

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

Гусев Григорий Андреевич

**Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния,  
активированных  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$**

1.3.8 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н. Заморянская Мария Владимировна

Санкт-Петербург - 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| <b>Введение</b> .....   | 4  |
| <b>Глава 1. Люминесценция и структура оксидных широкозонных материалов (Литературный обзор)</b> ..... | 14 |
| 1.1. Танталаты и ниобаты редкоземельных элементов. Люминесцентные свойства .....                      | 14 |
| 1.2. Структура соединений $ABO_4$ .....   | 18 |
| 1.3. Методы получения танталатов и ниобатов редкоземельных элементов .....                            | 21 |
| 1.4. Твердые растворы как эффективные функциональные материалы.....                                   | 22 |
| 1.5. Люминесценция редкоземельных ионов. Ионы европия.....  | 27 |
| <b>Глава 2. Получение тантало-ниобатов гадолиния и методы их исследования</b> .....                   | 33 |
| 2.1. Оптимизация синтеза методом соосаждения .....  | 33 |
| 2.2. Исследование условий синтеза порошков тантало-ниобатов гадолиния.....                            | 36 |
| 2.3. Методы исследования полученных образцов .....  | 40 |
| 2.3.1. Методы контроля элементного и фазового составов .....  | 40 |
| 2.3.2. Методы исследования люминесцентных свойств .....   | 46 |
| 2.3.3. Кинетика КЛ. Эффективность захвата возбуждения различными излучательными уровнями РЗИ.....     | 50 |
| <b>Глава 3. Структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния</b> .....                                 | 54 |
| 3.1. Элементный состав полученных материалов.....   | 54 |
| 3.2. СЭМ изображения .....  | 56 |
| 3.3. Фазовый состав.....  | 57 |
| 3.4. Структура и структурные параметры основной фазы.....   | 61 |
| <b>Глава 4. Люминесцентные свойства тантало-ниобатов гадолиния</b> .....                              | 68 |
| 4.1. Спектры КЛ и концентрационные зависимости интенсивности люминесценции .....                      | 68 |
| 4.2. Спектры фотолюминесценции.....   | 75 |
| 4.3. Тонкая структура полос люминесценции $Eu^{3+}$ в $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ .....           | 79 |
| 4.4. Кинетика затухания излучательных полос $Eu^{3+}$ и $Tb^{3+}$ .....                               | 84 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Глава 5. Захват возбуждения и передача энергии в тантало-ниобатах гадолиния, активированных <math>\text{Eu}^{3+}</math> и <math>\text{Tb}^{3+}</math></b> .....                         | 88  |
| 5.1. Эффективность захвата возбуждения уровнями активатора в $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .....   | 88  |
| 5.2. Спектры возбуждения люминесценции серий $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ и $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ..... | 91  |
| 5.3. Передача энергии возбуждения к активаторам в материалах, активированных $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ .....   | 95  |
| 5.3.1. Передача энергии от $\text{Tb}^{3+}$ к $\text{Eu}^{3+}$ на примере модельных образцов кубического $\text{ZrY}\text{O}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ .....                        | 95  |
| 5.3.2. Передача энергии возбуждения к активаторам в $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .....  | 101 |
| <b>Заключение</b> .....  | 109 |
| <b>Список публикаций автора по теме диссертации</b> .....  | 111 |
| <b>Благодарности</b> .....   | 113 |
| <b>Список сокращений и условных обозначений</b> .....  | 114 |
| <b>Список литературы</b> .....   | 115 |
| <b>Приложение 1 – Сводная таблица всех синтезированных составов тантало-ниобатов гадолиния</b> .....   | 127 |
| <b>Приложение 2 – Диаграмма Дике (схема электронных уровней для ионов <math>\text{Ln}^{3+}</math>)</b> .....   | 129 |

## Введение

### Актуальность темы:

Разработка новых функциональных материалов на основе широкозонных оксидных веществ, а также методов их синтеза остается важной прикладной задачей. Такие материалы используются в качестве рабочих тел лазеров [1], термостойких покрытий [2], преобразователей высокоэнергетического излучения в излучение оптического диапазона (сцинтилляторов), люминофоров [3] и т.п. В свою очередь, сцинтилляторы и люминофоры широко применяются в промышленности (дозиметрия), науке, медицине и геологии [4, 5].

Среди перспективных оксидных материалов особое внимание заслуживают ниобаты и танталаты редкоземельных элементов ( $\text{LnNbO}_4$  и  $\text{LnTaO}_4$ ).  $\text{LnNbO}_4$  и  $\text{LnTaO}_4$  обладают высокой механической, радиационной и химической стойкостью и перспективными люминесцентными свойствами [6, 7]. Их отличительной особенностью является наличие собственной полосы люминесценции, которая связана с группами  $\text{NbO}_4^{3-}$  или  $\text{TaO}_4^{3-}$  [6]. Эти группы могут действовать как сенсibilizаторы люминесцентных центров, таких как редкоземельные ионы (РЗИ) [8, 9]. Кроме того, танталаты редких земель обладают одним из самых больших значений среднего атомного номера среди сцинтилляторов [10]. Эта характеристика важна для увеличения поглощения высокоэнергетического излучения. Чем она больше, тем лучше вещество способно поглощать такое излучение. Ниобаты и танталаты гадолиния интересны тем, что гадолиний в составе данных веществ выступает активным переносчиком возбуждения к излучательным центрам [11].

Совмещение ниобия и тантала в твердых растворах тантало-ниобатов может дать материал с особыми свойствами [12, 13]. Таким твердым растворам посвящено ограниченное количество исследований. Танталаты и ниобаты гадолиния, активированные ионами редкоземельных элементов, изучались в ряде работ [14, 15]. Однако активация твердых растворов тантало-ниобатов гадолиния

редкоземельными ионами в литературе практически не представлена. Их люминесцентные и структурные свойства не исследованы.

Помимо создания перспективного функционального материала не менее важным является ряд фундаментальных задач. При разработке новых сцинтилляторов и люминофоров, в особенности активированных РЗИ, актуальными вопросами остаются механизмы преобразования высокоэнергетического возбуждения в оптическое излучение. Большинство работ, посвященных изучению этого преобразования, связано с измерением выхода люминесценции в твердых, жидких и газообразных сцинтилляторах при различных способах возбуждения [16-19]. Как правило, авторы измеряют выход люминесценции, не описывая механизмы возбуждения люминесцентных центров или используя феноменологические схемы. Единой модели, описывающей механизм преобразования высокоэнергетического возбуждения в оптическое излучение, в настоящий момент не существует. Это связано, в первую очередь, с тем, что при возбуждении широкозонного материала энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, механизмы релаксации возбуждения определяются не только электронным строением самого материала, но и его особенностями, связанными с существованием собственных дефектов, а также расположением возбужденных энергетических уровней активаторов по отношению к дну зоны проводимости и положению уровня Ферми. В данных процессах существенную роль играют высокоэнергетические уровни активаторов – центров люминесценции. Несмотря на то, что они характеризуются слабой интенсивностью в спектре излучения, они могут выполнять роль доноров энергии для более низкоэнергетических уровней этого же активатора [20].

Хорошо известно, что локальная симметрия редкоземельного иона определяет структуру его спектра излучения. Во многих случаях это свойство, в первую очередь трехвалентного иона европия, используется для исследования локальной симметрии различных материалов [21]. Однако в основном эти исследования связаны с люминесценцией наиболее интенсивных переходов с

излучательного уровня  ${}^5D_0$ . Информация по структуре спектров РЗИ для высокоэнергетических переходов ограничена.

Комплексное исследование структуры полос люминесценции, влияние на нее структурных свойств материала; изучение концентрационных зависимостей и вероятностей возбуждения различных уровней активаторов для тантало-ниобатов ранее не проводилось. Решение этих задач является актуальным в связи с огромным влиянием описанных явлений на конечный выход оптического излучения для широкозонных материалов, активированных редкоземельными ионами при высокоэнергетическом возбуждении.

**Целью** настоящей работы является синтез и исследование люминесцентных и структурных свойств тантало-ниобатов гадолиния, активированных трехвалентными ионами европия и/или тербия.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1) Оптимизировать схему получения тантало-ниобатов гадолиния (неактивированных и активированных РЗИ) методом соосаждения с последующей прокалкой. Получить серии твердых растворов  $GdNb_yTa_{1-y}O_4$ ,  $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ ,  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ ,  $(Gd_{1-x-z}Eu_xTb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$  ( $x, y, z=0\div 1$ );

2) Провести комплексное исследование элементного и фазового составов, структурных параметров, однородности распределения элементов для полученных образцов тантало-ниобатов гадолиния;

3) Исследовать люминесцентные свойства полученных тантало-ниобатов гадолиния методами катодо- и фотолюминесценции. Определить оптимальное соотношение Nb/Ta и концентрации активаторов для максимальной интенсивности люминесценции. Исследовать тонкую структуру спектров люминесценции  $Eu^{3+}$  серии  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$  в зависимости от соотношения Nb/Ta;

4) Исследовать кинетику затухания различных полос люминесценции, связанных с РЗИ, в тантало-ниобатах гадолиния;

5) Исследовать эффективность захвата высокоэнергетического возбуждения различными излучательными уровнями  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ ;

6) Получить и интерпретировать спектры возбуждения образцов тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ. Предложить схемы передачи энергии возбуждения в материалах различных синтезированных серий;

7) Исследовать передачу энергии возбуждения к тербию и европию, взаимодействие между этими ионами в серии  $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

### **Научная новизна:**

1) Впервые порошки тантало-ниобатов гадолиния были получены оптимизированным методом соосаждения с последующей прокалкой. Впервые были синтезированы порошки тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ ), и получена керамика на их основе.

2) Впервые подробно изучены структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ ). Получены концентрационные зависимости параметров моноклинной решетки от соотношения Nb/Ta и содержания активатора.

3) Впервые детально исследованы фото- и катодолюминесцентные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ ). Изучены зависимости интенсивности люминесценции и времен затухания излучательных переходов активатора от содержания активатора и соотношения Nb/Ta в образце. Показана зависимость штарковского расщепления излучательных полос  $\text{Eu}^{3+}$  от структурных параметров материала. Подтверждено влияние границ кристаллитов, составляющих керамику, на времена затухания полос излучения РЗИ.

4) Впервые определены эффективности захвата возбуждения излучательных уровней  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в тантало-ниобатах гадолиния. Исследованы спектры возбуждения для этих материалов и предложены схемы передачи энергии в них. В том числе, впервые исследован процесс передачи энергии возбуждения к европию и тербию, а также взаимодействие между этими ионами в  $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

### **Практическая значимость:**

Тантало-ниобат гадолиния – перспективный люминесцирующий материал в связи с его высокой химической, механической, радиационной стойкостью и высокой способностью к поглощению ионизирующего излучения. Активация этого вещества РЗИ позволяет получить материал, ярко светящийся под действием высокоэнергетического возбуждения. Такой материал может широко использоваться в качестве порошкообразного люминофора или керамического сцинтиллятора в таких областях, как медицина, геология, наука (основной элемент детекторов высокоэнергетического излучения).

Оптимизированная схема синтеза позволяет получать тантало-ниобаты гадолиния более дешевым способом, по сравнению с аналогичными методами. Максимальные используемые при синтезе температуры находятся в диапазоне 1200-1400 °С, а среднее время спекания керамики не превышает 4 часов.

Исследования влияния структурных параметров на спектры люминесценции, в том числе изучение высокоэнергетических переходов, оценка эффективности захвата высокоэнергетического возбуждения излучательными уровнями, позволяют лучше понять механизмы преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое, что является очень важным при разработке эффективных сцинтилляторов, гамма- и рентгенолюминофоров.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1) Величина штарковского расщепления уровней  $\text{Eu}^{3+}$  в ряду от ниобата к танталату гадолиния в твердых растворах  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  возрастает. Это связано с уменьшением объема элементарной ячейки, которое приводит к увеличению локального поля, действующего на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ .

2) Эффективность захвата возбуждения уровня  $^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  в танталате гадолиния выше, чем в твердых растворах, содержащих ниобий. Это связано с тем, что каналы возбуждения уровня  $^5\text{D}_0$  в этих материалах различны. В танталатах гадолиния существенную роль играют возбужденные уровни энергии, относящиеся к  $\text{Gd}^{3+}$ .



3) В тантало-ниобатах гадолиния, активированных  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , независимо от соотношения Nb/Ta, наблюдается как передача энергии от ионов  $\text{Tb}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ , так и обратный процесс – передача энергии от ионов  $\text{Eu}^{3+}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$ .

### **Апробация работы:**

Результаты, относящиеся к данной диссертации, были представлены на семинарах лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также на следующих российских и международных конференциях:

1) 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8) 2019, Poland, Wroclaw, June 9-14 2019;

2) Международная конференция Физика.СПб, Санкт-Петербург, 22-24 октября 2019 г.;

3) XLVIII «Неделя науки СПбПУ», Санкт-Петербург, 18-23 ноября 2019 г.;

4) Международная конференция Физика.СПб, Санкт-Петербург, 19-23 октября 2020 г.;

5) «Неделя науки ИФНиТ 2020», Санкт-Петербург, 16-20 ноября 2020 г.;

6) Международная конференция Физика.СПб, Санкт-Петербург, 18-22 октября 2021 г.;

7) Объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (КЭЛТ 2021), Черноголовка, 13-17 сентября 2021 г.;

8) Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РедМет-2021), Москва, 9-10 декабря 2021 г.;

9) XVIII Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (IFS-2022), Москва, 22-27 августа 2022 г.;

10) IV Всероссийская научная конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», Апатиты, 17-21 апреля 2023 г.

Результаты были получены в том числе в рамках реализации двух грантов РФФИ (мол\_нр №19-33-50149 и Аспиранты №20-32-90088) и гранта «УМНИК» 2019.

Кроме того, результаты работы были неоднократно отмечены грантами Комитета по науке и высшей школе правительства Санкт-Петербурга, такими как: Грант для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2019, 2020, 2022 гг.; Субсидия физическим лицам в возрасте до 35 лет, являющимся молодыми учеными (за исключением студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга), молодыми кандидатами наук вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2022 г. Также диссертант являлся лауреатом стипендии правительства РФ (по приоритетным направлениям) 2020-2021 гг.

**Достоверность** полученных результатов обуславливается применением современных экспериментальных методов измерений с использованием высокоточного оборудования, достоверных методов обработки данных. Полученные данные согласуются с литературными источниками и воспроизводимы с большой точностью.

**Личный вклад** диссертанта заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач; оптимизации схемы синтеза тантало-ниобатов гадолиния; выполнении пробоподготовки; проведении экспериментальных исследований; обработке, обсуждении и публикации полученных результатов. Экспериментальные данные, связанные со спектрами катодолюминесценции,

кинетическими измерениями люминесценции, исследованиями эффективности захвата различными излучательными уровнями РЗИ, получены автором лично.

Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем Загорянской М.В.

Оптимизация метода синтеза проведена совместно с сотрудниками Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева под руководством Маслобоевой С.М.

Экспериментальное исследование структурных свойств проведено на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А.Ф. Иоффе Яговкиной М.А.

Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнены на оборудовании того же ЦКП Нащекимым А.В.

Экспериментальные данные рентгеноспектрального микроанализа получены совместно с Поповой Т.Б. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Фотолюминесцентные экспериментальные данные получены Васильевым Е.А. (ЦКП Горного Университета) и Кравцом В.А. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Измерения образцов  $ZrYO_2:Eu^{3+}, Tb^{3+}$  проводились совместно с Шакировой А.А. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

### **Публикации:**

Основные результаты исследований, представленные в диссертации, изложены в 10 работах, индексируемых в WoS, Scopus и РИНЦ. Четыре работы входят в состав журналов первого или второго квартала, в двух из которых соискатель является первым и ключевым автором. По материалам работы было опубликовано 10 тезисов конференций. Список работ приведен в конце диссертации.

### **Объем и структура диссертации:**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Полный объем диссертации составляет 129 страниц,

включающих 61 рисунок и 12 таблиц. Список литературы содержит 124 наименования. Формулы, рисунки и таблицы в диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы сквозная.

Во **введении** дана актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна, показана апробация и достоверность результатов, описан личный вклад диссертанта.

В **первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертации. Описано современное состояние в области исследования танталатов, ниобатов редкоземельных элементов и их твердых растворов. Раскрыты основные вопросы, касающиеся люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , использования  $\text{Eu}^{3+}$  как люминесцентного зонда для определения локального окружения, а также передачи энергии возбуждения в этой паре.

**Вторая глава** посвящена описанию оптимизации метода синтеза тантало-ниобатов гадолиния, а также основным методам исследования полученных образцов. Способ синтеза методом соосаждения, с последующим холодным прессованием порошков, имел температуру спекания до  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и был использован для получения четырех серий тантало-ниобатов гадолиния – неактивированных, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , либо  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  –  $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $x = 0.01\div 0.4$ ;  $y = 0\div 1$ ;  $z = 0.05-0.3$ ). Основными методами исследования полученных материалов являлись: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА); рентгенодифракционный фазовый анализ (РДФА); фотолюминесценция (ФЛ) и локальная катодолюминесценция (КЛ). Кроме того, подробно описана методика определения эффективности захвата возбуждения различными излучательными уровнями активатора.

В **третьей главе** представлены результаты исследования элементного и фазового составов полученных материалов, представлены СЭМ изображения. Определена и описана структура исследованных тантало-ниобатов гадолиния, изучены зависимости параметров моноклинной элементарной ячейки от соотношения Nb/Ta и содержания активатора. Подтверждено образование твердого раствора замещения тантало-ниобатов гадолиния.

**Четвертая глава** посвящена люминесцентным свойствам серий  $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ;  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  и  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ . Исследованы спектры ФЛ и КЛ, приведена их подробная интерпретация. На основании концентрационных зависимостей интенсивностей КЛ и времен затухания показаны оптимальные концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  для максимизации интенсивности люминесценции. Обсуждаются причины наблюдения двух компонент в кривой затухания полос, связанных с переходами  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  и  ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$   $\text{Tb}^{3+}$ . Также подробно рассмотрена тонкая структура спектров КЛ  $(\text{Gd}_{0.94-x}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  в зависимости от соотношения Nb/Ta.

**В пятой главе** показаны результаты исследований эффективности захвата возбуждения различными излучательными уровнями активаторов в  $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ . Подробно рассмотрены спектры возбуждения различных излучательных уровней и предложены схемы передачи энергии в исследованных материалах. Кроме того, в главе показана передача энергии от тербия к европию на примере  $\text{ZrYO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ , основываясь на данных люминесценции, кинетических зависимостей и спектров возбуждения. Представлены результаты исследования передачи энергии к активатором для  $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

**В заключении** описаны основные выводы диссертации.

# Глава 1. Люминесценция и структура оксидных широкозонных материалов (Литературный обзор)

## 1.1. Танталаты и ниобаты редкоземельных элементов. Люминесцентные свойства

Оксиды  $ABO_4$  ( $A = La, Gd, Y, Lu$  и др.;  $B = V, Nb, Ta$  и др.) представляют большой интерес в связи со свойствами их кристаллической решетки, которая может вмещать в себя комбинации элементов в различных степенях окисления, образующих различные структуры [22, 23]. Такие вещества имеют широкое применение, например, в качестве рабочих тел лазеров и люминофоров [24, 25].

