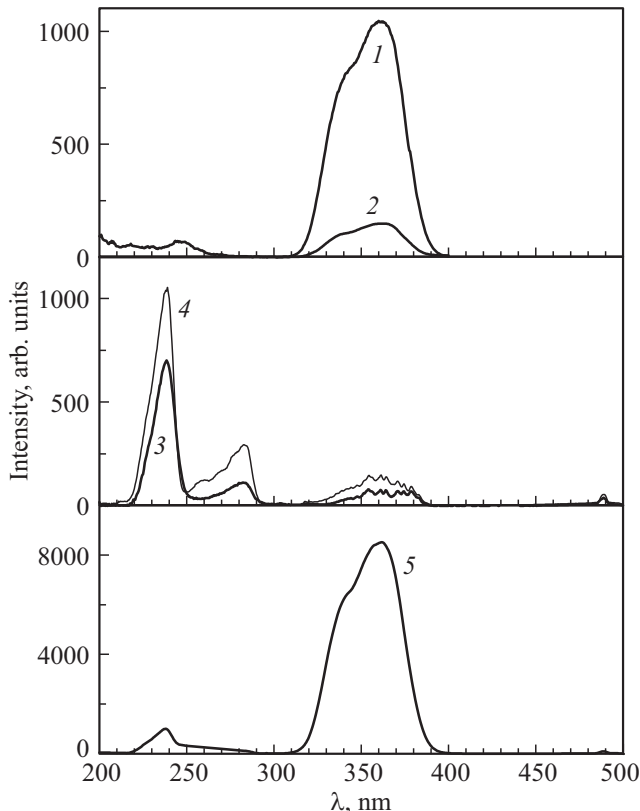


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции соединений $\text{Y}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$: 1. $x = 0.01$, $y = 0$, максимум свечения $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$; 2. $x = 0.01$, $y = 0.10$, $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$; 3. $x = 0$, $y = 0.1$, $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$, исходный; 4. $x = 0$, $y = 0.1$, $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$; 5. $x = 0.01$, $y = 0.1$, $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$.

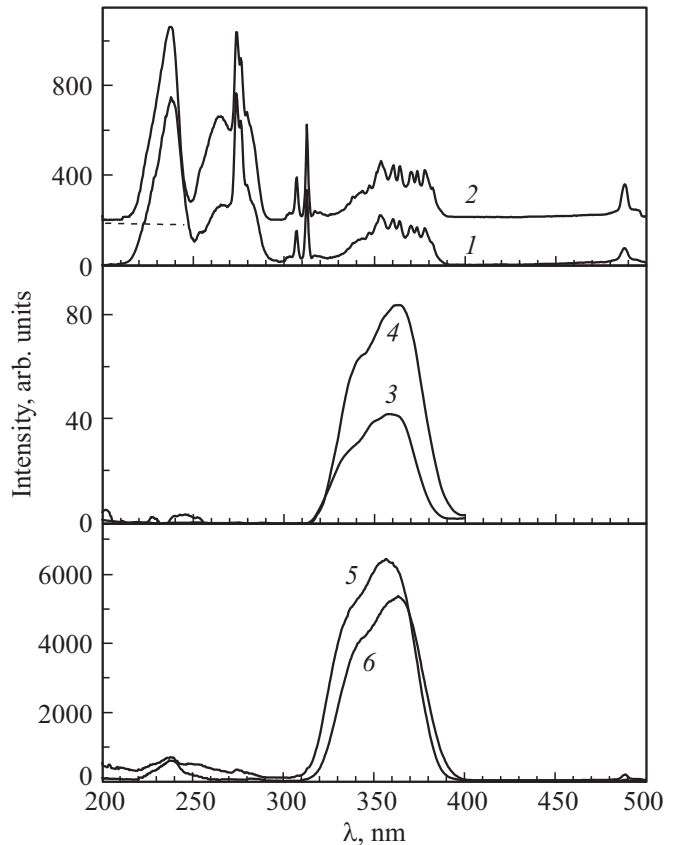


Рис. 10. Спектры возбуждения люминесценции соединений $\text{Gd}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{VO}_3$ и $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.39}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ (пунктир — ось абсцисс для спектра 2): 1. $x = 0$, $y = 0.1$, максимум свечения $\lambda_{\text{max}} = 542.9 \text{ nm}$, исходный; 2. $x = 0$, $y = 0.1$, $\lambda_{\text{max}} = 542.9 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$; 3. $x = 0.01$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$; 4. $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.39}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$, $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$; 5. $x = 0.01$, $y = 0.15$, $\lambda_{\text{max}} = 542.9 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$; 6. $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.39}\text{Ce}_{0.01}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$, $\lambda_{\text{max}} = 542.3 \text{ nm}$, $T_{\text{отж}} = 970^\circ\text{C}$.

и иттрия, легированных тербием, указанные полосы наблюдаются в СВЛ как исходных, так и отожженных при 970°C образцах $\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ (рис. 10, кривые 1, 2), причем интенсивность полосы 266 nm в отожженных образцах существенно выше. Приведенные данные могут свидетельствовать о том, что образцы $\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$, как исходный, так и отожженный, имеют моноклинную структуру (пр. гр. $C2/c$).

Следует также обратить внимание на то, что наличие в СВЛ ионов Tb^{3+} в образцах $\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{VO}_3$ полос резонансного возбуждения ионов Gd^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \sim 273.5$, 276 , 307 и 312.5 nm) (рис. 10, кривые 1, 2) однозначно свидетельствует о переносе энергии электронного возбуждения от Gd^{3+} к Tb^{3+} . Такой же процесс наблюдался нами ранее в образцах $\text{Lu}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01}\text{VO}_3$ при исследовании спектров возбуждения ионов Eu^{3+} , что также обусловлено передачей энергии электронного возбуждения от гадолиния к европию [22].

6.3.3. Спектры возбуждения люминесценции ортоборатов, легированных Ce^{3+} и Tb^{3+}

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в ортоборате $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, полученном гидротермальным синтезом и отожженным при $970^\circ C$, представлены на рис. 9 (спектры 2, 5). СВЛ ионов Ce^{3+} ($\lambda_{max} \sim 420$ nm) этих образцов содержит полосу ~ 362 nm и плечо при ~ 340 nm и совпадает со СВЛ ионов Ce^{3+} в соединении $Y_{0.99}Ce_{0.01}VO_3$ (рис. 9, спектр 1). В то же время интенсивность свечения ионов Ce^{3+} (J_{Ce}) при возбуждении светом, соответствующим максимуму полосы возбуждения Ce^{3+} ($\lambda_{ex} = 362$ nm), в образцах бората иттрия, легированного только 1 at.% Ce ($J_{Ce} = 1045$) (рис. 9, спектр 1) намного превосходит интенсивность свечения церия в борате иттрия, легированном одновременно и 1 at.% Ce, и 10 at.% Tb ($J_{Ce+Tb} = 148$) (рис. 9, спектр 2).

В спектре возбуждения люминесценции наиболее интенсивной полосы свечения ионов Tb^{3+} соединения $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ ($\lambda_{max} = 543.0$ nm), доминирует широкая полоса ($\lambda_{ex} \sim 362$ nm), интенсивность которой на порядок превосходит интенсивности всех других полос, наблюдающихся в СВЛ $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ (рис. 9, спектр 5).

Полоса 362 nm совпадает с полосами в спектрах возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} ($\lambda_{max} = 420$ nm) в ортоборате иттрия, содержащего только 1 at.% Ce, и в ортоборате иттрия, содержащего 1 at.% Ce и 10 at.% Tb (рис. 9, спектр 1 и 2).