Среди подобных материалов особое внимание заслуживают танталаты и ниобаты редкоземельных элементов ( $LnNbO_4$  и  $LnTaO_4$ ,  $Ln$  – лантаноид). Они имеют такие преимущества, как высокая механическая, химическая и радиационная стойкости, высокая плотность и большой средний атомный номер [6, 7]. Последнее свойство обуславливает высокую степень поглощения высокоэнергетического излучения. Немаловажной особенностью является наличие собственной полосы люминесценции, которая связана с группами  $NbO_4^{3-}$  или  $TaO_4^{3-}$  [6]. Кроме того, ионы редкоземельных элементов могут быть легко заменены другими трехвалентными ионами-активаторами для получения характерного люминесцентного излучения от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона [26]. Группы  $NbO_4^{3-}$  или  $TaO_4^{3-}$  в таком случае могут действовать как сенсibilизатор люминесцентных центров, таких как редкоземельные ионы (РЗИ) [8].

Можно привести следующие примеры исследований люминесцентных свойств соединений  $LnNbO_4$  и  $LnTaO_4$ . В работе [27] были изучены люминофоры  $La_{0.75}Eu_{0.25}NbO_4$  и  $La_{0.65}Eu_{0.25}Bi_{0.10}NbO_4$ . Было показано, что эти два люминофора могут быть предложены в качестве перспективных кандидатов на замену  $Y_2O_3S:0.05Eu^{3+}$  для применения в светодиодах, излучающих в ближнем УФ, на

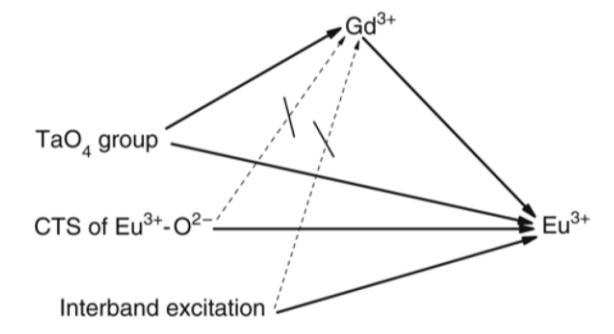
основе InGaN. Кроме того, добавление  $\text{Bi}^{3+}$  приводило к появлению полосы возбуждения  $^5\text{D}_0 \text{Eu}^{3+}$  около 320 нм. В других работах также было показано, что добавление висмута к ниобатам, содержащим  $\text{Eu}^{3+}$ , ведет к увеличению интенсивности свечения европия [28]. Активированный  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$   $\text{LuTaO}_4$  был успешно синтезирован в работе [29]. Полученные материалы имели яркую люминесценцию с максимальной интенсивностью полосы 613 нм, соответствующей электрическому дипольному переходу  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}$ , либо полосы 547 нм, соответствующей переходу  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5 \text{Tb}^{3+}$ . Было определено время жизни флуоресценции  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Оно составляло 1,51 мс и 1,04 мс соответственно. Полученные результаты показали, что оба материала являются перспективными рентгеновскими люминофорами. В работе [30] впервые представлены лазерные кристаллы на основе  $\text{YNbO}_4\text{:Nd}$ . Максимум интенсивности излучения для них находился на длине волны 1066,3 нм. Время жизни полосы, связанной с переходом с уровня  $^4\text{F}_{3/2}$  составляло 152 мкс. Максимальная выходная мощность 1,12 Вт получалась при падающей мощности 5,0 Вт, что соответствовало эффективности преобразования излучения в 22,4%. Исследования показали, что кристалл  $\text{YNbO}_4\text{:Nd}$  является перспективным лазерным материалом.

Также можно отметить работы, посвященные таким материалам, как  $\text{EuTaO}_4$  [31],  $\text{LaNbO}_4\text{:Pr}^{3+}$ ,  $\text{GdNbO}_4\text{:Pr}^{3+}$ ,  $\text{YNbO}_4\text{:Pr}^{3+}$  [32],  $\text{NdTaO}_4$ ,  $\text{ErTaO}_4$  и  $\text{YbTaO}_4$  [33],  $\text{TbNbO}_4$  [34],  $\text{YTaO}_4\text{:Er}^{3+}$  и  $\text{YTaO}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [35],  $\text{YTaO}_4$ ,  $\text{ScTaO}_4$ ,  $\text{LaTaO}_4$ ,  $\text{LuTaO}_4$  и  $\text{GdTaO}_4$  [36]. Представленные публикации подтверждают перспективность использования  $\text{LnNbO}_4$  и  $\text{LnTaO}_4$  в качестве функциональных люминесцирующих материалов.

Танталаты и ниобаты гадолиния выделяются среди рассмотренных соединений благодаря тому, что Gd, входящий в их состав, активно участвует в передаче энергии возбуждения к активаторам [11].

Широкая полоса собственной люминесценции, связанная с группами  $\text{NbO}_4^{3-}$ , в ниобатах гадолиния обычно имеет максимум интенсивности в диапазоне 440-455 нм [12]. Полоса собственной люминесценции, связанная с группой  $\text{TaO}_4^{3-}$  в танталатах гадолиния, при комнатной температуре, не наблюдается [37]. Это

связано с передачей энергии от этих групп к гадолинию, с последующим концентрационным тушением последнего. В работе [38] представлена схема передачи энергии возбуждения к центру люминесценции (в данном случае  $\text{Eu}^{3+}$ ) по различным каналам для  $\text{GdTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 1.1).



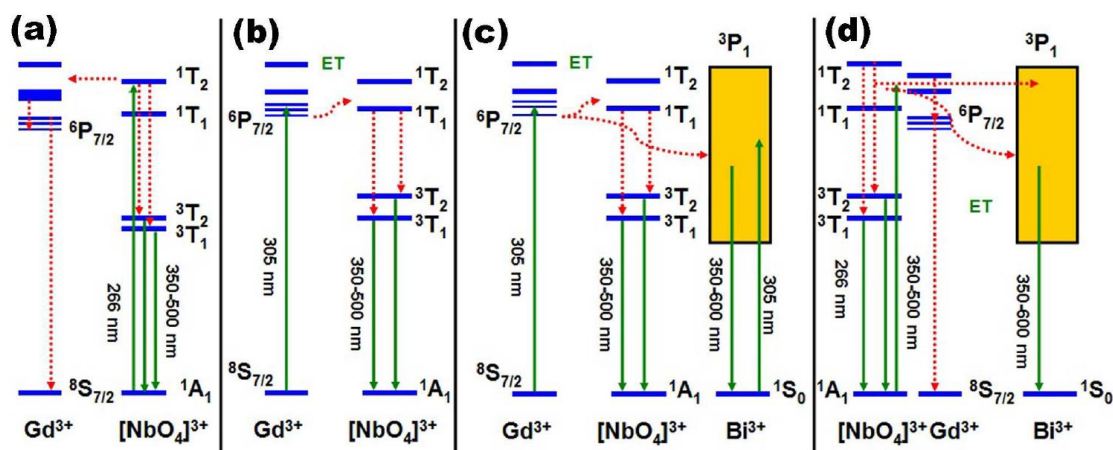
**Рис. 1.1.** Схематическое изображение процессов переноса энергии возбуждения между различными полосами возбуждения в  $\text{GdTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$  при 20 и 295 К.

Сплошные стрелки обозначают высоковероятную передачу энергии, а пунктирные стрелки – маловероятную передачу энергии [38].

Для групп  $\text{NbO}_4^{3-}$  возбуждение также может происходить по-разному, в зависимости от энергии возбуждения, а также наличия активаторов. Например, это показано в работе [39]. При возбуждении группы  $\text{NbO}_4^{3-}$  (264 нм) наблюдалось слабое излучение в области спектра 350-550 нм, обусловленное переходом  ${}^3\text{T}_1, {}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$  внутри группы  $\text{NbO}_4^{3-}$ . Остальная энергия передавалась ионам  $\text{Gd}^{3+}$ , а затем происходило концентрационное тушение этих ионов (как показано на рис. 1.2а). При возбуждении с длиной волны 305 нм наблюдалось сильное синее свечение, поскольку состояние  ${}^6\text{P}_{7/2}$  иона  $\text{Gd}^{3+}$  и состояние  ${}^1\text{T}_1$  группы  $\text{NbO}_4^{3-}$  являлись резонансными [40]. Возможный механизм усиления излучения в синем диапазоне иллюстрируется диаграммой энергетических уровней рисунка 1.2b. Ионы  $\text{Bi}^{3+}$  вызывали небольшое изменение кристаллического поля вокруг группы  $\text{NbO}_4^{3-}$  и ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . При возбуждении с длиной волны 305 нм, а также с длиной волны 264 нм люминесценция  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$  усиливалась на порядок, и широкая полоса наблюдалась в области 350-600 нм. Заметное увеличение интенсивности излучения и ширины полосы было обусловлено преимущественно вкладом перекрывающегося излучения группы  $\text{NbO}_4^{3-}$  и ионов  $\text{Bi}^{3+}$ . Поскольку длина волны



305 нм может возбуждать как ионы  $Gd^{3+}$ , так и ионы  $Bi^{3+}$  (из-за близкого расположения энергетических уровней), возбужденные ионы  $Gd^{3+}$  одновременно передают энергию группе  $NbO_4^{3-}$  и ионам  $Bi^{3+}$ , что приводит к интенсивному синему излучению. Энергетическая диаграмма уровней для  $GdNbO_4:Bi^{3+}$  представлена на рисунке 1.2с. В присутствии ионов  $Bi^{3+}$  при возбуждении состояния  $^1T_2$  группы  $NbO_4^{3-}$  (264 нм) усиление интенсивности излучения в основном было обусловлено уменьшением безызлучательных потерь через  $Gd^{3+}$  [41]. Энергетические уровни  $Bi^{3+}$  находятся ниже состояния  $^6P_{7/2}$   $Gd^{3+}$ , энергия, мигрирующая по ионам  $Gd^{3+}$ , захватывается нижележащим состоянием  $^3P_1$  ионов  $Bi^{3+}$ . Кроме того, группа  $NbO_4^{3-}$  может напрямую передавать энергию возбуждения иону  $Bi^{3+}$  [42]. Общий механизм захвата энергии через ион  $Bi^{3+}$ , а также передачи энергии от группы  $NbO_4^{3-}$  к ионам  $Bi^{3+}$  в  $GdNbO_4:Bi^{3+}$  более четко иллюстрируется энергетической диаграммой, представленной на рисунке 1.2d.



**Рис. 1.2.** Схематическое представление механизма переноса энергии в  $GdNbO_4$  для (a)  $\lambda_{ex} = 264$  нм и (b)  $\lambda_{ex} = 305$  нм; в  $Gd_{0.99}Bi_{0.01}NbO_4$  для (c)  $\lambda_{ex} = 305$  нм и (d)  $\lambda_{ex} = 264$  нм [39].

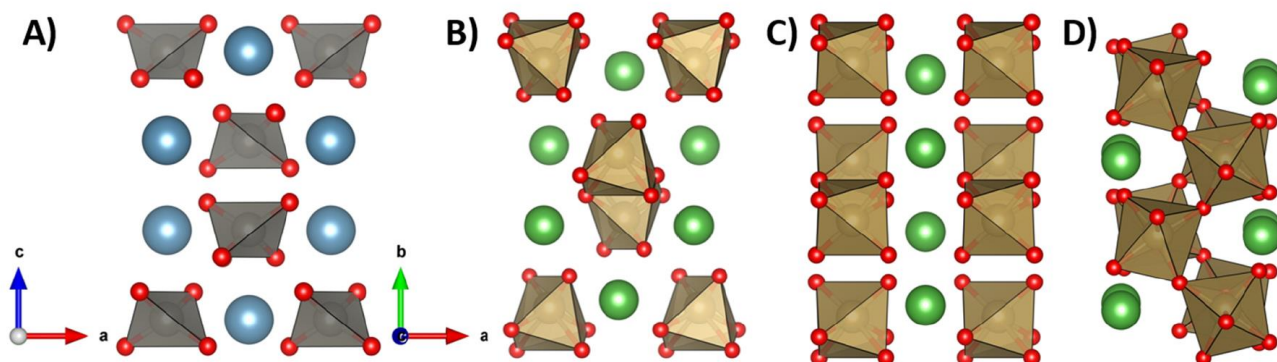
Таким образом эти и другие исследования показывают сложный характер процессов передачи энергии возбуждения в танталатах и ниобатах гадолиния. В то же время, люминесцентные свойства твердых растворов тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ, а также передачи энергии в них ранее не исследовались.

## 1.2. Структура соединений $ABO_4$

В зависимости от того, какой редкоземельный элемент (РЗЭ) входит в состав  $ABO_4$ , а также температуры синтеза эти соединения могут иметь различные кристаллические структуры. Эти структуры подробно описаны в работах [37] и [43].

Первая возможная структурная модификация – тетрагональный шеелит (пространственная группа  $I4_1/a$ ). Он состоит из додекаэдров  $AO_8$  и несвязанных тетраэдров  $BO_4$  (рисунок 1.3) [43]. Было показано, что структура шеелита проявляет спонтанную сегнетоэластическую деформацию, что приводит к повышению диэлектрических свойств в микроволновом диапазоне в  $La(Nb_{0.7}V_{0.3})O_4$  [44]. Вторая возможная структура – это фергусонит (пространственная группа  $I2/a$ , при ином выборе элементарной ячейки –  $C2/c$ ), часто описываемая как моноклинное искажение аристотипа шеелита [45, 46]. Она содержит похожие додекаэдры  $AO_8$ , но с искаженными, обладающими общими ребрами полиэдрами  $BO_6$  [47]. Две длинные связи В-О ( $\sim 2,5$  Å) в полиэдрах  $BO_6$  структуры  $I2/a$ , отсутствующие в тетраэдрах  $BO_4$  структуры  $I4_1/a$ , были идентифицированы как важные кристаллические особенности, потенциально влияющие на ионную проводимость материала [48, 49]. На структуру оксидов фергусонита влияет либо температура, либо давление, при этом  $LnNbO_4$  (где Ln – лантаноид La-Lu) претерпевает фазовый переход от  $I2/a$  к  $I4_1/a$  при высоких температурах и подвергается обратимому фазовому переходу во второй моноклинный политип (пространственная группа  $P2_1/c$ ) при высоких давлениях [50, 51]. Исследование фергусонита  $YbNbO_4$  под высоким давлением показало необратимый фазовый переход из моноклинной структуры в триклинную. Влияние длинных связей В-О на термически индуцированный переход между структурами фергусонита и шеелита часто упускалось из виду в пользу сегнетоэластического объяснения. Однако исследование изменения структуры в  $NdNbO_4$  и  $NdTaO_4$  показало, что разрыв длинной связи В-О может быть движущей

силой фазового перехода первого рода, при этом прочность таких связей влияет на температуру перехода [52].



**Рис. 1.3.** Визуальные представления (А) тетрагональной структуры шеелита ( $I4_1/a$ ); (В) структуры фергусонита  $I2/a$ ; (С) структуры типа  $P2/c$  ( $YTaO_4$ ) и (D) структуры типа  $P2_1/c$  ( $LaTaO_4$ ) [43].

На основании отношений ионных радиусов  $r_A/r_O$  и  $r_B/r_O$  были предложены различные фазовые диаграммы структур  $ABO_4$  [53]. Однако существует множество исключений, и точную структуру конкретным соединением  $ABO_4$  не всегда можно предсказать, основываясь только на ионных радиусах. Как показали эксперименты, структура может зависеть от условий синтеза материала [47, 54]. Это очевидно для различных структур  $LnBO_4$  ( $Ln = La-Lu$ ;  $B = Nb, Ta$ ), описанных в литературе. Оксиды  $LnNbO_4$  всегда образуют моноклинную структуру фергусонита  $I2/a$  при атмосферном давлении с использованием твердофазных методов. В то же время аналогичные оксиды  $LnTaO_4$ , полученные в тех же условиях, образуют различные структуры [55-57]. Это примечательно, так как  $Nb^{5+}$  и  $Ta^{5+}$  демонстрируют почти идентичный химический состав кристаллов в результате их идентичных ионных радиусов [58]. Даже когда они образуют изоструктурные оксиды, существуют значительные структурные различия между  $LnNbO_4$  и  $LnTaO_4$ . В частности, существенно различаются моноклинный угол  $\beta$  и атомное положение катионов. Подобные различия были также отмечены в тонких пленках, таких как  $EuNbO_4$ ,  $EuTaO_4$  и  $GdNbO_4$ ,  $GdTaO_4$  [6, 59].

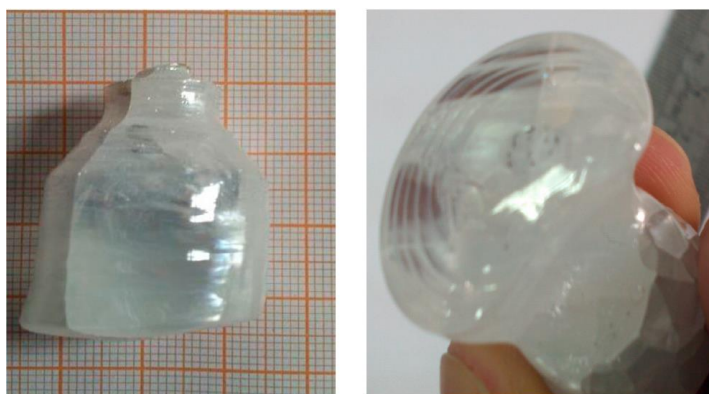
Различия между кристаллической и электронной структурами  $LnNbO_4$  и  $LnTaO_4$  оказывают большое влияние на наблюдаемый фазовый переход. В свою

очередь, он влияет на рабочую температуру материала в качестве термобарьерного покрытия или потенциального твердого электролита [59, 60]. Температура фазового перехода от моноклинной  $I2/a$  к тетрагональной структуре  $I4_1/a$  в  $\text{LnNbO}_4$  увеличивалась по мере уменьшения ионных радиусов катиона лантаноида. Эта тенденция наблюдалась и в соответствующих танталатах, хотя переход происходил при гораздо более высоких температурах [52, 61]. В литературе ведутся споры о том, почему, несмотря на одинаковые ионные радиусы и схожую кристаллохимию  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , соединения  $\text{LnNbO}_4$  и  $\text{LnTaO}_4$  демонстрируют такие разные температуры фазового перехода [45, 61, 62]. Также предполагается, что атомное положение  $\text{Nb}^{5+}$  в искаженных октаэдрах  $\text{NbO}_6$  структуры  $I2/a$  ближе к идеальному положению  $\text{Nb}^{5+}$  в тетраэдрах  $\text{NbO}_4$  структуры  $I4_1/a$ . Поэтому в ниобатах энергетический барьер для фазового перехода  $I2/a - I4_1/a$  меньше, чем в соответствующих танталах [63]. Кроме того, было высказано предположение, что в элементарной ячейке  $\text{LnTaO}_4$  увеличивается моноклинный угол  $\beta$ , что приводит к более высокой температуре фазового перехода [52]. Кроме этого, структурные различия между сериями  $\text{LnNbO}_4$  и  $\text{LnTaO}_4$  могут быть обусловлены электронными эффектами [47].

Есть несколько примеров, не ограничивающихся структурой  $\text{LnNb}(\text{Ta})\text{O}_4$ , которые демонстрируют тонкие различия в кристаллохимии между  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ . Перовскиты  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  претерпевают высокотемпературный фазовый переход при разных температурах ( $\text{LiNbO}_3$  при  $\sim 1200$  °C,  $\text{LiTaO}_3$  при  $\sim 620$  °C) из-за более ковалентных связей Nb-O и склонности  $\text{Ta}^{5+}$  искажаться в сторону от центра идеальной октаэдрической координации [63]. Существуют также значительные различия в поведении фазовых переходов  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{NaTaO}_3$ , а также  $\text{AgNbO}_3$  и  $\text{AgTaO}_3$  [64-66]. Несмотря на одинаковые ионные радиусы, электронные свойства  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  достаточно различны. Это может привести к различиям в структурных и физических свойствах материалов, в которые входят эти элементы. Структурные свойства твердых растворов тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ, ранее не изучались.

### 1.3. Методы получения танталатов и ниобатов редкоземельных элементов

Монокристаллические образцы  $GdNbO_4$  и  $GdTаO_4$ , как и остальные соединения  $LnNbO_4$  и  $LnTaO_4$ , в основном получают методом Чохральского. Так, в работе [7] высокочистые прекурсоры взвешивали в стехиометрических пропорциях, тщательно перемешивали и затем прессовали в диски. Диски помещали в иридиевый тигель и плавил в печи JGD-60 с автоматической системой регулирования диаметра. Используя затравку, кристаллы выращивали в атмосфере азота при скорости вращения 3,0-10,0 об/мин и скорости вытягивания 0,35-1 мм/ч. Таким методом удалось получить высококачественные кристаллы с линейными размерами более 1 см (рис. 1.4). Однако оборудование для реализации данного метода очень дорогостоящее. Кроме того, для таких материалов как танталаты редких земель он характеризуется высокими температурами (от 1600 °С) и длительными временами роста.



**Рис. 1.4.** Кристаллы  $GdNbO_4:Yb$  (слева) и  $YNbO_4:Yb$  (справа), выращенные методом Чохральского [7].

Порошки танталатов и ниобатов гадолия могут быть синтезированы различными методами: твердофазным синтезом [6, 67, 68], гидротермальным методом [69, 70], либо методом золь-геля [71, 72]. Например, в работе [67] керамика  $EuXO_4$  ( $X = Nb, Ta, Sb$ ) была синтезирована твердофазным методом с использованием  $Eu_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  и  $Sb_2O_5$  (химическая чистота >99,9%) в качестве исходных материалов. Стехиометрические количества каждого реагента

взвешивали и смешивали с помощью ступки и пестика с последующим прокаливанием на воздухе с промежуточным перемалыванием (2 часа) в диапазоне температур от 1150 °С до 1300 °С на протяжении 8 часов. Твердофазная методика обладает двумя главными недостатками: потери на этапе механического измельчения компонентов и длительный отжиг.

Были получены тонкие пленки подобных материалов. Так, в работе [6] показано получение тонких пленок  $GdNbO_4$  и  $GdTaO_4$  толщиной порядка 100 нм методом золь-гель со спин-покрытием (центрифугирование) на подложках  $Al_2O_3$  с прослойкой  $ZrO_2$ . Пленки были отожжены при 1000 °С. Однако фазовый состав пленок оказался разнородный. Так пленки  $GdTaO_4$  содержали помимо моноклинной фазы  $M'$ , кубическую форму  $GdTa_7O_{19}$ .

По доступным литературным данным, метод соосаждения с последующей прокалкой при температурах до 1400 °С ранее для синтеза тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ, не использовался.

#### **1.4. Твердые растворы как эффективные функциональные материалы**

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или более химически чистых веществ (компонентов) [73]. Помимо жидких растворов, широкое применение имеют так называемые твердые растворы. К таким материалам можно отнести практически любые природные кристаллические минералы, а также промышленные сплавы. Строго говоря, все кристаллические вещества являются твердыми растворами, только с малым содержанием примесей.

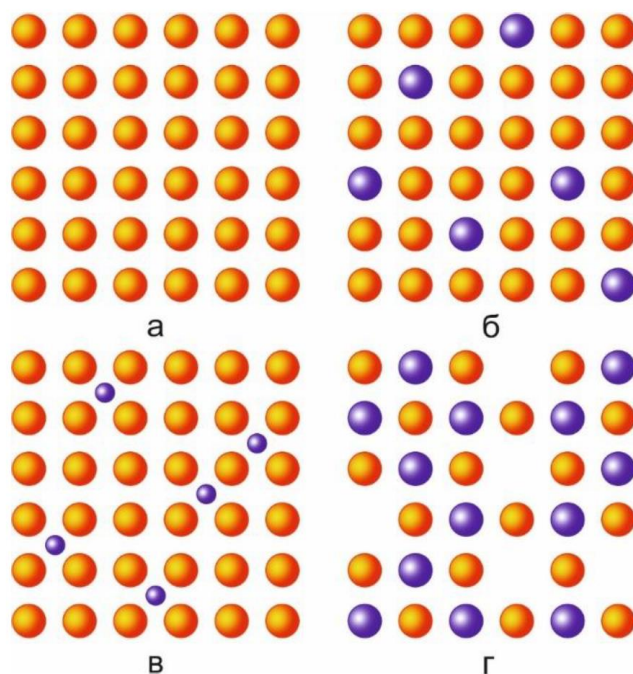
По определению твердый раствор – это твердая фаза, имеющая кристаллическую структуру одного из компонентов, роль которого играет чистый элемент или соединение, а состав (концентрация компонентов) может варьироваться в значительных пределах без нарушения однородности вещества [74].

Свойства твердых растворов могут значительно отличаться от свойств чистых компонентов, составляющих эти растворы. Подобные вещества широко используются благодаря возможности создавать материалы с заданными свойствами.

В зависимости от расположения в кристаллической решетке основного компонента атомов растворяемого вещества, различают несколько типов твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания (рисунок 1.5) [73].

В твердом растворе замещения атомы растворяемого компонента занимают некоторые узлы в кристаллической структуре растворителя (рисунок 1.5б). Такие твердые растворы образуются, когда атомы примеси близки по размеру и валентности к атомам основного компонента, согласно полуэмпирическому правилу Юм-Розери. Важно отметить, что между компонентами с однотипными кристаллическими решетками (изоструктурными) могут образовываться твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью. В этом случае по мере увеличения концентрации растворенного компонента кристаллическая решетка растворителя плавно переходит в кристаллическую решетку растворенного компонента. Твердый раствор внедрения образуется при внедрении атомов растворенного компонента в междоузлия решетки растворителя (рисунок 1.5в). Образование таких растворов возможно, если атомы растворенного элемента имеют малые радиусы: углерод, водород, азот, кислород и др. Растворителями обычно служат металлы: железо, вольфрам, титан и др. Так как размеры внедренных атомов все равно оказываются большими, чем размер промежутков в кристаллической решетке растворителя, это приводит к увеличению объема элементарной ячейки и вызывает локальные напряжения возле атома внедрения. Поэтому такие растворы обладают лишь ограниченной растворимостью, не превышающей, как правило, нескольких процентов. Твердый раствор вычитания может образоваться только на основе химического соединения. При добавлении к химическому соединению одного из входящих в формулу элементов, его атомы занимают нормальные положения в решетке соединения, а места атомов другого элемента остаются пустыми, возникают вакансии (рисунок 1.5г). Такие решетки

называют дефектными или дефицитными. Таким образом твердые растворы внедрения и вычитания всегда имеют ограничения по растворимости, в то время как твердый раствор замещения может быть неограниченным.



**Рис. 1.5.** Схематическое изображения расположения атомов в решетках твердых растворов (ТР): (а) чистый компонент; (б) ТР замещения; (в) ТР внедрения; (г) ТР вычитания [73].

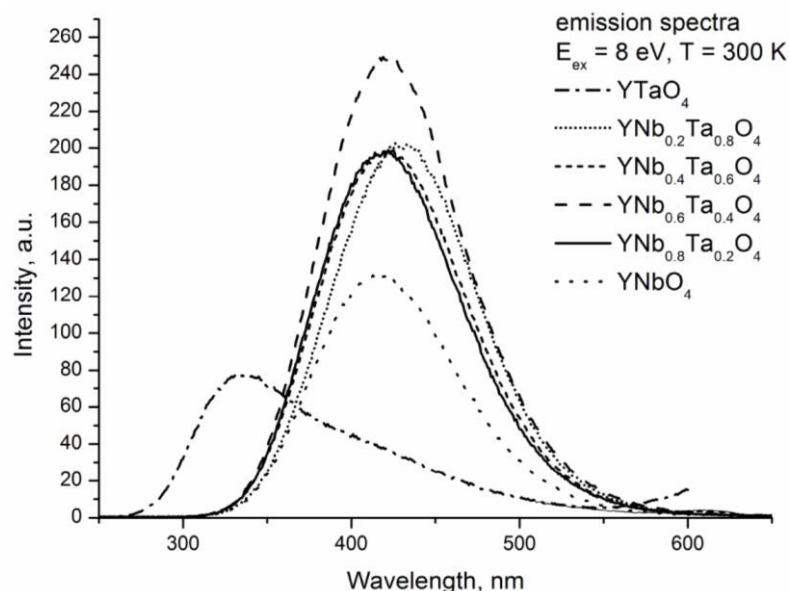
В твердом растворе с изменением концентрации его компонентов меняются также периоды кристаллической решетки. По изменению периодов кристаллической решетки можно установить растворимость (содержание) одного компонента в другом, если знать предварительно, как меняется с концентрацией период кристаллической решетки растворителя. Изменения периодов кристаллической решетки твердых растворов обычно подчиняются линейному закону (правило Вегарда). Однако в некоторых реальных системах наблюдаются отклонения от этого закона. Тип твердого раствора однозначно устанавливается по среднему числу атомов  $N$ , приходящихся на объем одной элементарной ячейки. Если это число в пределах погрешности эксперимента равно числу атомов  $N_0$ , в элементарной ячейке чистого компонента, то твердый раствор – раствор типа замещения. Если  $N > N_0$  – раствор внедрения. Если  $N < N_0$  – раствор вычитания.



Как уже было отмечено, создание твердых растворов – это путь к получению материалов с особыми свойствами, отличающимися от свойств исходных веществ раствора. Например, создавая твердые растворы можно добиться увеличения световыхода сцинтилляторов. Подробный феноменологический анализ поведения световыхода и физических параметров двух десятков различных твердых растворов-сцинтилляторов показал два основных признака систем, в которых можно ожидать повышение световыхода [75]. Прежде всего, разница ионных радиусов замещающих атомов должна составлять 5-15% (лучше 10-15%). В этом диапазоне  $R_a/R_b$  обеспечивается хорошая растворимость в твердом растворе, при этом образуются домены с различным распределением элементов. Такие домены ограничивают безызлучательную рекомбинацию электронов и дырок, что обеспечивает более высокую эффективность сцинтилляции. Вторым признаком является большая  $\Delta E_g$  между ширинами запрещенных зон компонентов. Во-первых, большое значение  $\Delta E_g$  позволяет регулировать положение энергетических уровней активатора и ловушки в запрещенной зоне путем замещения катионов матрицы. Во-вторых, большое  $\Delta E_g$  увеличивает пространственную модуляцию краев запрещенной зоны на границах доменов, обогащенных различными атомами замещения. Последнее также способствует излучательной рекомбинации парных носителей. Кроме того, возможно, что большая разница в электроотрицательности замещающих атомов также способствует увеличению световыхода. Эта разница снижает растворимость компонентов и способствует кластеризации (как было отмечено для системы  $ZnMgWO_4$ , где наблюдались сильные положительные отклонения световыхода). В твердых растворах, по сравнению с исходными компонентами, помимо световыхода могут меняться и другие свойства.

В литературе, в ограниченном количестве, но представлены исследования твердых растворов на основе соединений  $ABO_4$ , в частности танталатов и ниобатов. Поскольку для этих веществ реализуется редкий случай, когда замещаемый атом Nb и замещающий атом Ta имеют одинаковые радиусы, то эти соединения образуют неограниченные твердые растворы замещения. Так, в работе [76]

показано, что интенсивность люминесценции  $Y(Nb_xTa_{1-x})O_4$  возрастает для промежуточных значений концентраций Nb при межзонном возбуждении (рисунок 1.6), что позволяет рассматривать эти твердые растворы как перспективный сцинтилляционный материал.



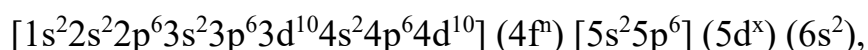
**Рис. 1.6.** Спектры излучения  $Y(Nb_xTa_{1-x})O_4$  при синхротронном возбуждении [76].

В работе [12] было продемонстрировано, что промежуточный твердый раствор  $GdTa_{0.8}Nb_{0.2}O_4$  обладает наиболее перспективными сцинтилляционными параметрами: световыходом примерно на порядок выше, чем у  $PbWO_4$ , и временем затухания 12 нс. В монокристаллах показана превалирующая короткая составляющая времени затухания  $\sim 17$  нс [77]. Эти свойства в сочетании с чрезвычайно высокой тормозной способностью за счет высокой плотности (выше  $8 \text{ г/см}^3$ ) признаны перспективными для целого ряда приложений, в частности, в физике высоких энергий. В работе [78] показано, что при низких температурах зависимость интенсивности излучения от соотношения Nb/Ta изменяется и самым интенсивно люминесцирующим составом в ряду становится  $GdNb_{0.4}Ta_{0.6}O_4$ .

Перечисленные исследования показывают, что твердые растворы тантало-ниобатов гадолиния обладают перспективными свойствами. Однако, такие материалы, активированные РЗИ, ранее не синтезировались. Изменение их свойств под влиянием активации и влияние на люминесценцию активатора структуры матрицы тантало-ниобата гадолиния не исследованы.

### 1.5. Люминесценция редкоземельных ионов. Ионы европия

К группе редкоземельных элементов относятся Sc, Y, La и 14 элементов, следующих за лантаном, так называемые лантаноиды. Они характеризуются наличием постепенно заполняющейся 4f-оболочки, расположенной под слоем внешних 5s-, 5p- и 6s- оболочек [79]. В общем виде электронная конфигурация лантаноидов может быть записана следующим образом [80]:



где  $x = 1$  для La ( $n = 0$ ), Gd ( $n = 7$ ) и Lu ( $n = 14$ ) и  $x = 0$  для элементов от Ce ( $n = 1$ ) до Yb ( $n = 13$ ). При использовании полностью заполненных электронных оболочек атома ксенона электронная конфигурация лантаноидов может быть представлена в виде [Xe] ( $4f^n$ ) ( $5d^x$ ) ( $6s^2$ ).

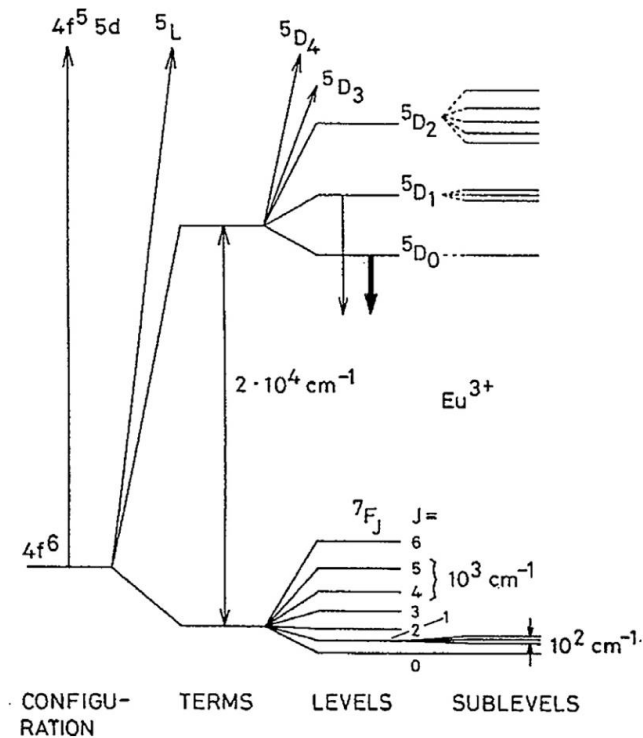
Валентными являются электроны на  $6s^2$ -оболочке, отрыв которых соответствует образованию ионов в зарядовом состоянии  $2+$ , также валентными являются электроны  $6s^2 5d^1$ , отрыв которых соответствует образованию ионов в зарядовом состоянии  $3+$ .

Основные свойства РЗИ  $3+$ , связанные с поглощением или с испусканием света, то есть люминесценцией, определяются внутриконфигурационными переходами между  $4f^n$ -состояниями, а также межконфигурационными переходами между  $4f^n$  и  $5d$ -состояниями. Благодаря наличию у ионов РЗЭ полностью заполненных  $5s^2$ - и  $5p^6$ -оболочек, электроны, находящиеся на уровнях  $4f^n$ -оболочки, практически полностью экранированы от влияния внешнего кристаллического поля. При этом влияние внешних  $5s^2$ - и  $5p^6$ -оболочек объясняется не столько их экранирующей ролью, сколько тем, что электроны 4f-оболочки имеют достаточно малый радиус волновых функций.

Сила экранирующего эффекта внешних оболочек уменьшается в ряду РЗЭ с увеличением атомного номера. Кроме того, вследствие действия сил притяжения между электронами и ядром с ростом атомного номера происходит сжатие всех электронных оболочек, понижение их энергий и уменьшение их радиального распространения, что приводит к уменьшению радиуса атомов и ионов [80].

Среди РЗИ особый интерес вызывают ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и, чуть в меньшей степени,  $\text{Tb}^{3+}$ . Подробное описание люминесцентных свойств ионов европия дано в работе [81]. Благодаря яркой люминесценции, соединения с европием находят широкое применение в люминофорных лампах, люминесцентных маркерах и при проведении биомедицинских анализов [82-85]. В этом смысле европий не является особенным лантанидом, поскольку для тех же целей используется и тербий. Однако  $\text{Eu}^{3+}$  уникален для применений в качестве люминесцентного зонда благодаря своей особой электронной конфигурации.

Трехвалентный ион европия имеет богатый спектр люминесценции с узкими линиями, соответствующими переходам с энергетических уровней  $\text{Eu}^{3+}$ . Общее число энергетических уровней (термов)  $\text{Eu}^{3+}$ , обусловленных электрон-электронным взаимодействием внутри  $4f^6$ -оболочки  $2^{S+1}L$ , равно 119. Здесь  $S$  – полное квантовое число спина,  $L$  – квантовое число полного орбитального момента импульса. Расщепление термов в результате спин-орбитального взаимодействия дает 295 энергетических уровней, обозначаемых как  $^{S+1}L_J$  (где  $J$  – полное угловое квантовое число). Максимальное вырождение каждого уровня  $^{S+1}L_J$  составляет  $2J+1$ . Снятие этого вырождения может происходить в результате влияния матричного кристаллического поля, в котором находится РЗИ. Схематически диаграмма расщеплений уровней европия в результате различных эффектов показана на рисунке 1.7 [86].

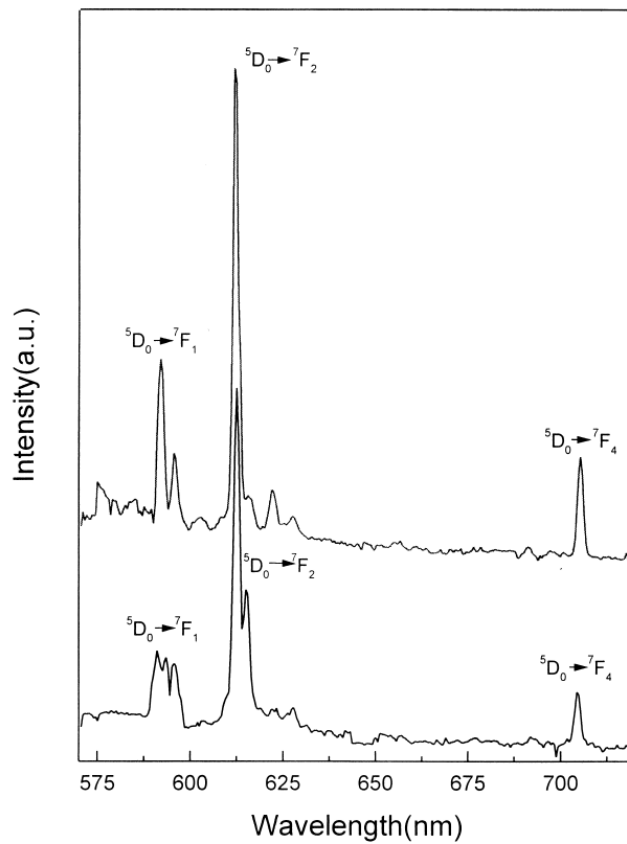


**Рис. 1.7.** Диаграмма расщеплений уровней  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ), показывающая относительную величину межэлектронного отталкивания (термы), спин-орбитальной связи (уровни) и эффектов кристаллического поля (подуровни). Стрелки вниз указывают возбужденные состояния  ${}^5D_0$  и  ${}^5D_1$ , с которых наблюдаются излучательные переходы [81, 86].