Таким образом, свечение ионов Tb^{3+} в соединении $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, отожженном при $970^\circ C$, возникает при возбуждении образца светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов Ce^{3+} ($\lambda_{ex} = 362$ nm). Это однозначно свидетельствует о том, что в $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, как и в борате лютетия, легированном церием и тербием, свечение ионов Tb^{3+} обусловлено переносом энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} в результате кулоновского диполь-дипольного взаимодействия [8,1].

Спектр возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} в соединении $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ содержит ряд узких полос в диапазоне длин волн 320–390 nm. Однако их интенсивность (~ 150 arb.units, рис. 9, спектры 3, 4), более чем на порядок меньше, чем интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в образцах $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ при возбуждении в полосе 362 nm, которая составляет ~ 8520 arb.units (рис. 9, спектр 5).

Поскольку в образцах ортобората иттрия, содержащих Ce^{3+} и Tb^{3+} , свечение ионов Tb^{3+} возникает при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} в результате переноса электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} , то интенсивность свечения Ce^{3+} при возбуждении в полосе поглощения церия ($\lambda_{ex} = 362$ nm) в образце, содержащем только церий, должна быть больше, чем в образце, содержащем одновременно и церий и тербий. Действительно, как отмечалось ранее,

интенсивность свечения ионов Ce^{3+} при возбуждении светом, соответствующим максимуму полосы возбуждения Ce^{3+} ($\lambda_{ex} = 362$ nm), в образцах бората иттрия, легированного только 1 at.% Ce ($J_{Ce} = 1045$) (рис. 9, спектр 1) намного превосходит интенсивность свечения церия в борате лютетия, легированном одновременно 1 at.% Ce и 10 at.% Tb ($J_{Ce+Tb} = 148$) (рис. 9, спектр 2). Сравнивая интенсивности свечения ионов Ce^{3+} при отсутствии и наличии ионов Tb^{3+} , можно определить эффективность переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} из соотношения

$$\eta(\%) = (1 - J_{Ce+Tb}/J_{Ce}) \cdot 100,$$

где J_{Ce} и J_{Ce+Tb} — интенсивности свечения Ce^{3+} в соединениях $Y_{0.99}Ce_{0.01}VO_3$ и $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, при возбуждении в максимуме свечения Ce^{3+} ($\lambda_{ex} = 362$ nm). Величина η для соединения $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, в соответствии с приведенными выше данными, равна $\sim 86\%$. Для ортобората $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$ величина η , рассчитанная таким же способом, равна $\sim 85\%$. Эти данные свидетельствуют о высокой эффективности процесса переноса энергии электронного возбуждения от Ce^{3+} к Tb^{3+} в полученных гидротермальным синтезом соединениях $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ и $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$. Следует отметить, что высокая эффективность переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} ($\sim 82\%$) наблюдалась нами ранее в соединении $Lu_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$ [8].

В спектрах возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} соединений $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$, $Lu_{0.5}Y_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, $Lu_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, как и в СВЛ ортобората иттрия, легированного церием и тербием, доминирует полоса, соответствующая максимуму возбуждения ионов церия. Ее интенсивность в перечисленных выше ортоборатах составляет 6250, 5500, 5000 и 4500 arb.units соответственно. Все остальные полосы более чем на порядок меньше основной полосы в СВЛ ионов Tb^{3+} . В качестве примера на рис. 10, спектр 6 приведен СВЛ $Lu_{0.5}Y_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$. Положение максимума основной полосы в СВЛ перечисленных выше соединений не является величиной постоянной — $\lambda_{ex} \sim 361, 366, 364$ и 365 nm, соответственно. Отметим, что для $YVO_3(Ce, Tb)$ и $LuVO_3(Ce, Tb)$ $\lambda_{ex} \sim 362$ и 367 nm соответственно.