Значение локального поля, действующего на ионы европия, зависит от класса симметрии матрицы. Это позволяет использовать форму спектров люминесценции  $\text{Eu}$  для изучения локальной симметрии иона в различных материалах. Так, в работе [87], показано отличие спектров люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в различных поли типах  $\text{GdTaO}_4$  (рисунок 1.8). В зависимости от политапа менялась относительная интенсивность и количество наблюдаемых полос люминесценции.

Как было показано ранее, ниобат гадолия имеет две возможные структурные модификации: высокотемпературную тетрагональную  $T$  и низкотемпературную моноклинную  $M$  ( $I2/a$ ). Танталат гадолия может кристаллизоваться в три структурные модификации: тетрагональную  $T$  и моноклинную с различными параметрами решетки  $M$  ( $I2/a$ ) или  $M'$  ( $P2/a$ ). При активации материала европием его ионы замещают часть атомов гадолия

в материале. Применяя правила теории групп, можно предсказать количество переходов кристаллического поля, которые можно ожидать для спектров поглощения и излучения европия  $3+$ . Сверхчувствительные переходы, например, такой как  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  [88], отражают даже очень малые искажения в локальной симметрии. Подсчитав количество наблюдаемых переходов европия, можно определить точечную групповую симметрию позиции  $\text{Eu}^{3+}$ . Исходя из сказанного можно оценить максимальное число уровней штарковского расщепления  $\text{Eu}^{3+}$  для фазовых модификаций  $(\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  (таблица 1.1) [81].



**Рис. 1.8.** Спектры излучения  $(\text{Gd}_{0.93}\text{Eu}_{0.07})\text{TaO}_4$  при рентгеновском возбуждении. Сверху:  $M'$ -политип (P2/a); снизу:  $M$ -политип (I2/a) [87].

**Таблица 1.1.** Максимально возможное число энергетических уровней штарковского расщепления  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице с тетрагональной и моноклинной структурой [81].

| Класс симметрии | Полное угловое квантовое число $J =$ |   |   |   |   |    |    |
|-----------------|--------------------------------------|---|---|---|---|----|----|
|                 | 0                                    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  |
| Тетрагональный  | 1                                    | 2 | 4 | 5 | 7 | 8  | 10 |
| Моноклинный     | 1                                    | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 |

Основное состояние  ${}^7F_0$  и наиболее важное излучающее возбужденное состояние  ${}^5D_0$  являются невырожденными и, следовательно, не расщепляются кристаллическим полем. Важными переходами в спектрах люминесценции являются переходы из возбужденного состояния  ${}^5D_0$  на уровни  ${}^7F_J$  с малыми значениями  $J$  ( $J = 0, 1, 2$ ). То же самое можно сказать и о спектрах поглощения, где происходят переходы с основного состояния  ${}^7F_0$  на уровни  ${}^5D_J$  ( $J = 0, 1, 2$ ). Например, переход  ${}^5D_0$ - ${}^7F_0$  полезен для определения наличия неэквивалентных позиций иона в кристалле-матрице или для определения количества различных частиц европия  $3+$  в растворе, поскольку для одной позиции или вида частицы ожидается максимум один пик из-за невырожденности уровней  ${}^7F_0$  и  ${}^5D_0$  [89, 90]. Также удобно, что люминесценция  $\text{Eu}^{3+}$  находится в видимой области спектра (красное излучение). Все эти факторы значительно облегчают интерпретацию спектров европия  $3+$  по сравнению со спектрами других ионов лантанидов с такой валентностью.

Несмотря на то, что для исследований локального окружения обычно используются низкоэнергетические переходы с уровня  ${}^5D_0$ , для понимания механизмов передачи энергии возбуждения не менее важными оказываются высокоэнергетические переходы, например, с уровней  ${}^5D_2$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5L_6$ . Это связано с тем, что они могут выполнять роль доноров энергии для более низкоэнергетических уровней этого же активатора [20].

Активация парой  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  широко используется для реализации схемы передачи энергии от одного РЗИ к другому [91-94]. Обычно, в этой паре ионы тербия выступают сенсбилизатором ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Есть ограниченное количество исследований взаимодействия этих РЗИ в ниобатах и танталатах гадолиния. В работе [95] показано, что в  $\text{GdNbO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  механизм передачи энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  представляет собой диполь-квадрупольное взаимодействие. В дальнейшем предполагается использовать это явление для люминофоров, так как цвет люминесценции можно настраивать, изменяя соотношение  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ . Для похожих применений  $\text{GdNbO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  исследовался в работе [72]. Однако, твердые растворы тантало-ниобатов гадолиния, активированные  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ , ранее не синтезировались. Передача энергии возбуждения к активаторам и взаимодействие активаторов между собой в них не исследованы.



## Глава 2. Получение тантало-ниобатов гадолиния и методы их исследования

### 2.1. Оптимизация синтеза методом соосаждения

Для получения порошков неактивированных тантало-ниобатов гадолиния была оптимизирована схема метода соосаждения и изучены условия синтеза. Подобные модернизированные схемы были созданы для получения материалов, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ .

В качестве исходных растворов использовались: высокочистые Nb- и Ta-содержащие растворы, которые готовились путем растворения в HF оксидов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (раствор I) и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (раствор II). Марка всех реагентов соответствовала квалификации «ос. ч.». Растворы имели состав, г/л: I –  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 140,  $\text{F}^-$  – 132.5; II –  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  – 116,  $\text{F}^-$  – 106.5 (либо  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 146.0,  $\text{F}^-$  – 132.7;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  – 109.3,  $\text{F}^-$  – 105.0). Во фторидных Nb- и Ta-содержащих растворах содержание ниобия и тантала определялось гравиметрическим методом, фторид-ионов – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1МЗ. На первом этапе проводилось смешение растворов I и II, взятых в объемах, необходимых для получения заданного состава образцов. Далее из смеси при перемешивании осуществлялось совместное осаждение гидроксидов ниобия и тантала 25%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значения pH 9-10. В синтезе ниобатов или танталатов использовались гидроксиды Nb или Ta, полученные из соответствующих Nb- или Ta-содержащих растворов. Осадок отфильтровывался на нутч-филт্রে и затем репульпацией осуществлялась его трехкратная промывка деионизированной водой от ионов фтора при соотношении твердой и жидкой фаз  $T:V_{\text{ж}} = 1:(2\div 3)$ . Промытый осадок подсушивался при 90-100 °С.

Предварительные исследования показали, что синтез как неактивированных, так и активированных ионами европия или тербия порошков тантало-ниобатов гадолиния нельзя проводить из раствора, полученного одновременным смешением растворов I, II и растворов, содержащих редкоземельные элементы, т.к. при

осаждении из них гидроксидов 25%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  одновременно выпадали осадки фторидов РЗЭ. При этом происходило значительное загрязнение фтором гидроксидных остатков. В связи с этим растворы  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ , приготовленные растворением соответствующих оксидов  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ос. ч.) и  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (ос. ч.) в  $\text{HNO}_3$  (ос. ч.) смешивались с промытым и подсушенным осадком гидроксидов Nb и Ta. Для успешного растворения  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  также добавлялась перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ос. ч.). Навеска  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  рассчитывалась исходя из их содержания в образце. В полученную пульпу вводился 25%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH ~9-10. После фильтрации и трехкратной промывки от ионов аммония осадка деионизированной водой при  $T:V_{\text{ж}} = 1:(2-5)$  проводилась его сушка при ~140-150 °С.

Для получения более однородных по фазовому составу порошков в технологическую схему была введена стадия прокаливания при 700 °С в течение 2 часов подсушенных гидроксидных остатков с дальнейшим их размолотом в шаровой халцедоновой мельнице МК 1. Затем полученные кристаллические порошки прокаливали в печи Nabertherm GmbH, либо в электропечи КЭП 14/1400П при температурах 1180 (1200) °С в течение 3-4 часов. Обобщенная технологическая схема синтеза представлена на рисунке 2.1.

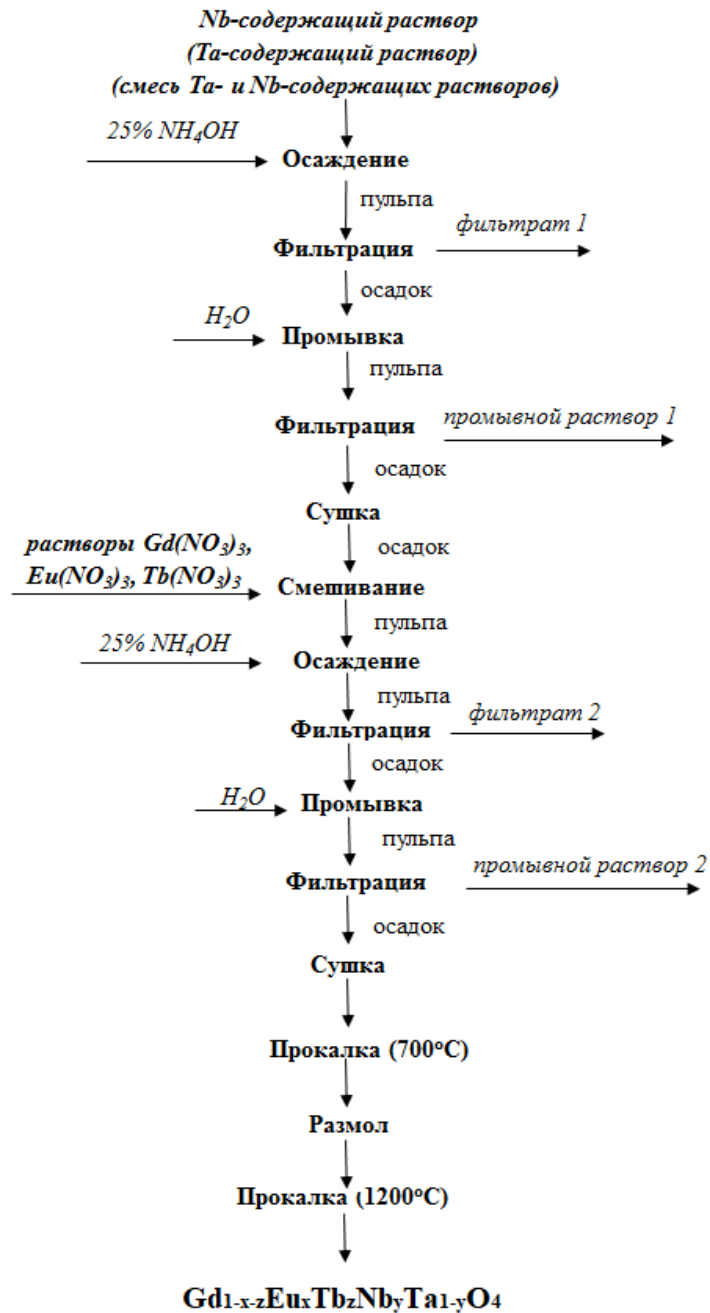
Керамические образцы были получены в виде таблеток (диаметром от 5 до 10 мм и толщиной до 7 мм) из размолотых порошков, синтезированных при 1200 °С. В качестве связующего использовался поливиниловый спирт. Прессование порошка производилось при  $P \sim 10^3$  кг/см<sup>2</sup>. Полученные таблетки были прокалены в печи сопротивления Nabertherm GmbH, либо в электропечи КЭП 14/1400П при 1380 (1400) °С в течение 3-4 часов.

Таким образом, были получены следующие серии порошков и керамики тантало-ниобатов гадолиния:  $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $y = 0 \div 1$ );  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $z = 0.05 \div 0.2$ ;  $y = 0.9, 1$ );  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $x = 0.01 \div 0.4$ ;  $y = 0 \div 1$ );  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $z = 0.06 \div 0.3$ ;  $y = 0 \div 1$ ).

Для краткого обозначения конкретного образца принята следующая система:

Nby-A-x,

где у – содержание ниобия в соотношении Nb/Ta образца, форм. ед (например, 0; 0.3; 1); А – вид активатора (Eu; Tb; EuTb, где Eu – 0.06 форм. ед.); х – содержание активатора, форм. ед. Все полученные образцы и их краткие обозначения представлены в Приложении 1.



**Рис. 2.1.** Технологическая схема получения ниобатов, танталатов и тантало-ниобатов гадолиния.

## 2.2. Исследование условий синтеза порошков тантало-ниобатов гадолиния

Методом пирогидролита установлено, что концентрация фтора во всех синтезированных порошках была ниже предела чувствительности определения (менее  $1 \cdot 10^{-3} \%$ ). Анализ содержания гадолиния, европия (для неактивированных серий и серий, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ ) в фильтрах и промывных растворах, проведенный методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре Elan-9000 DRC-e, свидетельствовал, что с учетом объемов растворов в условиях синтеза 20-40 г кристаллических порошков, потери редкоземельных элементов составляли величину, значительно меньшую 0,1 мг. Данные для  $(\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , приведенные в таблице 2.1, подтверждали это. Аналогичная закономерность наблюдалась для всех образцов. Следовательно, Gd и Eu в выбранных условиях экспериментов практически полностью переходил в гидроксидный осадок. Gd и Tb в фильтрах и промывных растворах для серий, содержащих тербий, определялись методом атомно-эмиссионной спектрометрии (ИСП-АЭС) на спектрометре ICPE 9000, Shimadzu. Данные ИСП-АЭС показали, что в фильтрах и промывных растворах концентрации Gd ( $1-3 \cdot 10^{-5}$  г/л), Tb ( $<1 \cdot 10^{-4}$  г/л) составляли следовые количества. Следовательно, Gd и Tb практически полностью перешли из растворов  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  в гидроксидный осадок при выбранных условиях. Определение Gd, Eu, Tb в исходных растворах, фильтрах, промывных водах серии  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  проводилось методом ИСП-АЭС на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС. Установлено, что концентрация Gd, Eu, Tb в фильтрах и промывных растворах составляла менее 0,1 мг/л.

**Таблица 2.1** - Концентрация гадолиния  $C_{Gd}$  и европия  $C_{Eu}$  в фильтратах и промывных растворах (масса образца 20 г) серий  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ .

| Заданный состав<br>образца                | Фильтрат    |                     |                     | Промывной раствор |                     |                     |
|---|-------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
|   | объем,<br>л | $C_{Gd}$ ,<br>мкг/л | $C_{Eu}$ ,<br>мкг/л | объем,<br>л       | $C_{Gd}$ ,<br>мкг/л | $C_{Eu}$ ,<br>мкг/л |
| $(Gd_{0.98}Eu_{0.02})Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$ | 0,072       | 5,78                | 0,025               | 0,49              | 1,61                | 0,016               |
| $(Gd_{0.94}Eu_{0.06})Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$ | 0,057       | 29,9                | 1,36                | 0,45              | 77,3                | 3,88                |
| $(Gd_{0.9}Eu_{0.1})Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$   | 0,126       | 25,1                | 0,52                | 0,45              | 52,9                | 5,58                |
| $(Gd_{0.98}Eu_{0.02})Nb_{0.3}Ta_{0.7}O_4$ | 0,057       | 16,3                | 0,48                | 0,47              | 30,7                | 0,31                |
| $(Gd_{0.94}Eu_{0.06})Nb_{0.3}Ta_{0.7}O_4$ | 0,087       | 7,41                | 0,40                | 0,47              | 18,1                | 1,05                |
| $(Gd_{0.9}Eu_{0.1})Nb_{0.3}Ta_{0.7}O_4$   | 0,088       | 3,57                | 0,30                | 0,47              | 21,5                | 1,95                |
| $(Gd_{0.98}Eu_{0.02})NbO_4$               | 0,053       | 26,4                | 0,57                | 0,53              | 54,7                | 1,23                |
| $(Gd_{0.94}Eu_{0.06})NbO_4$               | 0,094       | 14,4                | 0,68                | 0,33              | 10,3                | 5,43                |
| $(Gd_{0.9}Eu_{0.1})NbO_4$                 | 0,026       | 35,2                | 2,06                | 0,27              | 53                  | 4,96                |
| $(Gd_{0.98}Eu_{0.02})TaO_4$               | 0,055       | 0,6                 | 0,03                | 0,26              | 6,2                 | 0,12                |
| $(Gd_{0.94}Eu_{0.06})TaO_4$               | 0,053       | 0,9                 | 0,07                | 0,33              | 105                 | 3,23                |
| $(Gd_{0.9}Eu_{0.1})TaO_4$                 | 0,058       | 36                  | 35,3                | 0,33              | 90                  | 0,78                |

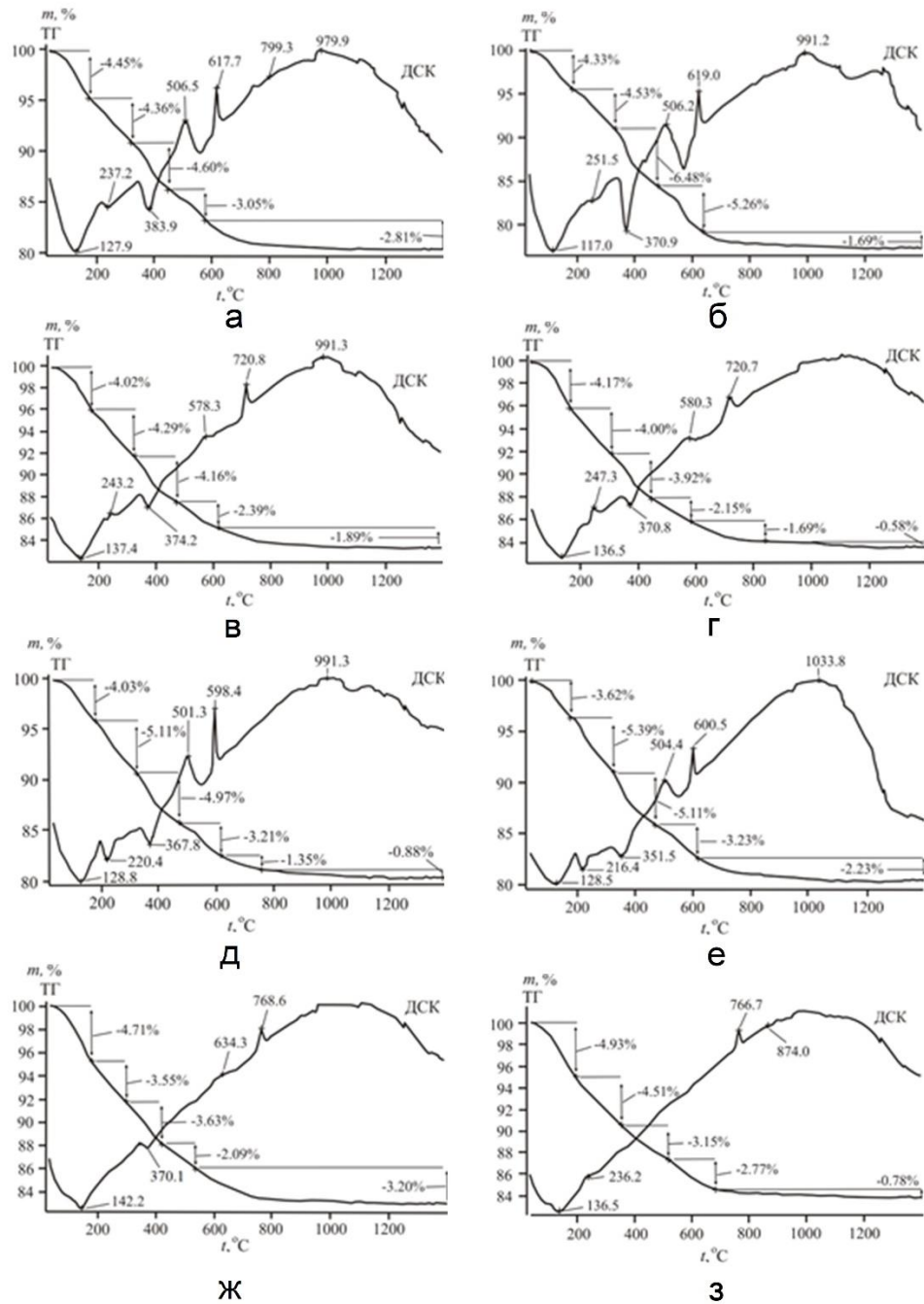
Синхронный термический анализ (СТА) гидроксидных осадков, включающий одновременное проведение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), осуществлялся на синхронном анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур 30-1400 °С при скорости нагрева образцов 10-15 град/мин в воздушной атмосфере.

Рентгенодифракционный фазовый анализ (РДФА) на этапе выполнения СТА проводился на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин ( $CuK\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). При идентификации фаз использовалась база данных JCPDS-ICDD 2002 (Международный центр дифракционных данных).

На рисунке 2.2 представлены результаты термического анализа осадков

различного состава, высушенных при 70 °С, для серии опытов при синтезе  $(\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ . Установлено, что до  $T \sim 250$  °С происходило поэтапное удаление воды и окислов азота. Потеря массы при этом составляла ~6-7%. При дальнейшем повышении температуры (до  $T \sim 400$  °С) наблюдался эндотермический эффект, по-видимому, связанный с формированием промежуточных оксоловых фаз гадолиния и ниобия (тантала). С ростом температуры шло образование оксидов  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), о чем свидетельствовали экзотермические эффекты на кривых ДСК. При температуре выше ~650 °С одновременно начиналась кристаллизация фазы  $\text{GdNbO}_4$ , а при  $T > 700$  °С начиналось образование фазы  $\text{GdTaO}_4$ . В диапазоне температур до ~800 °С происходила основная потеря массы, которая составляла ~16-20%. Потеря массы практически отсутствовала при температуре выше ~1200 °С. Результаты СТА всех исследованных образцов различного состава качественно подобны и имели лишь незначительные отличия.

Этапы процесса получения  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{NbO}_4$ ,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TaO}_4$ , выявленные с помощью СТА, подтверждались результатами РФА образцов, Gd-, Eu-, Nb-, Ta-содержащих осадков, прокаленных при различных температурах на воздухе. Установлено, что после прокалки остатка при ~400 и 500 °С, продукты оставались рентгеноаморфными, но в области ~500 °С на фоне небольшой аморфности наблюдалось образование фазы  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . При ~600-650 °С в образцах присутствовал  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и фиксировалось образование  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Эти же фазы обнаруживались и при более высокой температуре (~800 °С), но при этом определялись также фазы  $\text{GdNbO}_4$  ( $\text{GdTaO}_4$ ).



**Рис. 2.2.** Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) гидратных осадков.  $m$  – масса,  $t$  – температура. Составы порошков: (а) Nb<sub>0.9</sub>-Eu-0.02; (б) Nb<sub>0.9</sub>-Eu-0.1; (в) Nb<sub>0.3</sub>-Eu-0.02; (г) Nb<sub>0.3</sub>-Eu-0.1; (д) Nb<sub>1</sub>-Eu-0.02; (е) Nb<sub>1</sub>-Eu-0.1; (ж) Nb<sub>0</sub>-Eu-0.02; (з) Nb<sub>0</sub>-Eu-0.1.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа, проведенного на приборе Спектроскан МАКС-GV, были определены концентрации Gd, Eu, Tb, Nb и Ta в синтезированных порошках серии  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  (таблица 2.2).

**Таблица 2.2.** Состав исследованных образцов  $(Gd_{1-x-z}Eu_xTb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$  по данным рентгенофлуоресцентного анализа.

| Образец порошка | Содержание элемента, масс. % |     |      |      |      |
|-----------------|------------------------------|-----|------|------|------|
|                 | Gd                           | Eu  | Tb   | Nb   | Ta   |
| Nb1-EuTb-0.06   | 41,5                         | 2,9 | 2,8  | 31,8 | -    |
| Nb1-EuTb-0.15   | 37,4                         | 2,9 | 7,0  | 31,7 | -    |
| Nb1-EuTb-0.3    | 31,7                         | 3,0 | 13,7 | 30,7 | -    |
| Nb0.3-EuTb-0.06 | 36,2                         | 2,7 | 2,8  | 8,4  | 33,9 |
| Nb0.3-EuTb-0.15 | 34,2                         | 2,3 | 3,9  | 7,5  | 32,9 |
| Nb0.3-EuTb-0.3  | 26,6                         | 2,3 | 12,7 | 8,1  | 32,9 |
| Nb0-EuTb-0.06   | 33,2                         | 2,3 | 2,4  | -    | 46,0 |
| Nb0-EuTb-0.15   | 29,8                         | 2,1 | 6,1  | -    | 45,9 |
| Nb0-EuTb-0.3    | 23,3                         | 2,4 | 11,5 | -    | 46,6 |

Экспериментальные данные по содержанию Gd, Eu, Tb, Ta и Nb показали, что они были близки к расчетным и находились в пределах допустимых погрешностей используемого метода анализа.

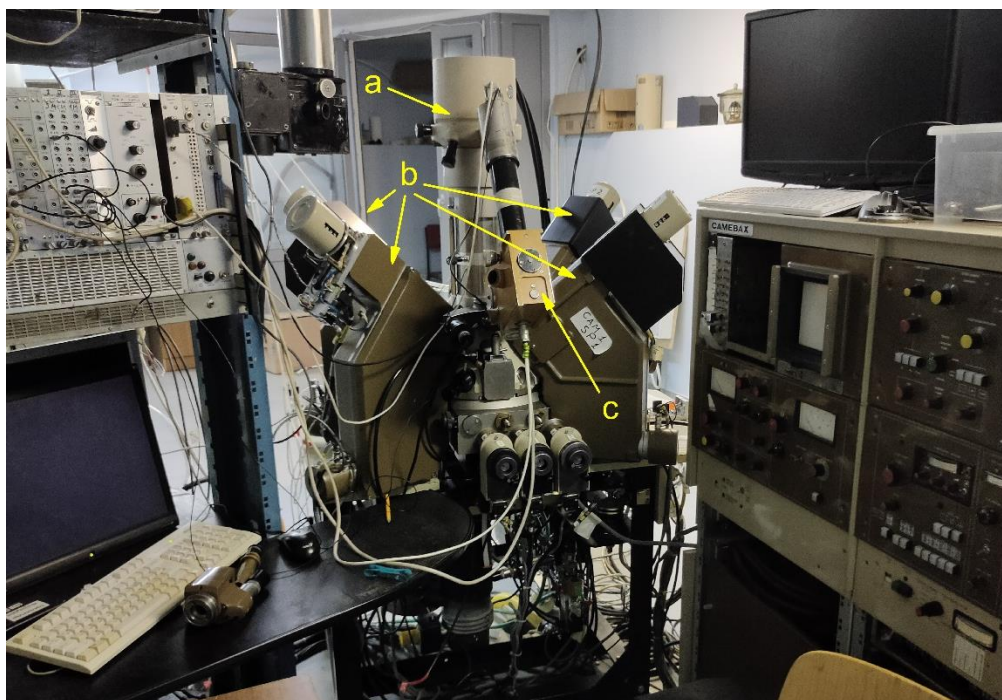
Полученные данные позволили проконтролировать проведение синтеза образцов на всех этапах.

## 2.3. Методы исследования полученных образцов

### 2.3.1. Методы контроля элементного и фазового составов

Элементный состав полученных образцов исследовался методом количественного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом микроанализаторе Camebax, оснащенный четырьмя спектрометрами рентгеновского диапазона (рисунок 2.3).





**Рис. 2.3.** Электронно-зондовый микроанализатор Camebax: (a) колонна микроанализатора; (b) четыре спектрометра рентгеновского диапазона; (c) спектрометр оптического диапазона.

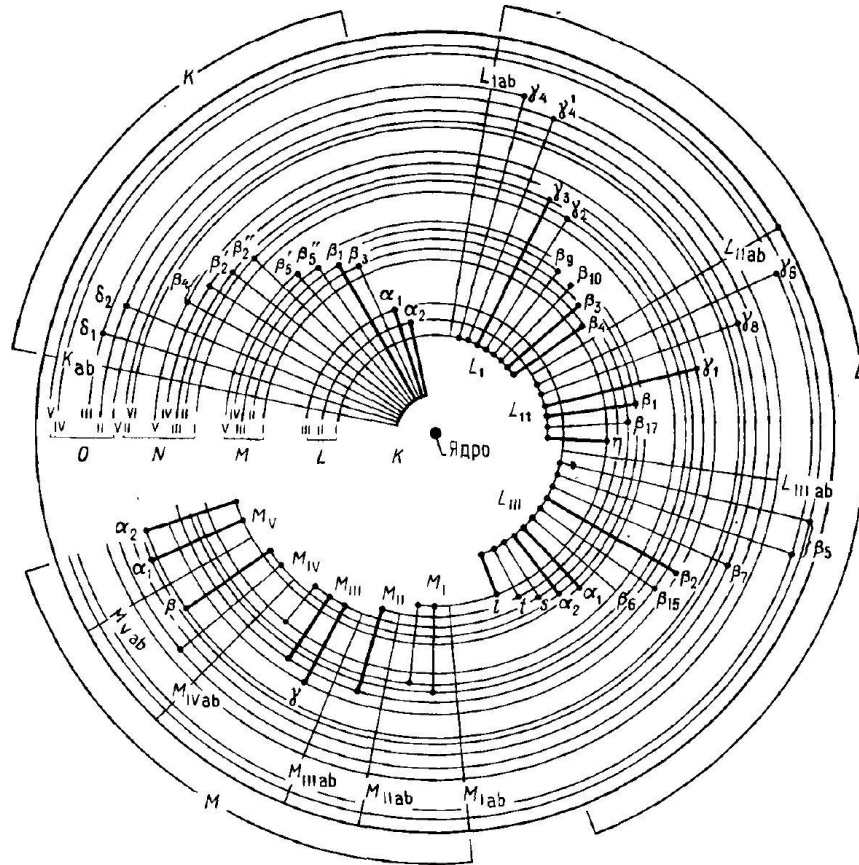
РСМА позволяет определять состав вещества на основании анализа характеристического рентгеновского излучения. Это излучение появляется при бомбардировке исследуемого материала пучком электронов средних энергий 1-50 кэВ. Метод является локальным и позволяет исследовать микрообъем вещества. Размеры этого микрообъёма определяются как диаметром электронного пучка, так и свойствами самого исследуемого объекта. Однако минимальный размер области генерации (области, где происходит возбуждение рентгеновского излучения) составляет около одного микрона и не изменяется при дальнейшем уменьшении диаметра пучка. Таким образом, РСМА позволяет исследовать состав образца с микронным разрешением. Кроме того, данный метод является неразрушающим.

Характеристическое рентгеновское излучение появляется благодаря переходам электронов между внутренними оболочками атома. Электрон первичного пучка, взаимодействуя с атомом может выбить один из электронов внутренней оболочки. При этом образуется вакансия. Энергия, которую

необходимо затратить на выбивание электрона с определенной оболочки называется критической энергией ионизации ( $E_c$ ). Критическая энергия имеет определенное значение для конкретного уровня электронной оболочки атома (например, K, L, M). При переходе электрона с более высокоэнергетической оболочки на возникшую вакансию атом возвращается в невозбужденное состояние. Изменение энергии при этом определяется электронной структурой атома. Эта структура уникальна для каждого элемента периодической таблицы Менделеева. Высвободившаяся при рекомбинации энергия может выйти из атома в виде характеристического рентгеновского кванта, либо, взаимодействуя с электроном внешней оболочки, привести к появлению Оже-электрона.

Исторически сложилась следующая система обозначений линий соответствующих характеристических переходов –  $A_b$ , где  $A$  – заглавная буква, обозначающая оболочку, на которую происходит переход (например, K, M, O);  $b$  – нижний индекс, показывающий откуда происходит переход (например,  $\alpha_2$ ,  $\beta_{10}$ ,  $\gamma$ ). Схема возможных переходов представлена на рис. 2.4.

Количественный рентгеноспектральный микроанализ является относительным методом, основанным на сравнении измеренных интенсивностей линий рентгеновского излучения, генерируемых в исследуемом материале и в эталонном образце с известным составом [96]. Интенсивности рентгеновского излучения при этом регистрируются при известных токах, идентичном ускоряющем напряжении, одинаковом геометрическом положении образца и стандарта в установке. Содержание конкретного элемента в образце рассчитывается из отношения интенсивностей рентгеновского излучения на нем и на стандарте с известной концентрацией этого элемента. Для того, чтобы учесть разницу составов образца и стандарта вводится поправка на матричные эффекты (матрица – вещество, в котором находится анализируемый элемент).



**Рис. 2.4.** Диаграмма энергетических уровней, на которой показаны электронные переходы, приводящие к образованию характеристических рентгеновских линий [97, 98].

В первом приближении интенсивность излучения характеристической линии конкретного элемента в образце  $I_A$ , либо в эталоне  $I_Э$ , пропорциональна концентрации элемента (при прочих равных условиях). В таком случае, если  $C_A$  – весовая доля элемента А в образце,  $C_Э$  – доля в эталоне, то:

$$C_A = C_Э \frac{I_A}{I_Э}$$

Если эталон состоит из одного элемента, а не является соединением:

$$C_A = \frac{I_A}{I_Э} = k_A$$

На интенсивность рентгеновского излучения конкретного элемента влияют соседние атомы в соединении и плотность вещества. Для учета этого

обстоятельства необходимо вводить специальные поправки. Кроме того, следует учитывать возможность вторичной флуоресценции, когда интенсивность рентгеновского излучения одного элемента увеличивается за счёт дополнительного возбуждения излучением другого элемента или за счет возбуждения непрерывным тормозным фоном. Эти явления учитывают путем ввода трех основных поправок:

$$C_A = k_A Z_A S_A F_A,$$

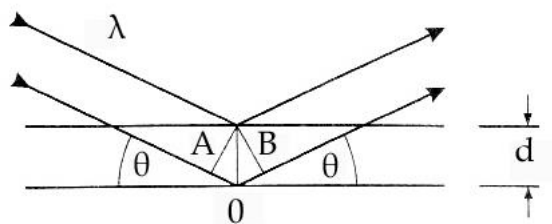
где  $A$  – анализируемый химический элемент,  $Z$  – поправка на атомный номер,  $S$  – поправка на поглощение,  $F$  – поправка на флуоресценцию.

В измерениях, представленных в настоящей диссертации, в качестве эталонов использовались фосфаты редкоземельных элементов  $GdPO_4$ ,  $TbPO_4$ ,  $EuPO_4$  и металлы Nb и Ta (с чистотой 99,9%). Для анализа использовались следующие аналитические линии: Gd –  $L\alpha$ , Tb –  $L\alpha$ , Eu –  $L\alpha$ , Ta –  $M\alpha$  (либо  $L\alpha$ ), Nb –  $L\alpha$ . Содержание кислорода в твердом растворе рассчитывалось по стехиометрии. Анализ проводился в 5-15 случайных областях каждого образца. При этом ускоряющее напряжение электронов равнялось 20 кВ, поглощенный ток  $I = 3-10$  нА. Диаметр электронного пучка составлял  $\sim 5$  мкм.

Фазовый состав и структурные свойства полученных образцов исследовались методом рентгенодифракционного фазового анализа (РДФА). Методика основана на явлении отражения рентгеновских лучей от плоских сеток, образованных атомами в кристаллической решетке материала. Это явление приводит к возникновению дифракционных отражений (дифракционных максимумов) [99]. Дифракция возникает согласно закону Брэгга-Вульфа:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta,$$

где  $n$  – целое число, описывающее порядок дифракционного отражения,  $\lambda$  – длина волны,  $d$  – расстояние между отражающими плоскостями,  $\theta$  – угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью (рисунок 2.5).



**Рис. 2.5.** Схема дифракции плоской волны.

Даже в случае дифракции плоской волны от идеального и неограниченного кристалла дифракционное отражение существует не в бесконечно узкой области углов, а захватывает конечный угловой диапазон. Величину этого диапазона называют шириной кривой качания.

Основными составными частями приборов для проведения РДФА – дифрактометров являются: источник рентгеновского излучения, гониометр и детектор, регистрирующий дифрагированное излучение. Измерение дифракционной кривой осуществляется в режиме  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования. В этом режиме скорость поворота детектора в два раза больше скорости поворота образца. Сканирование выполняется вокруг брэгговского отражения от определенного семейства плоскостей материала в узком угловом диапазоне. В поликристаллических объектах рентгеновская дифрактометрия позволяет определить: фазовый состав материала; параметры элементарной ячейки отдельных соединений; средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР).

РДФА, описанный в данной работе, выполнялся на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Germany) (медная трубка, ток и ускоряющее напряжение – 10 мА, 30 кВ), оборудованном PSD-детектором. Расшифровка фазового состава проводилась при помощи программного обеспечения EVA V4.1.1 фирмы Bruker с использованием базы данных ICDD (PDF 2, release 2014). Кроме того, это программное обеспечение использовалось для определения параметров моноклинной ячейки для неактивированной серии тантало-ниобатов и серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ . Определение параметров элементарной ячейки остальных серий, определение ОКР проводилось с использованием метода профильного анализа (Метод Ритвельда)

в рамках программного пакета Topas 5 фирмы Bruker. Средняя ОКР вычислялась с помощью формулы:

$$L_{vol} = \frac{\lambda}{\beta_{IB} * \cos\theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\theta$  – угол Брэгга, град;  $\beta_{IB}$  – интегральная ширина, град. При расчете применялось допущение, что ОКР имеют сферическую форму и распределение кристаллитов по размеру отвечает нормальному закону распределения. Визуализация структуры материалов была проведена с помощью программы Vesta [100] на основании расчета параметров решетки из полученных экспериментальных дифракционных кривых, а также параметров из базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

### 2.3.2. Методы исследования люминесцентных свойств

Основным методом исследования люминесцентных свойств материалов являлся метод локальной катодлюминесценции (КЛ). Катодлюминесценция возбуждается электронным пучком средних энергий (5-50 кэВ).