Таким образом, свечение ионов Tb^{3+} в легированных церием и тербием ортоборатах Lu, Y, Gd, $Lu_{0.5}Y_{0.39}$, $Lu_{0.5}Gd_{0.39}$ и $Y_{0.5}Gd_{0.39}$, которое наблюдается при возбуждении образцов светом, соответствующим максимуму возбуждения свечения ионов Ce^{3+} , происходит в результате переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} , который осуществляется в результате кулоновского диполь-дипольного взаимодействия между церием и тербием (ферстеровский механизм переноса энергии).

6.4. Зависимость интенсивностей свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} от температуры отжига ортоборатов

Интенсивность свечения ионов Tb^{3+} в полученных гидротермальным синтезом ортоборатах иттрия и гадолиния, содержащих только тербий, при возбуждении в любой из полос возбуждения иона Tb^{3+} , как и в $LuVO_3(Tb)$ [8], слабо зависит от температуры последующего отжига образца в интервале $T = 300-970^\circ C$ (рис. 6, кривые 1, 2). Это свидетельствует о том, что концентрация ионов тербия в образцах $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ и $Gd_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$, также как и в $LuVO_3(Tb)$, практически не изменяется в результате отжига этих соединений.

В образцах ортоборатов иттрия и гадолиния, содержащих одновременно церий и тербий — $Y_{0.989}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ и $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$, при отжиге в интервале температур $300-750^\circ C$ интенсивности свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} при возбуждении в максимумах полос возбуждения свечения Ce^{3+} в этих соединениях ($\lambda_{ex} = 362$ и 361 nm соответственно) практически не изменяется. Однако отжиг этих образцов при более высоких температурах приводит, как и образцах ортобората лютетия, легированных церием и тербием [8], к резкому и многократному увеличению интенсивностей свечения церия (J_{Ce}) и тербия (J_{Tb}) (рис. 6, кривые 3–6). Например, в образце $Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ интенсивности свечения Tb^{3+} и Ce^{3+} при $\lambda_{ex} = 362$ nm увеличиваются от ~ 8 и ~ 0.3 arb.units в исходном образце до 8520 и 148 arb.units в образце, отожженном при $970^\circ C$ соответственно.

В работе [8] показано, что многократное увеличение интенсивностей свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} при возбуждении в полосе поглощения ионов Ce^{3+} после отжига при $970^\circ C$ полученных гидротермальным синтезом образцов бората лютетия, легированного церием и тербием, является следствием значительного увеличения концентрации ионов Ce^{3+} в образцах в результате диффузии при высоких температурах ионов Ce^{3+} в $LuVO_3(Tb)$ и образования соединения $LuVO_3(Ce, Tb)$.

В пользу того, что и в соединениях $YVO_3(Ce, Tb)$ и $GdVO_3(Ce, Tb)$ радикальное увеличение интенсивности свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} после отжига образцов при $T > 900^\circ C$ связано с увеличением концентрации ионов Ce^{3+} в решетке ортоборатов, свидетельствует тот факт, что зависимости интенсивностей свечения ионов Ce^{3+} в образцах $YVO_3(Ce)$ и $GdVO_3(Ce)$ от температуры отжига и соединениях $YVO_3(Ce, Tb)$ и $GdVO_3(Ce, Tb)$ идентичны (рис. 6, кривые 3–6).

Многократное увеличение интенсивности свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} после отжига при $T = 900-970^\circ C$ наблюдается и в образцах $Lu_{0.5}Y_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, $Lu_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$ и $Y_{0.5}Gd_{0.39}Ce_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$.