Метод КЛ обладает рядом особенностей, таких как:

1) Локальность метода. Имеется возможность сфокусировать пучок электронов до диаметров сотен или десятков нм. Однако разрешение метода при этом будет определяться размером области генерации КЛ и будет составлять  $\sim 1$  мкм;

2) Метод позволяет исследовать зонную структуру широкозонных материалов. Энергия возбуждения составляет не менее 1 кэВ, что на несколько порядков больше ширины запрещенной зоны самого широкозонного материала. Кроме того, эффективно возбуждаются непрямые зоны;

3) Наблюдая КЛ в широком (расфокусированном) электронном пучке, можно визуализировать пространственное распределение примесей, фаз и т.д. Такая визуализация называется КЛ изображением;

4) Высокая чувствительность. Даже небольшая концентрация дефектов или примесей-центров люминесценции влияет на спектр КЛ;

5) Возможность исследовать нелинейные эффекты (например, насыщение интенсивности КЛ) за счет изменения плотности энергии возбуждения на несколько порядков;

6) Возможность исследовать свойства материала на разной глубине за счет изменения энергии электронов [101, 102].

Основными недостатками метода можно считать:

1) Невозможность селективного возбуждения каких-либо уровней энергии, поскольку энергия пучка электронов составляет единицы и десятки кэВ;

2) Нагрев, модификация или деградация материала [103]. Для образцов с низкой теплопроводностью нагрев может быть существенным (сотни градусов). В основном негативные эффекты проявляются при экстремальных условиях возбуждения (очень высокий ток пучка) или в органических материалах. Для подавляющего большинства материалов при типичных режимах работы этот эффект не наблюдается;

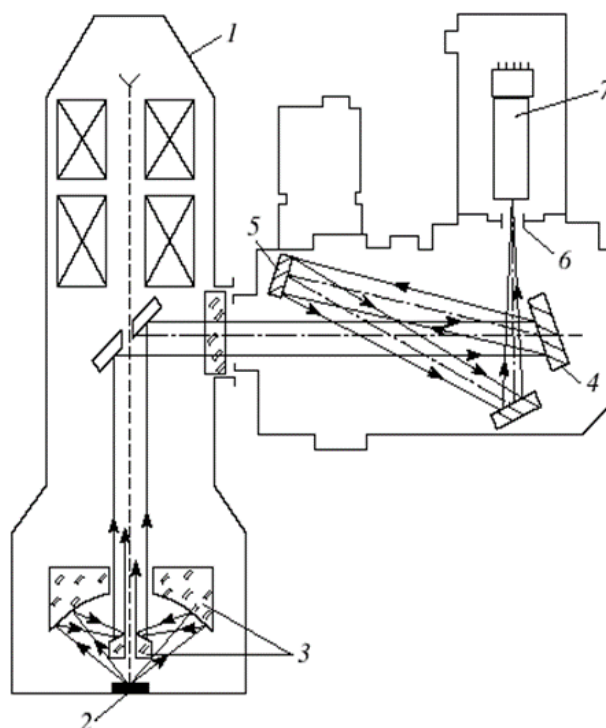
3) Контаминационная пленка на поверхности исследуемых образцов. Она образуется в результате полимеризации органических молекул (например, частиц масла, используемого в вакуумной системе) под действием электронного пучка. Такая пленка может поглощать часть выходящего КЛ излучения [104, 105];

4) Необходимость подготовки образца в случае, если образец плохо проводит электрический ток. Необходимо нанести на образец токопроводящую плёнку (например, напылить слой углерода) для обеспечения электропроводности.

В рамках диссертации, КЛ свойства материалов исследовались на той же установке Cameбах, на которой выполнялся РСМА. Это позволило при необходимости исследовать люминесценцию и элементный состав одного и того же микрообъема образца. При этом использовался спектрометр оптического диапазона оригинальной конструкции [106], установленный вместо бинокуляра оптического микроскопа (рисунок 2.3с). Конструкция прибора позволяет

исследовать свойства материалов в трех основных режимах [107]: стационарном (образец облучается пучком электронов непрерывно); модулированном (пучок электронов отклоняется от образца после каждого измерения интенсивности КЛ); в режиме временного разрешения. В последнем режиме при получении спектра КЛ записываются два значения интенсивности КЛ – при облучении образца пучком электронов и при отклонённом пучке спустя заданное время после отклонения. Оптическая схема установки представлена на рисунке 2.6. Ускоряющее напряжения при получении КЛ спектров и кинетических зависимостей КЛ (времен затухания, разгорания) составляло 20 кВ, поглощенный ток – 10-50 нА, диаметр электронного зонда – ~2 мкм. При получении КЛ изображений, диаметр электронного пучка составлял ~120 мкм. Спектры для исследования тонкой структуры излучения европия были получены при охлаждении образца до температуры жидкого азота. Остальные измерения проходили при комнатной температуре. Спектры КЛ с временным разрешением были получены для серии, содержащей европий, в диапазоне 580-625 нм. При фиксированном положении сканирующего элемента (дифракционной решетки) сначала измерялась интенсивность КЛ на соответствующей длине волны в течение 100 мс. Затем электронный пучок отклонялся, и через ~20 мкс измерялась интенсивность КЛ в течение 300 мс без возбуждения образца электронным пучком. Таким образом, были получены два спектра (первый спектр КЛ и второй спектр КЛ соответственно). Этот режим позволил выделить полосы КЛ в близко расположенных спектральных позициях, но с существенно различающимися временами затухания.





**Рис. 2.6.** Оптическая схема КЛ установки (не в масштабе): (1) колонна микроанализатора; (2) образец; (3) обращённый объектив Кассегрена; (4) дифракционная решетка; (5) вогнутое зеркало; (6) выходная щель спектрометра; (7) приемник излучения (ФЭУ) [106].

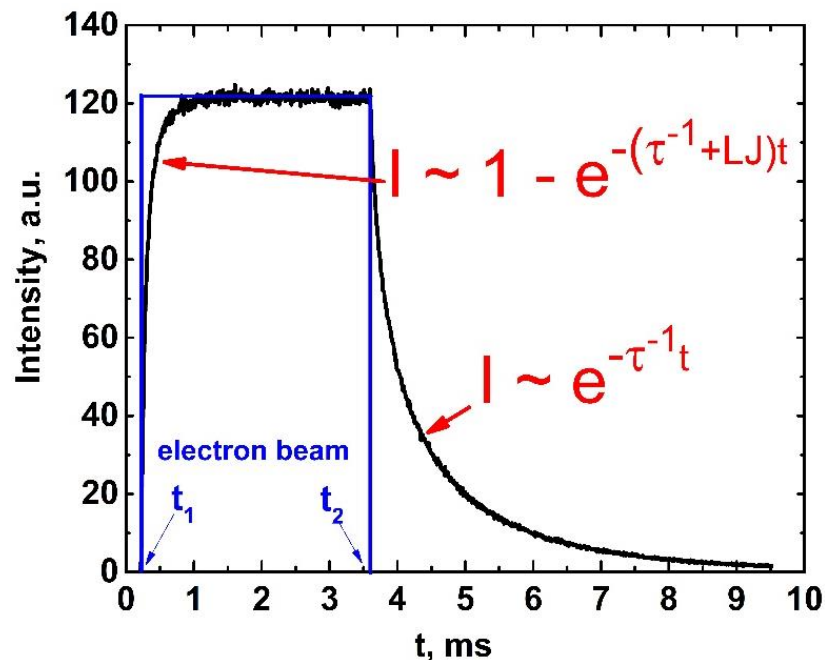
При выполнении исследований на зондовом микроанализаторе Camebax, все образцы фиксировались в измерительных кассетах с помощью сплава Розе, либо Протакрила. Порошкообразные образцы впрессовывались в небольшое количество индия. Для обеспечения стекания заряда с поверхности материала во время облучения электронным пучком на поверхность образцов дополнительно наносилась углеродная пленка на вакуумном poste JEE-4C.

Дополнительным методом исследования люминесцентных свойств являлась фотолюминесценция (ФЛ). Спектры ФЛ, и спектры возбуждения для большинства образцов были получены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 «Horiba» при длине волны возбуждения 260 нм. Спектры ФЛ для материалов, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ , дополнительно были получены на установке DFS 36 (LOMO) с полупроводниковым лазером. Спектры ФЛ в диапазоне 580-630 нм получали при лазерном возбуждении с длиной волны 405 нм. Диаметр лазерного луча на образце

$d = 0,6$  мм, ток на лазерном диоде  $I = 1,75$  А. Угол между лазерным лучом и поверхностью образцов составлял  $40^\circ$ .

### 2.3.3. Кинетика КЛ. Эффективность захвата возбуждения различными излучательными уровнями РЗИ

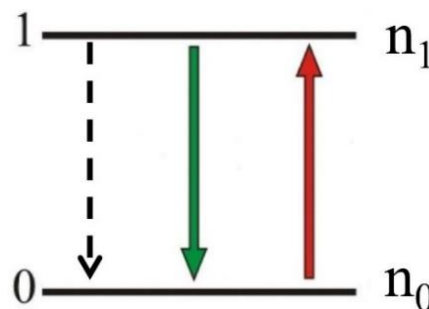
Получение кинетических зависимостей интенсивности КЛ на определенной длине волны производилось в режиме отклонения электронного пучка. Минимальный шаг при измерении кинетических зависимостей на используемой установке составлял 0,1 мкс. Пример получаемой кинетической зависимости представлен на рисунке 2.7. При включении электронного пучка наблюдается разгорание интенсивности КЛ. Если время разгорания интенсивности КЛ существенно меньше, чем время облучения образца электронным пучком, то наблюдается постоянное значение интенсивности КЛ от времени. После выключения электронного пучка происходит спад интенсивности КЛ.



**Рис. 2.7.** Временная зависимость интенсивности КЛ.  $t_1$  – время включения электронного пучка,  $t_2$  – время выключения электронного пучка [108].

Исследуя кинетику разгорания и спада интенсивности КЛ после включения и выключения электронного пучка, можно определить такие важные величины как эффективность захвата возбуждения и время затухания (релаксации) КЛ, соответственно.

Методика определения эффективности захвата возбуждения излучательными уровнями РЗИ основана на предположении, что излучающий центр может быть представлен в виде двухуровневой системы [109] (рисунок 2.8). Для применения данного приближения должны соблюдаться следующие основные условия: сильная локализация возбужденного и основного состояний и отсутствие взаимодействия между возбужденными уровнями. В первом приближении таким условиям соответствуют излучательные уровни редкоземельных ионов в широкозонных оксидных материалах при низкой концентрации активатора. В рамках этой модели интенсивность люминесценции пропорциональна содержанию возбужденных центров.



**Рис. 2.8.** Схема простой двухуровневой модели.

Скорость изменения количества возбужденных центров определяется двумя процессами: захватом возбуждения и спонтанной рекомбинацией. Подобный процесс можно описать следующим выражением:

$$\frac{dn_1}{dt} = Ljn_0 - n_1P, \quad (2.1)$$

где  $n_0$ ,  $n_1$  – количество невозбужденных и возбужденных центров люминесценции, соответственно;  $L$  – коэффициент, характеризующий эффективность захвата возбуждения излучающим уровнем при облучении электронным пучком;  $J$  – плотность тока первичного электронного пучка ( $A/m^2$ );

$P$  – скорость (вероятность) спонтанного перехода ( $1/c$ ). При решении уравнения должно быть учтено, что сумма возбужденных и невозбужденных центров равна общему содержанию центров люминесценции  $N=n_0+n_1$ . Решение этого уравнения дает следующую зависимость количества возбужденных центров (интенсивности КЛ) от времени с момента начала возбуждения:

$$I \sim \frac{LJN}{LJ+\tau^{-1}} (1 - \exp(-(LJ + \tau^{-1})t)), \quad (2.2)$$

где  $\tau$  – эффективное время жизни возбуждённого уровня. Из уравнения 2.2 следует, что обратное время разгорания  $1/(\tau_{\text{rise}}) = LJ + 1/\tau$  зависит не только от времени жизни возбужденного уровня, но также от плотности тока первичного электронного пучка и коэффициента  $L$ . Данный коэффициент показывает количество актов возбуждения центров люминесценции за единицу времени при единичной плотности тока и имеет размерность  $\text{мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$ . Он позволяет оценить эффективность возбуждения центра люминесценции для различных энергетических уровней активатора в конкретной матрице.

При выключении электронного пучка в выражении 2.1 справа остается только слагаемое  $-n_1P$ . Решение данного уравнения выглядит следующим образом:

$$I \sim \frac{LJN}{LJ+\tau^{-1}} \exp(-\tau^{-1}t). \quad (2.3)$$

Полученное выражение показывает, что время затухания интенсивности КЛ не зависит от плотности тока электронного пучка. Оно зависит только от природы центров люминесценции.

Из полученных выражений видно, что при выполнении условия  $LJ \ll \tau^{-1}$ , времена нарастания и затухания люминесценции равны. Время затухания можно получить путем экстраполяции экспериментальных кривых зависимости времени нарастания от плотности тока электронного пучка. При низких значениях плотности тока электронного пучка время разгорания катодолюминесценции должно совпадать с временем затухания. В связи с этим, совпадение времени затухания, полученного путем экстраполяции, с экспериментально определенным временем затухания свидетельствует о правильности результатов.

Времена разгорания и затухания определялись аппроксимированием экспонентой полученных динамических кривых для участков нарастания интенсивности КЛ и ее затухания, соответственно (рисунок 2.7). По наклону зависимости скорости разгорания  $1/(\tau_{\text{rise}})$  от плотности тока первичного пучка ( $J$ ) была оценена эффективность захвата возбуждения  $L$  для различных излучательных уровней РЗИ в тантало-ниобатах гадолиния.

### Глава 3. Структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния

#### 3.1. Элементный состав полученных материалов

Результаты исследований методом РСМА показали, что отклонение среднего элементного состава для всех керамических образцов неактивированной серии  $GdNb_yTa_{1-y}O_4$  в разных областях образца от состава изначальной шихты не превышало 12 отн.% (таблица 3.1). Для измеренных порошков той же серии отклонение от среднего элементного состава для некоторых составов достигало 15 отн.%. Хотя в дальнейшем представление формул данной серии остается прежним, измеренные величины состава учитывались во всех полученных зависимостях для данных материалов. Образцы, соответствующие крайним точкам твердого раствора, полностью совпадали по измеренному составу с шихтой.

**Таблица 3.1.** Элементный состав керамических образцов серии  $GdNb_yTa_{1-y}O_4$  по данным РСМА.

| Образец | Средний элементный состав по данным РСМА, форм. ед. |           |
|---------|---|-----------|
|         | Nb  | Ta        |
| Nb0.9   | 0,85±0,03   | 0,15±0,01 |
| Nb0.7   | 0,62±0,02   | 0,38±0,02 |
| Nb0.5   | 0,44±0,01   | 0,56±0,01 |
| Nb0.3   | 0,28±0,01   | 0,72±0,01 |

РСМА серий, активированных РЗИ, показал соответствие среднего элементного состава большинства полученных материалов составу шихты в пределах ошибки измерения. Полученные значения для серии с  $Tb^{3+}$  представлены в таблице 3.2; одной из серий, содержащей  $Eu^{3+}$ , с 0.3 форм. ед. Nb – в таблице 3.3; для серии с  $Eu^{3+}+Tb^{3+}$  – в таблице 3.4. В керамических образцах отклонение от среднего состава не превышало 10 отн.% для Tb, Eu и Nb. Для единичных образцов наблюдалось несоответствие состава. Так, образец Nb1-Tb-0.15 имел

относительное отклонение содержания Tb в случайных областях образца равно 21%, что превышало ошибку метода (которая составляла не более 15 отн.% для очень малых концентраций активатора и не более 10 отн.% для остальных концентраций). Кроме того, для образцов Nb0-Eu-0.01, Nb0.3-Eu-0.01, Nb1-Eu-0.01 отклонение в содержании европия достигало 20 отн.%. Для состава Nb0.3-EuTb-0.06 относительное отклонение содержания Tb и Nb в случайных областях образца составляло 24% и 30% соответственно. Это говорило о существенной неоднородности распределения активатора для данного образца. Кроме того, концентрация ниобия в образцах серии  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$  составляла около 0.35 форм. ед., а не 0.3 форм ед., как в шихте. Данный факт также учитывался при дальнейших измерениях и построении зависимостей. Образцы керамики Nb1-EuTb-0.06 и Nb1-EuTb-0.3 были непрочными и рассыпались в процессе пробоподготовки, что не позволило провести их исследование методами РСМА, КЛ и ФЛ.

**Таблица 3.2.** Элементный состав керамических образцов  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  по данным РСМА.

| Образец       | Содержание элемента по данным РСМА, форм. ед. |              |
|---------------|---|--------------|
|               | Tb  | Nb           |
| Nb0.9-Tb-0.05 | 0,052 ± 0,004                                 | 0,892 ± 0,01 |
| Nb0.9-Tb-0.1  | 0,097 ± 0,003                                 | 0,908 ± 0,01 |
| Nb0.9-Tb-0.15 | 0,149 ± 0,004                                 | 0,905 ± 0,01 |
| Nb0.9-Tb-0.2  | 0,188 ± 0,004                                 | 0,902 ± 0,01 |
| Nb1-Tb-0.05   | 0,049 ± 0,002                                 | 0,999 ± 0,01 |
| Nb1-Tb-0.1    | 0,100 ± 0,005                                 | 0,996 ± 0,01 |
| Nb1-Tb-0.15   | 0,133 ± 0,028                                 | 0,996 ± 0,01 |
| Nb1-Tb-0.2    | 0,193 ± 0,009                                 | 1,000 ± 0,01 |

**Таблица 3.3.** Элементный состав керамических образцов серии Nb<sub>0.3</sub>-Eu-x ((Gd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Nb<sub>0.3</sub>Ta<sub>0.7</sub>O<sub>4</sub>) по данным РСМА.

| Образец                    | Состав по данным РСМА, форм. ед. |             |           |           |
|----------------------------|----------------------------------|-------------|-----------|-----------|
|                            | Gd                               | Eu          | Nb        | Ta        |
| Nb <sub>0.3</sub> -Eu-0.01 | 0,99±0,01                        | 0,010±0,003 | 0,32±0,03 | 0,68±0,02 |
| Nb <sub>0.3</sub> -Eu-0.02 | 0,98±0,01                        | 0,025±0,004 | 0,33±0,03 | 0,67±0,03 |
| Nb <sub>0.3</sub> -Eu-0.06 | 0,94±0,01                        | 0,060±0,003 | 0,32±0,03 | 0,69±0,03 |
| Nb <sub>0.3</sub> -Eu-0.1  | 0,90±0,01                        | 0,010±0,005 | 0,30±0,02 | 0,69±0,02 |
| Nb <sub>0.3</sub> -Eu-0.2  | 0,82±0,02                        | 0,18±0,02   | 0,32±0,02 | 0,68±0,01 |
| Nb <sub>0.3</sub> -Eu-0.4  | 0,62±0,02                        | 0,38±0,02   | 0,32±0,03 | 0,68±0,03 |

**Таблица 3.4.** Элементный состав керамических образцов (Gd<sub>1-y-z</sub>Eu<sub>y</sub>Tb<sub>z</sub>)Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> по данным РСМА.

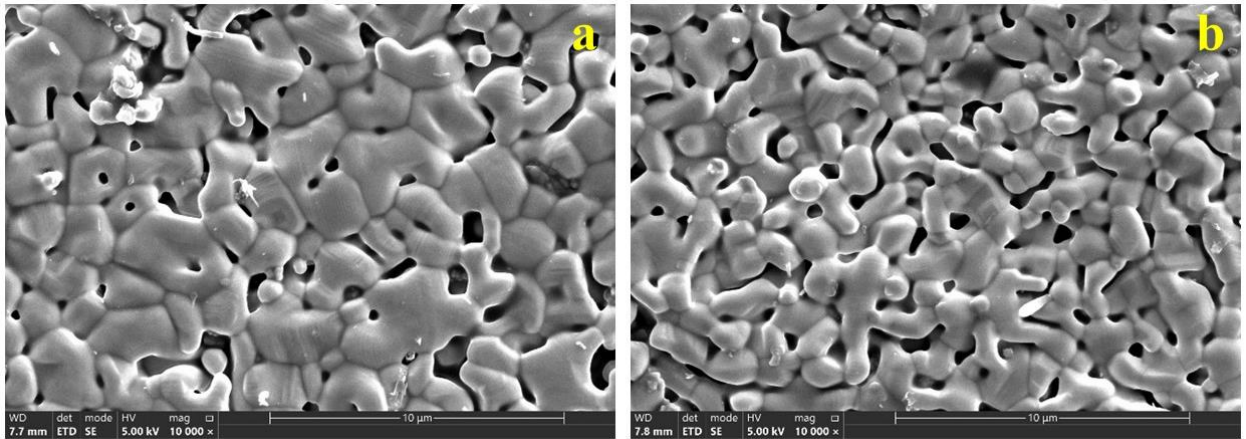
| Образец                      | Состав по данным РСМА, форм. ед. |             |           |
|------------------------------|----------------------------------|-------------|-----------|
|                              | Eu                               | Tb          | Nb        |
| Nb <sub>1</sub> -EuTb-0.15   | 0,056±0,003                      | 0,161±0,008 | 1         |
| Nb <sub>0.3</sub> -EuTb-0.06 | 0,057±0,001                      | 0,085±0,021 | 0,40±0,10 |
| Nb <sub>0.3</sub> -EuTb-0.15 | 0,056±0,001                      | 0,166±0,006 | 0,38±0,05 |
| Nb <sub>0.3</sub> -EuTb-0.3  | 0,055±0,001                      | 0,313±0,028 | 0,39±0,05 |
| Nb <sub>0</sub> -EuTb-0.06   | 0,058±0,002                      | 0,074±0,002 | 0         |
| Nb <sub>0</sub> -EuTb-0.15   | 0,057±0,003                      | 0,164±0,002 | 0         |
| Nb <sub>0</sub> -EuTb-0.3    | 0,056±0,003                      | 0,315±0,004 | 0         |

### 3.2. СЭМ изображения

Изображения во вторичных электронах были получены на растровом электронном микроскопе JSM-7001F, Jeol. На рисунке 3.1 представлены примеры



полученных СЭМ изображений (для образцов Nb0-Eu-0.06 и Nb0-Eu-0.4). Эти изображения показали, что исследованная керамика состояла из вытянутых частиц неправильной формы с максимальной шириной порядка 2-4 мкм. Вероятно, наблюдаемые частицы являлись конгломератами более мелких кристаллитов.

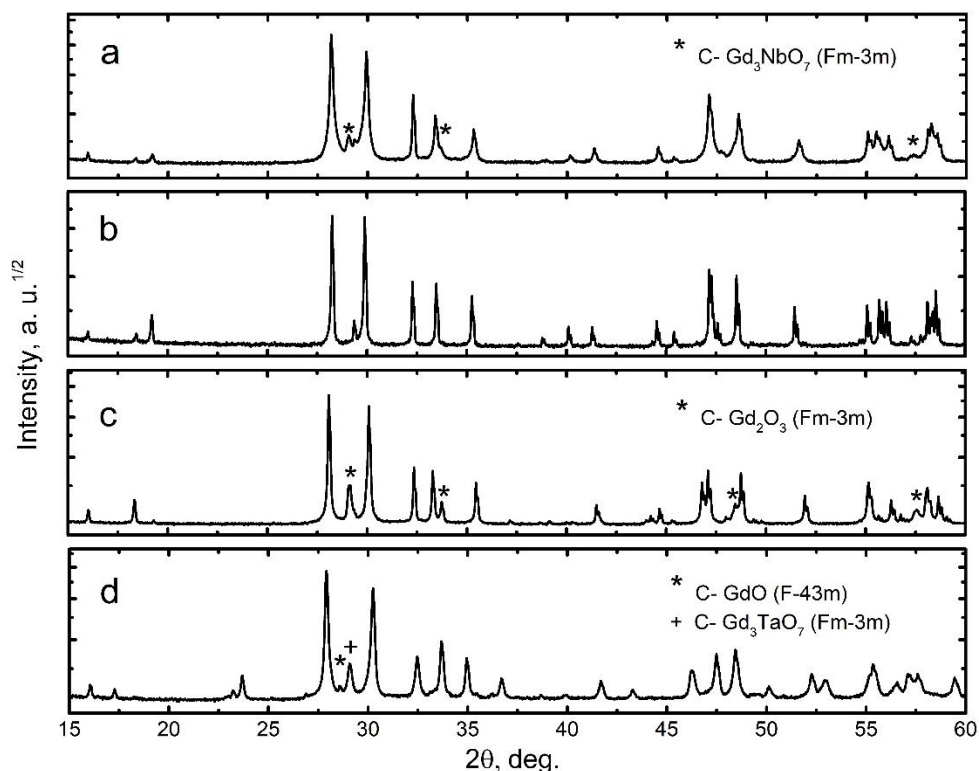


**Рис. 3.1.** СЭМ изображения образцов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TaO}_4$ : (a) Nb0-Eu-0.06; (b) Nb0-Eu-0.4.

### 3.3. Фазовый состав

По результатам РДФА, основная фаза всех керамических материалов и порошков, содержащих Nb – это соединение  $\text{ABO}_4$  ( $A = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}; B = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) моноклинной сингонии с пространственной группой  $I2/a$  (M-политип). Экспериментальные дифракционные кривые образцов с большим содержанием ниобия (например, Nb1-Eu-x и Nb0.9-Eu-x) лучше всего соответствовали данным ICCD карты PDF №01-075-5932, с большим содержанием тантала (например, Nb0.3-Eu-x и Nb0-Eu-x) – данным карты PDF №00-024-0441. Исключение составляли порошок Nb0 и серия порошков  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TaO}_4$ , прокаленные при 1200 °C. Они имели основную фазу, соответствующую другому политипу моноклинного  $\text{GdTaO}_4$ , M'-политипу (PDF 01-072-2017, P2/a). Примеры дифрактограмм для неактивированной серии представлены на рисунке 3.2; для

серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  – на рисунке 3.3. Рисунок 3.4 демонстрирует примеры дифрактограмм для керамических образцов серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}$ . Основная часть дифракционных максимумов на рисунках отвечает основной моноклинной фазе. Символами на рисунках обозначены максимумы, относящиеся к примесям других фаз.

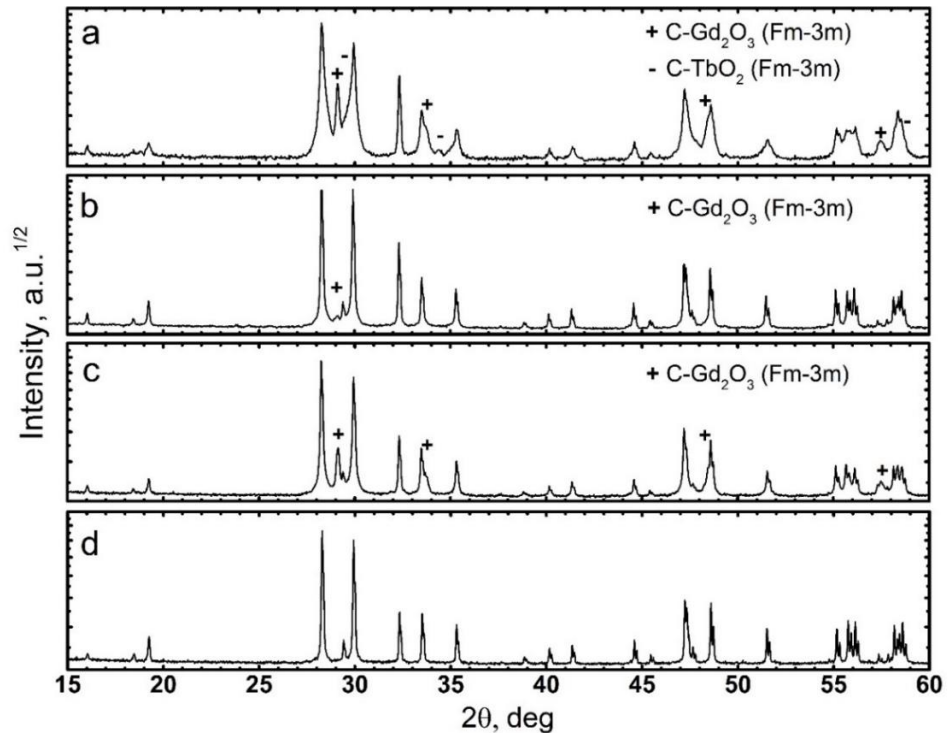


**Рис. 3.2.** Дифрактограммы образцов серии  $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ : (а) образец порошка Nb0.7, прокаленный при 1180 °С; (б) керамический образец Nb1; (с) керамический образец Nb0; (д) образец порошка Nb0, прокаленный при 1180 °С.

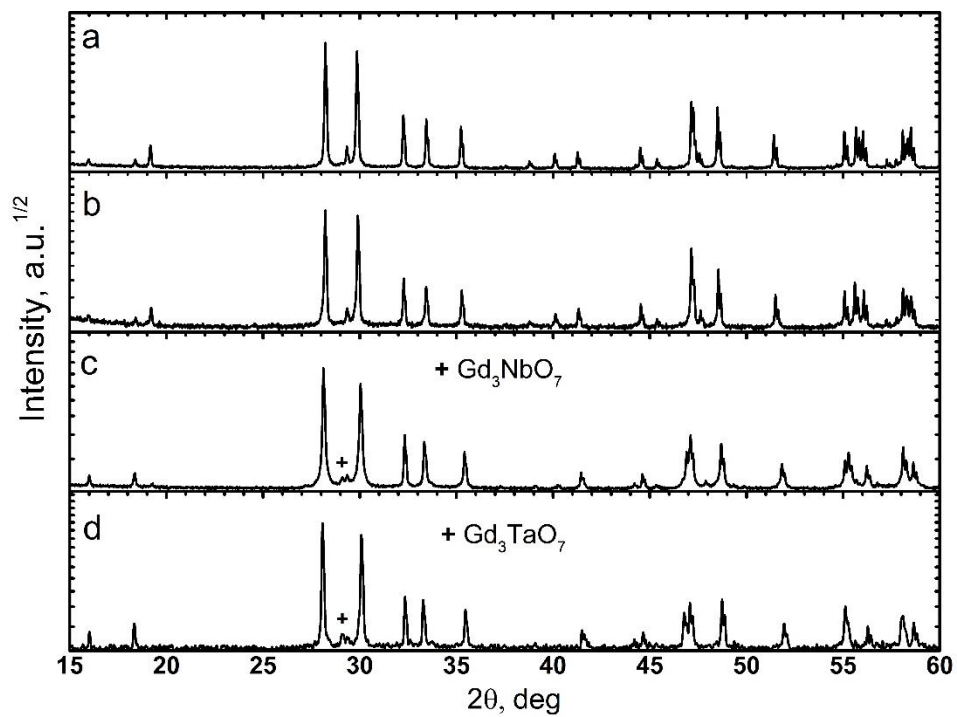
Все полученные образцы серии  $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  содержали менее 10 масс.% примесных фаз (таких, как  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_3\text{TaO}_7$ ,  $\text{Gd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). При этом минимальное количество примесей содержалось во всех образцах состава Nb1 (менее 2 масс.%), а максимальное в составах Nb0.5 и Nb0. В среднем, количество добавочных фаз уменьшается на 1-4 масс.% при увеличении температуры прокалики с 1180 до 1400 °С. Тем не менее, уже при температуре 1180 °С удалось получить материал с содержанием основной фазы более 90 масс.%.

В серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , в порошках и образцах керамики составов Nb0.9-Tb-0.05, Nb0.9-Tb-0.2 и Nb1-Tb-0.1 была обнаружена фазовая примесь  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Кроме того, в порошках Nb0.9-Tb-0.05 и Nb0.9-Tb-0.2 присутствовал  $\text{TbO}_2$  с относительной концентрацией не выше 3 масс.%. В керамических образцах, примесных фаз на основе тербия не обнаружено. Максимальное относительное содержание оксида гадолиния не превышало 7 масс.% для образца порошка Nb0.9-Tb-0.05, 5 масс.% для образца керамики Nb0.9-Tb-0.05 и 2-3 масс.% для всех остальных образцов, где он присутствовал.

Керамические образцы серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  отличались максимальной фазовой чистотой – не более 5-10 масс.% примесных фаз. Образцы порошков, полученные при температуре 1200 °С, имели большое количество примесей ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GdO}$ ), вплоть до 15 масс.% для образцов серии Nb0-Eu-x. Причем, твердые растворы, содержащие ниобий, имели наименьшее количество примесей (менее 4 масс.% и вплоть до величины, меньшей предела обнаружения метода – для некоторых чистых ниобатов серии Nb1-Eu-x). В результате исследования не обнаружено фаз, соответствующих оксидам европия во всех образцах, исключая серии танталатов гадолиния Nb0-Eu-x, где такие примеси, как  $\text{Eu}_{1-x}\text{O}$  или  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  могли достигать 6-8 масс.%. Также, в образце Nb0.3-Eu-0.06 было обнаружено несколько масс.%  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .



**Рис. 3.3.** Дифрактограммы образцов серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , порошок, прокаленный при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ : (a) Nb0.9-Tb-0.05; (b) Nb1-Tb-0.05; керамика, (c) Nb0.9-Tb-0.05; (d) Nb1-Tb-0.05.



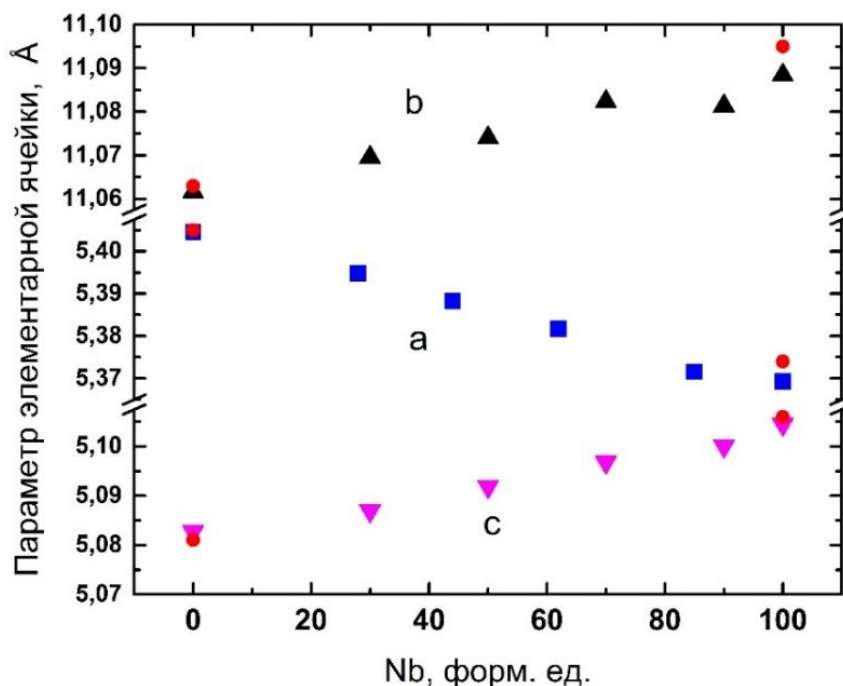
**Рис. 3.4.** Дифрактограммы керамических образцов серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ : (a) Nb1-Eu-0.02; (b) Nb0.9-Eu-0.02; (c) Nb0.3-Eu-0.02; (d) Nb0-Eu-0.02.

В керамических образцах составов Nb1-EuTb-0.06 и Nb1-EuTb-0.3 обнаружена фазовая примесь Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в количестве 3-5 масс.%. В остальных образцах, кроме состава Nb1-EuTb-0.15, выявлена фазовая примесь Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не превышающая 5 масс.%. Кроме того, в образце Nb0-EuTb-0.15 также содержалось небольшое количество фазы иного политипа P2/a.

### 3.4. Структура и структурные параметры основной фазы

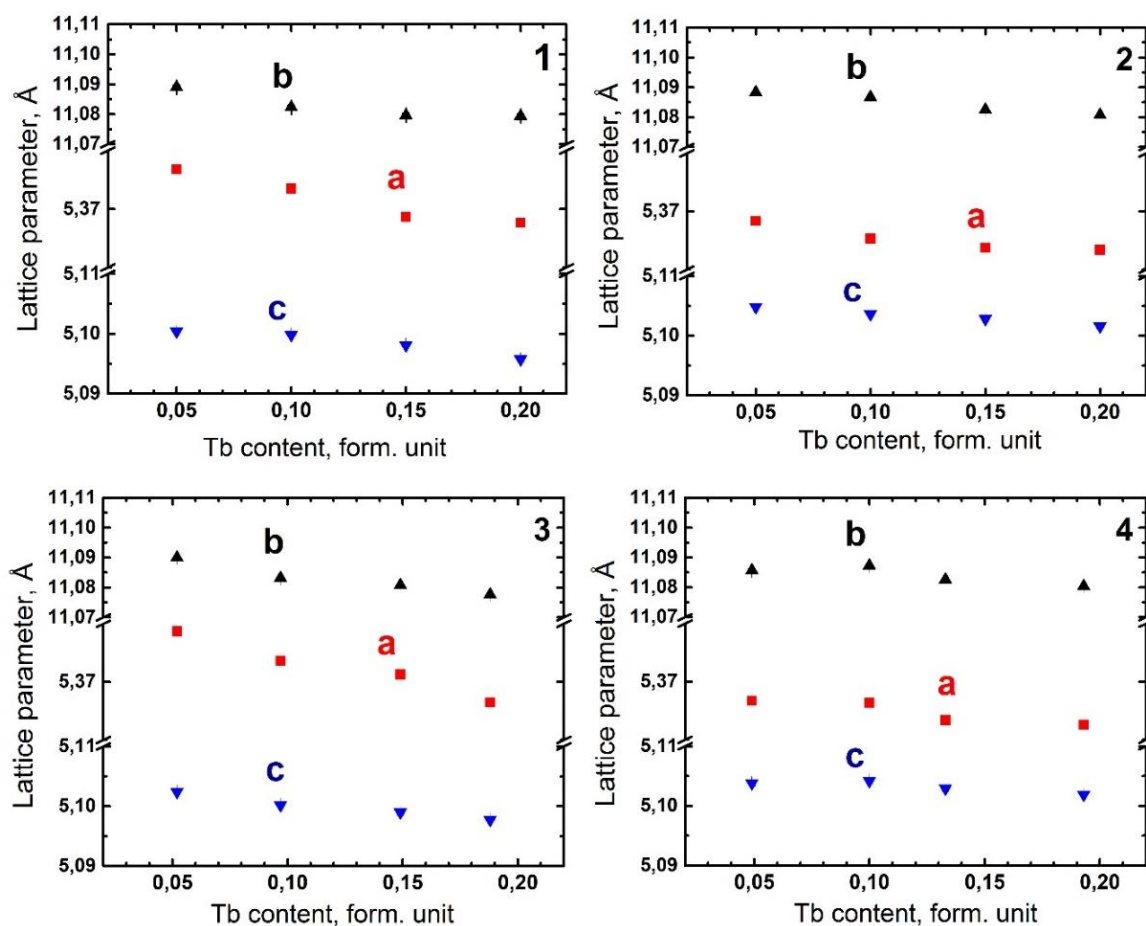
На основании полученных данных РДФА были рассчитаны параметры элементарной моноклинной ячейки для полученных материалов. Как в порошках, так и в керамике неактивированной серии наблюдался монотонный характер зависимости параметров элементарной ячейки основной фазы от содержания ниобия, близкий к линейной зависимости по правилу Vegarda (рисунок 3.5). Для керамики этой зависимости соответствовали все образцы серии твердых растворов. При увеличении содержания ниобия в составе твердого раствора, параметры «b» и «c» моноклинной решетки увеличивались, в то время как параметр, «a» уменьшался. Такое поведение параметров совпадало с данными других исследователей [78]. Для порошков исключением являлся образец Nb0, прокаленный при 1180 °С. В связи с иным структурным политипом (с кратным 0,5 параметром b) он не укладывался в монотонную зависимость параметров других образцов.