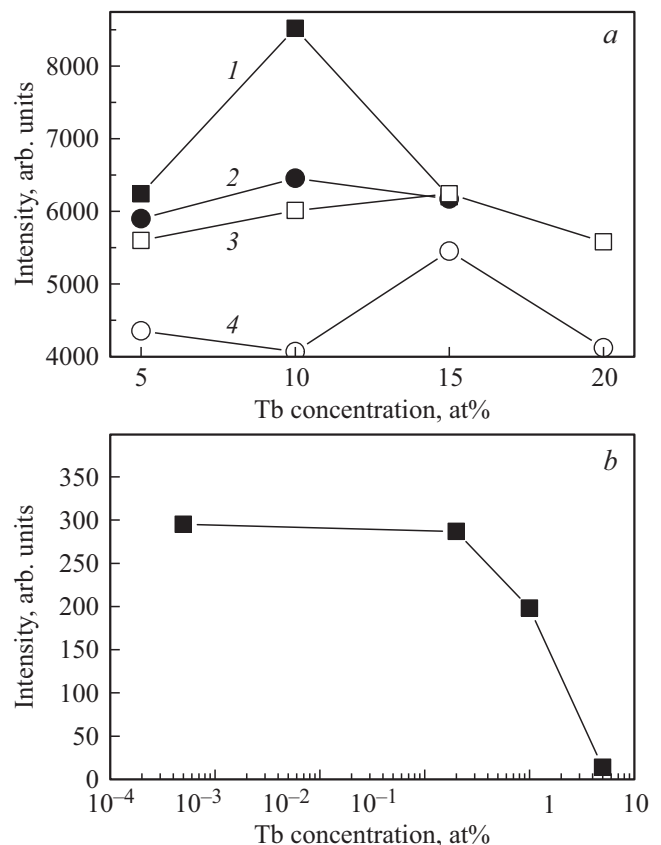


Рис. 11. Зависимости интенсивностей свечения одного из ионов RE^{3+} (Ce^{3+}, Tb^{3+}) в ортоборатах от концентрации иона Tb^{3+} . *a* — изменение интенсивности свечения Tb^{3+} в образцах: 1 — $Y_{0.99-y}Ce_{0.01}Tb_yVO_3$, 2 — $Y_{0.995-y}Ce_{0.005}Tb_yVO_3$, 3 — $Gd_{0.99-y}Ce_{0.01}Tb_yVO_3$, 4 — $Gd_{0.995-y}Ce_{0.005}Tb_yVO_3$ в зависимости от концентрации ионов Tb при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 362$ nm (1, 2) и $\lambda_{ex} = 361$ nm (3, 4). *b* — изменение интенсивности свечения Ce^{3+} ($\lambda_{max} = 420$ nm) в соединении $Y_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$ в зависимости от концентрации Tb^{3+} (в логарифмическом масштабе) при возбуждении светом $\lambda_{ex} = 362$ nm.

Полученные данные по влиянию отжига на интенсивность свечения ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} в исследованных образцах приведены в табл. 1.

На рис. 11, *a* (кривые 1–4) представлены зависимости интенсивности свечения ионов Tb^{3+} от концентрации тербия в образцах $Y_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ и $Gd_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ при двух фиксированных концентрациях церия — 0.5 и 1 at.%. Как видно из этого рисунка, максимумы свечения ионов Tb^{3+} ($J_{Tb})_{max}$ в образцах $Y_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ наблюдаются при концентрации церия 1 at.% и тербия 10 at.%, а в образцах $Gd_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ — при 1 at.% церия и 15 at.% тербия и равны 8520 и 6250 arb.units соответственно. Эти величины J_{Tb} меньше максимальной интенсивности свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении в полосе поглощения Ce^{3+} в ортоборате лютетия, легированном 1 at.% церия и 10 at.% тербия, которая составляет 10250 arb.units [8].

Одной из основных характеристик процесса переноса энергии возбуждения от донора (Ce^{3+}) к акцептору (Tb^{3+}) является величина максимального („порогового“) расстояния (R), при котором осуществляется процесс переноса возбуждения от донора к акцептору. В работе [1] был предложен метод определения значения R , основанный на исследовании зависимости интенсивности свечения Ce^{3+} от концентрации Tb^{3+} в образцах $REVO_3(Ce, Tb)$, при соблюдении двух условий.

1. Донор (Ce^{3+}) и акцептор (Tb^{3+}), замещающие ионы RE^{3+} , расположены случайным образом, независимо друг от друга. Это условие выполняется для образца $YVO_3(Ce, Tb)$, так как ионные радиусы Ce^{3+} и Tb^{3+} (1.081 и 0.956 Å) больше ионного радиуса Y^{3+} (0.928 Å), поэтому ионы, создающие однотипные расталкивающие напряжения в микрокристалле, будут располагаться на максимально возможном удалении друг от друга.

2. Концентрация донора (Ce^{3+}) в образце $Y_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ такова, что среднее расстояние между ионами Ce^{3+} больше, чем $2R$. При используемой нами при определении R концентрации Ce (0.025 at.%) среднее расстояние между ионами Ce^{3+} составляет ~ 80 Å, а величина R находится предположительно в пределах 10–30 Å, поэтому условие 2 также выполняется.

При отсутствии переноса электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} интенсивность свечения ионов Ce^{3+} (J_{Ce}) не будет зависеть от концентрации тербия. Однако J_{Ce} начнет уменьшаться при возникновении переноса электронного возбуждения от Ce^{3+} и Tb^{3+} . Как показано в работе [8], среднее расстояние между ионами Tb^{3+} , при котором начинает уменьшаться интенсивность свечения Ce^{3+} , равно $2R$.

Зависимость интенсивности свечения ионов Ce^{3+} от концентрации тербия в соединении $Y_{0.99975-y}Ce_{0.00025}Tb_yVO_3$ при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 362$ nm приведена на рис. 11, *b*. Как следует из рис. 11, *b* интенсивность свечения Ce^{3+} начинает быстро уменьшаться при концентрациях Tb , больших, чем 0.2 at.%. На основании этого значения концентрации Tb и учитывая, что параметры элементарной ячейки ватеритной модификации бората иттрия равны: $a = 11.343$ Å, $b = 6.555$ Å, $c = 9.573$ Å, $\beta = 112.99^\circ$, а элементарная ячейка содержит 12 атомов Y^{3+} [31], из простых расчетов следует, что „пороговое“ расстояние (R), на котором осуществляется перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} в соединении $Y_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$ равно ≈ 16 Å. В ортоборате $Lu_{1-x-y}Ce_xTb_yVO_3$, „пороговое“ расстояние R , определенное в работе [8] таким же образом, составляет 19.5 Å и близко к значению R , определенному в настоящей работе.

В работе [30] это „пороговое“ расстояние (R), определялось из соотношения, предложенного G. Blasse

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

где V — объем элементарной ячейки, N — число катионов в элементарной ячейке, X — общая концен-

трация донора и акцептора, при которой интенсивность свечения донора уменьшается в 2 раза при добавлении ионов акцептора.

Для ватеритной модификации YVO_3 $V = 655.2$ Å³, $N = 12$ [29,30], а X для $YVO_3: (Ce^{3+}, Tb^{3+})$, согласно рис. 11, *b*, равно 0.01725, поэтому, определенная по формуле G. Blasse величина $R_c \sim 18$ Å, что близко к $R \sim 16$ Å определенной нами по изменению интенсивности свечения ионов Ce^{3+} от концентрации тербия. Следует отметить, что, определенная по соотношению G. Blasse для соединения $Ba_3Gd(PO_3)_4: (Ce^{3+}, Tb^{3+})$, величина $R_c = 16.16$ Å [32].

Таким образом, близкие значения 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.

7. Заключение

Обнаружено, что высокотемпературный отжиг полученных гидротермальным синтезом ортоборатов гадолиния и иттрия, активированных церием и тербием, а также твердых растворов ортоборатов на основе иттрия, гадолиния и лютеция $RECe_{0.01}Tb_{0.1}VO_3$, где ($RE = Lu_{0.5}Gd_{0.39}; Lu_{0.5}Y_{0.39}; Y_{0.5}Gd_{0.39}$), увеличивает более чем на два порядка интенсивность свечения ионов Tb^{3+} при возбуждении образцов в полосе возбуждения ионов Ce^{3+} . Это свидетельствует о том, что свечение ионов тербия происходит в результате переноса энергии электронного возбуждения от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} , который осуществляется по механизму кулоновского диполь-дипольного взаимодействия между церием и тербием (Ферстеровский механизм переноса энергии). В то же время, отжиг образцов, не содержащих церий, не приводит к заметному изменению интенсивности свечения ионов Tb^{3+} . Многократное увеличение интенсивности свечения ионов тербия при отжиге образцов является следствием значительного увеличения концентрации ионов Ce^{3+} в ортоборатах.

По предложенной нами ранее методике [1] экспериментально определено для $YVO_3(Ce, Tb)$ максимальное („пороговое“) расстояние (R), при котором может осуществляться процесс переноса возбуждения от церия к тербию. Это расстояние равно ~ 16 Å.

Показано, что значительное увеличение интенсивности свечения исследованных ортоборатов обусловлено высокой эффективностью переноса энергии от ионов Ce^{3+} к Tb^{3+} , которая составляет $\sim 85\%$.

Согласно данным рентгенофазового анализа исследованные образцы имеют структуру ватерита, причем рентгеновский спектр исходного соединения $Y_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$, хорошо описывается гексагональной решеткой с пространственной группой $P6_3/m$, а $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$ может описываться

как гексагональной решеткой (пространственная группа $P6_3/m$), так и моноклинной (пространственная группа $C2/c$). Отожженные образцы $Y_{0.845}Ce_{0.005}Tb_{0.15}VO_3$ и $Gd_{0.84}Ce_{0.01}Tb_{0.15}VO_3$ имеют моноклинную решетку с пространственной группой $C2/c$.

В спектрах возбуждения люминесценции ионов Tb^{3+} отоженных при высокой температуре ортоборатов $Y_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ и $Gd_{0.9}Tb_{0.1}VO_3$ наблюдается появление новых полос: $\lambda_{max} \sim 260, \sim 270$ и 278 nm ($YVO_3(Tb)$), и $\lambda_{max} \sim 254$ и 266 nm ($GdVO_3(Tb)$), что может быть признаком того, что образцы имеют моноклинную решетку.

В ИК-спектрах отоженных образцов $YVO_3(Tb)$ появляется новая полоса 1032 cm^{-1} . Возникновение этой полосы может свидетельствовать о том, что образец имеет моноклинную решетку (пр. гр. $C2/c$).

На основании анализа спектров люминесценции исследованных ортоборатов сделано предположение о том, что в соединениях $YVO_3(Tb)$, $GdVO_3(Tb)$, $GdYVO_3(Tb)$, $LuYVO_3(Tb)$ и $LuGVO_3(Tb)$ анионы кислорода, окружающие ионы Tb^{3+} , имеют две преобладающие конфигурации.

Учитывая высокую интенсивность свечения, радиационную, химическую стабильность и высокую теплопроводность исследованных ортоборатов, они могут рассматриваться в качестве эффективных зеленых люминофоров для светодиодных источников света.

Выражаем благодарность Е.Ю. Постновой за исследование морфологии образцов, Н.Ф. Прокопюку за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. ФТТ **58**, 564 (2016).
- [2] Xiao-Cheng Jiang, Ling-Dong Sun, Chun-Hua Yan. J. Phys. Chem. B **108**, 3387 (2004).
- [3] J. Ma, Q. Wu, Y. Ding, Yun Chen. Cryst. Growth Design **7**, 8, 1553 (2007).
- [4] Jun Yang, Chunxia Li, Xiaoming Zhang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang, Huaiyong Li, Jun Lin. Chem. Eur. J. **14**, 4336 (2008).
- [5] Jun Yang, Cuimiao Zhang, Lili Wang, Zhiyao Hou, Shanshan Huang, Hongzhou Lian, Jun Lin. J. Solid State Chem. **181**, 2672 (2008).
- [6] Yanping Li, Jiahua Zhang, Xia Zhang, Yongshi Luo, Shaozhe Lu, Xinguang Ren, Xiaojun Wang, Lingdong Sun, Chunhua Yan. Chem. Mater. **21**, 468 (2009).
- [7] Jun Yang, Honggui Zhang, Zhenling Wang, Chengzhi Huang, Lei Zou, Peng Cai, Yunfei Zhang, Shanshan Hu. J. Mater. Sci. **48**, 2258 (2013).
- [8] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, О.Г. Рыбченко. ФТТ **59**, 1150 (2017).
- [9] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, J.C. Cousseins. J. Solid State Chem. **128**, 261(1997).
- [10] R.E. Newnham, M.J. Redman, R.P. Santoro. J. Am. Ceram. Soc. **46**, 253 (1963).
- [11] Zhang Hao, Chen Jindeng, Guo Hai. J. Rare Earths **29**, 822 (2011).
- [12] Zhongyi Zhang, Yunhong Zhang, Xiaoli Li, Jianhua Xuc, Yan Huang. J. Alloys Comp. **455**, 280 (2008).
- [13] Ling Li, Shihong Zhou, Siyuan Zhang. Solid State Sci. **10**, 1173 (2008).
- [14] A. Szczeszak, T. Grzyb, St. Lis, R.J. Wiglusz. Dalton Transactions **41**, 5824 (2012).
- [15] C.E. Weir, E.R. Lippincott. J. Res. Nature Bur. Std.-A. Phys. Chem. A **65**, 173 (1961).
- [16] J.H. Denning, S.D. Ross. Spectrochim. Acta A **28**, 1775 (1972).
- [17] Xiao-Cheng Jiang. Ordered nanosheet-based $YVO_3:Eu^{3+}$ assemblies: synthesis and tunable luminescent properties Ser. of Selected Papers from Chun-Tsung Scholars. Peking University (2003). <http://dean.pku.edu.cn/bksky/2000jzljw/14.pdf>.
- [18] Yu Hua Wang, Chun Fang Wu, Jia Chi Zhang. Mater. Res. Bull. **41**, 1571 (2006).
- [19] Jie Ma, Qingsheng Wu, Yun Chen, Yijun Chen. Solid State Sci. **12**, 503 (2010).
- [20] A. Szczeszak, K. Kubasiewicz, T. Grzyb, S. Lis. J. Luminescence **155**, 374 (2014).
- [21] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 19 (2015).
- [22] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, Т.Н. Фурсова, И.М. Шмытько. ФТТ **57**, 1558 (2015).
- [23] M.J. Weber, S.E. Derenso, C. Dujardin. Proc. 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. Method. Phys. Res. A **537**, 144 (2005).
- [25] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. Am. Miner. **46**, 1030 (1961).
- [26] J. Hälsö. Inorg. Chim. Acta **139**, 257 (1987).
- [27] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. Opt. Mater. **29**, 697 (2005).
- [28] Е.В. Мальчукова, А.И. Непомнящих, В. Boizot, Т.С. Шамирзаев, G. Petite. ФТТ **52**, 1789 (2010).
- [29] L. Skuja. J. Non-Cryst. Solids **239**, 16 (1998).
- [30] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite. Appl. Opt. **2**, 675 (1963).
- [31] J.H. Lin, D. Sheptyakov, Y.X. Wang, P. Allenspach. Chem. Mater. **16**, 2418 (2004).
- [32] Y. Jin, Y.Hu, Li Chen, X. Wang, Z. Mu, G. Ju, Z. Yang. Physica B **436**, 105 (2014).

Редактор Т.Н. Василевская