Наличие монотонной зависимости для керамических образцов указывало на успешное получение твердых растворов замещения.



**Рис. 3.5.** Зависимости параметров решетки (a, b, c) от содержания Nb серии керамики  $GdNb_yTa_{1-y}O_4$ . Красные точки соответствуют параметрам решетки для  $GdNbO_4$  и  $GdTaO_4$ , взятым из карт базы данных ICDD, наиболее точно описывающих экспериментальные дифрактограммы.

Для всех синтезированных образцов серии  $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$  были получены зависимости параметров моноклинной решетки от содержания тербия (рисунок 3.6). Из представленного рисунка видно, что во всех сериях, параметры решетки «a», «b» и «c» уменьшались с увеличением концентрации активатора. Точно так же себя вели параметры серии  $(Gd_{0.94-z}Eu_{0.06}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$  при увеличении содержания  $Tb^{3+}$ .



**Рис. 3.6.** Зависимости параметров моноклинной решетки от содержания  $Tb^{3+}$  в образцах  $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ : (1) серия порошков Nb0.9-Tb-x; (2) серия порошков Nb1-Tb-x; (3) серия керамики Nb0.9-Tb-x; (4) серия керамики Nb1-Tb-x.

Полученные зависимости параметров моноклинной решетки от содержания  $Eu^{3+}$  для серий  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$  представлены на рисунке 3.7. Красными и синими линиями соединены значения параметров для крайних точек твердого раствора  $GdNb(Ta)O_4$ - $EuNb(Ta)O_4$ . Эти параметры были взяты из различных PDF карт базы данных ICDD, описывающих соответствующие соединения. Из рисунка видно, что значения параметров кристаллической решетки, полученные другими исследователями, варьировались в некоторых пределах. Полученные в данной работе параметры моноклинной решетки крайних серий тантало-ниобатов гадолиния также находились в этих пределах. Параметры решетки для серий Nb0.9-Eu-x и Nb0.3-Eu-x находились между параметрами крайних серий. Отклонение некоторых параметров от линейной зависимости могло быть связано с наличием примесных фаз.

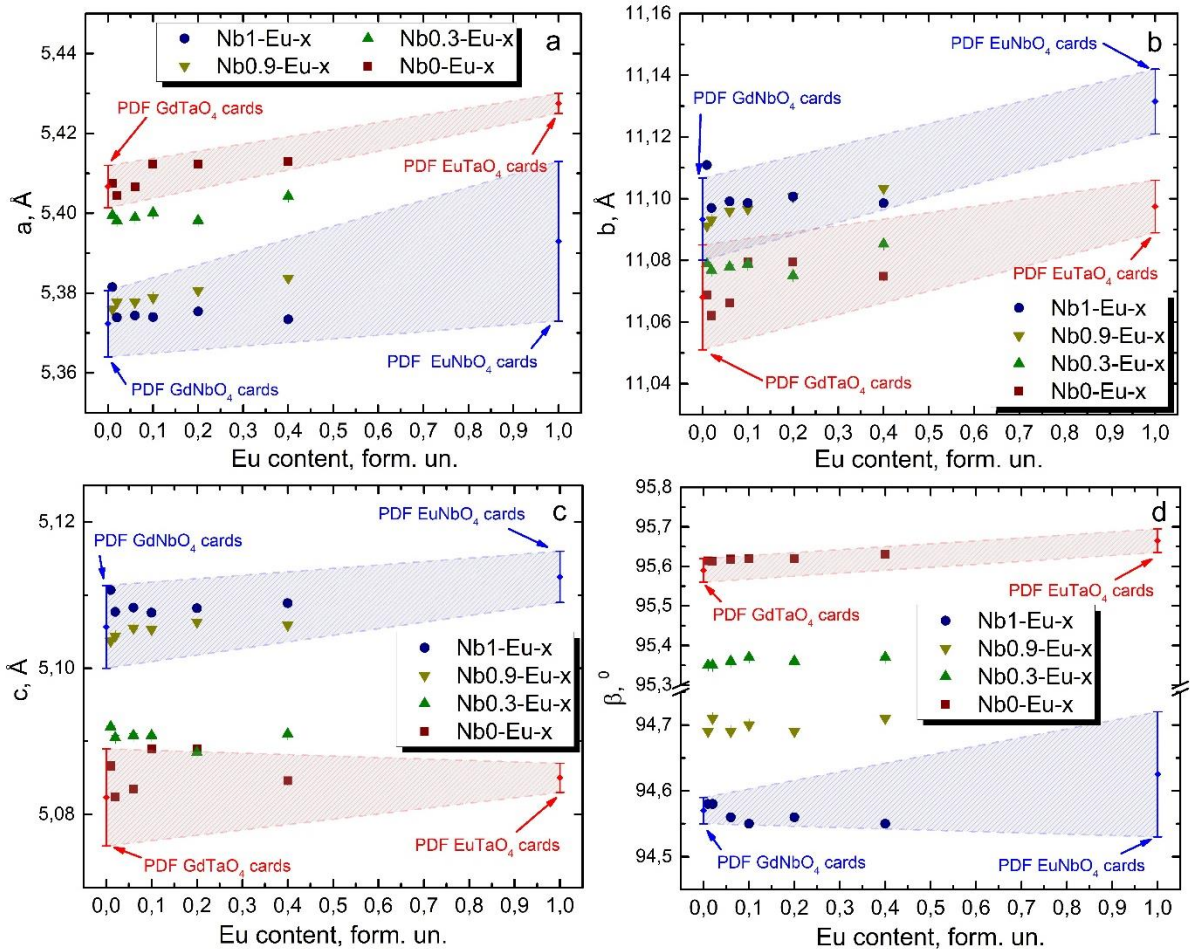


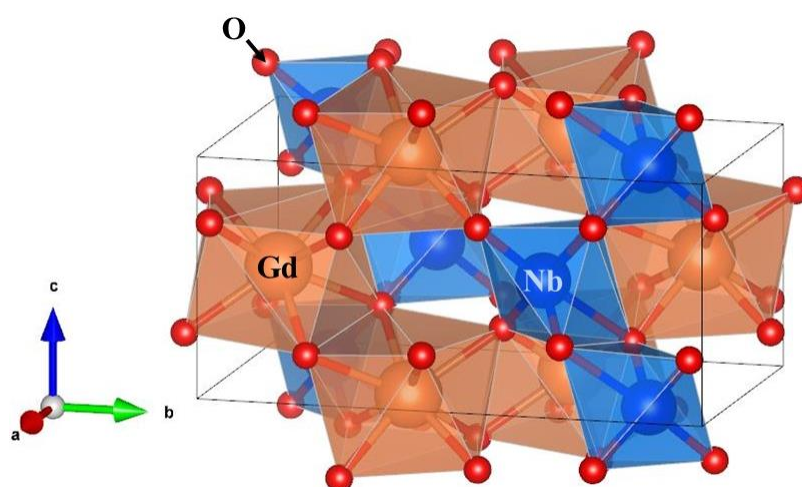
Рис. 3.7. Параметры моноклинной решетки различных серий  $Gd_{1-x}Eu_xNb_yTa_{1-y}O_4$ .

Параметры: (a)  $a$ ; (b)  $b$ ; (c)  $c$ ; (d) угол  $\beta$ .

Для образцов была визуализирована кристаллическая структура (пример для образца Nb1-Eu-0.06 представлен на рисунке 3.8). Атомы европия/тербия при активации замещали атомы гадолиния. В твердых растворах атомы тантала замещали атомы ниобия. Структура ниобата/танталата гадолиния представлена в виде набора полиэдров  $GdO_8$  (в центре – атом гадолиния, окруженный восемью вершинами – атомами кислорода) и полиэдров  $NbO_6$  (либо  $TaO_6$ ) (в центре – атом ниобия/тантала, окруженный шестью вершинами – атомами кислорода). Эти полиэдры соединялись между собой общими вершинами. В ряду от  $GdNbO_4$  к  $GdTaO_4$  объем элементарной ячейки уменьшился с 303,4 до 302,8  $\text{Å}^3$ . Среднее расстояния между атомами  $Nb^{5+}$  ( $Ta^{5+}$ ) и  $O^{2-}$  в полиэдрах  $NbO_6$  ( $TaO_6$ ), а также среднее расстояния между атомами  $Gd^{3+}$  и  $O^{2-}$  в полиэдрах  $GdO_8$  уменьшились с 2,073 до 2,068  $\text{Å}$  и с 2,394 до 2,392  $\text{Å}$ , соответственно. В результате этого



изменилось взаимное расположение атомов (включая углы) в структуре. В таблице 3.5. представлены рассчитанные для образцов Nb1-Eu-0.06 и Nb0-Eu-0.06 с помощью экспериментальных дифрактограмм расстояния между ионами  $Gd^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$  ( $Ta^{5+}$ ) и  $O^{2-}$  в сравнении с этими расстояниями, рассчитанными с помощью данных о соответствующих соединениях из базы ICSD (№020408 и №109186). Видно, что величины, рассчитанные двумя этими способами, имеют мало отличий. Из этого можно сделать вывод, что использованный метод синтеза позволяет получать материалы с высоким структурным совершенством.



**Рис. 3.8.** Кристаллическая структура образца Nb1-Eu-0.06 ( $Gd_{0.94}Eu_{0.06}NbO_4$ ).

**Таблица 3.5.** Межатомные расстояния (d) между ионами в ниобатах и танталатах гадолиния.

| Номер связи | Связь       | d, Å        |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|             |             | Nb1-Eu-0.06 | Nb0-Eu-0.06 | ICSD 020408 | ICSD 109186 |
| 1           | Nb1(Ta1)-O1 | 1,862       | 1,848       | 1,862       | 1,849       |
| 2           | Nb1(Ta1)-O1 | 1,862       | 1,848       | 1,862       | 1,849       |
| 3           | Nb1(Ta1)-O2 | 1,916       | 1,931       | 1,916       | 1,933       |
| 4           | Nb1(Ta1)-O2 | 1,916       | 1,931       | 1,916       | 1,933       |
| 5           | Nb1(Ta1)-O2 | 2,442       | 2,425       | 2,441       | 2,428       |
| 6           | Nb1(Ta1)-O2 | 2,442       | 2,425       | 2,441       | 2,428       |
| среднее     |             | 2,073       | 2,068       | 2,073       | 2,070       |

|         |        |       |       |       |       |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 7       | Gd1-O1 | 2,354 | 2,340 | 2,354 | 2,337 |
| 8       | Gd1-O1 | 2,354 | 2,340 | 2,354 | 2,337 |
| 9       | Gd1-O1 | 2,402 | 2,406 | 2,402 | 2,401 |
| 10      | Gd1-O1 | 2,402 | 2,406 | 2,402 | 2,401 |
| 11      | Gd1-O2 | 2,370 | 2,386 | 2,370 | 2,383 |
| 12      | Gd1-O2 | 2,370 | 2,386 | 2,370 | 2,383 |
| 13      | Gd1-O2 | 2,449 | 2,438 | 2,449 | 2,442 |
| 14      | Gd1-O2 | 2,449 | 2,438 | 2,449 | 2,442 |
| среднее |        | 2,394 | 2,392 | 2,394 | 2,391 |

Для всех образцов серии, активированной  $\text{Eu}^{3+}$ , были рассчитаны значения средней ОКР (таблица 3.6). В первом приближении значение ОКР должно быть близко (несколько меньше) к размеру кристаллитов в веществе, т.е. первичному размеру частиц. Однако, если частица, например, разбита на блоки протяженными дефектами, то ОКР будет определяться именно размерами этих блоков. Полученные величины ОКР находились в диапазоне от 120 до  $>700$  нм. Эти значения меньше размеров частиц, наблюдаемых с помощью СЭМ, что подтверждает предположение о наблюдении в СЭМ конгломератов более мелких кристаллитов.

**Таблица 3.6.** Значения ОКР для различных серий тантало-ниобатов гадолиния, активированный  $\text{Eu}^{3+}$ .

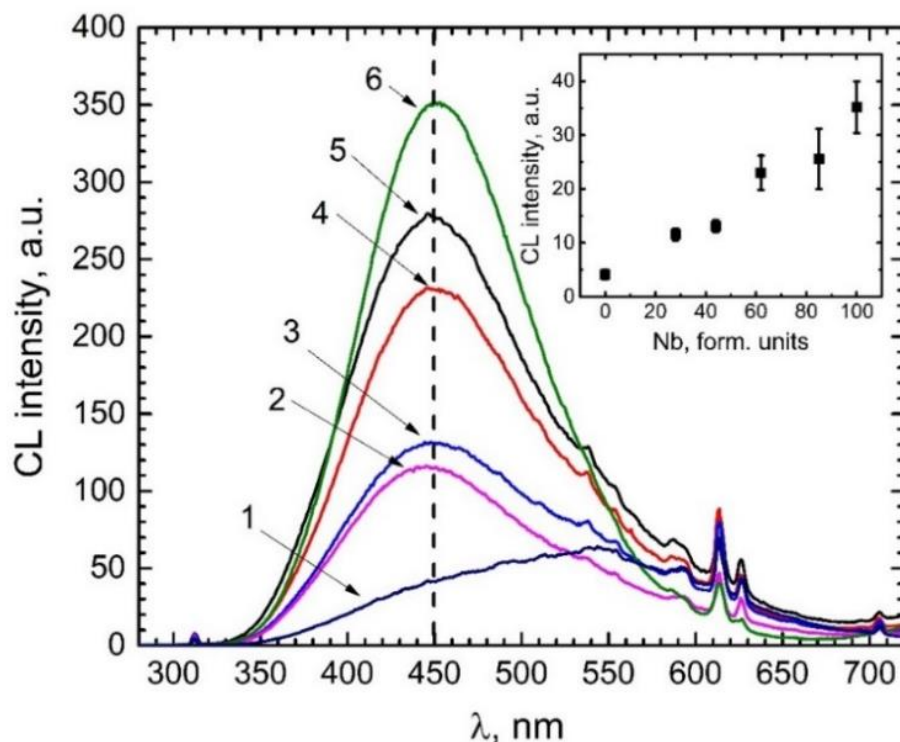
| Содержание Eu<br>(x), форм. ед | Средняя ОКР (нм) в серии |            |            |          |
|--------------------------------|--------------------------|------------|------------|----------|
|                                | Nb1-Eu-x                 | Nb0.9-Eu-x | Nb0.3-Eu-x | Nb0-Eu-x |
| 0.01                           | $>700$                   | 600        | $>700$     | 110      |
| 0.02                           | 600                      | 180        | 120        | $>700$   |
| 0.06                           | 530                      | 170        | 180        | $>700$   |
| 0.1                            | 150                      | 470        | 230        | 100      |
| 0.2                            | 95                       | 100        | 150        | 100      |
| 0.4                            | 200                      | $>700$     | 170        | 280      |

В заключении можно сказать, что большинство созданных оптимизированным методом образцов имели менее 10 масс.% примесных фаз. При этом, керамика обладала меньшим количеством примесных фаз по сравнению с порошками. Кроме того, только для керамических образцов наблюдались непрерывные зависимости параметров решетки во всем диапазоне твердых растворов. Поэтому дальнейшие исследования тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ, большей частью были сконцентрированы именно на керамике.

## Глава 4. Люминесцентные свойства тантало-ниобатов гадолиния

### 4.1. Спектры КЛ и концентрационные зависимости интенсивности люминесценции

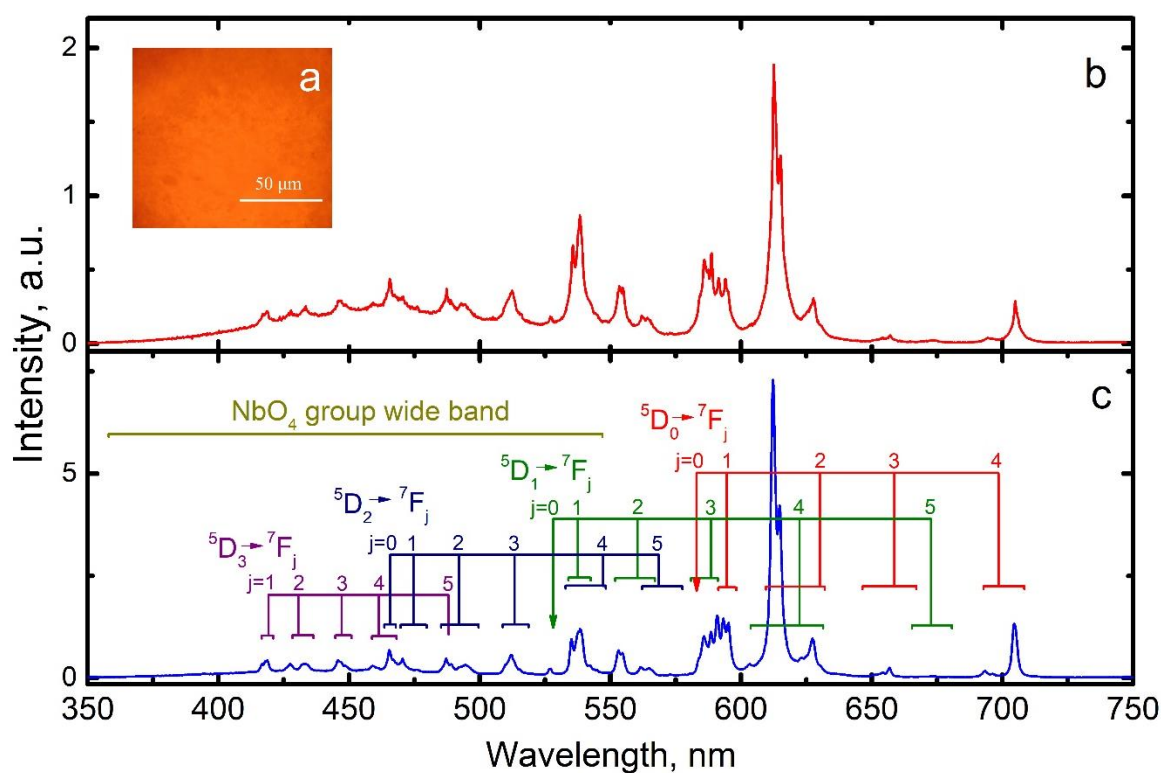
Для каждого керамического образца серии  $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  при комнатной температуре были получены от 6 до 8 КЛ спектров в случайных областях и произведено их усреднение (рисунок 4.1). Спектры регистрировались в диапазоне 280-720 нм. Максимальная интенсивность люминесценции при комнатной температуре наблюдалась для образца Nb1 (вставка рисунка 4.1). Такой результат совпадал с данными, полученными при использовании твердофазного синтеза [12]. Максимум интенсивности КЛ для образцов, содержащих Nb, соответствовал длинам волн 442-451 нм. Для чистого танталата гадолиния максимум наблюдался на 543 нм. Такая люминесценция связана с группами  $\text{NbO}_4^{3-}$  в первом случае, либо с кислородными вакансиями  $\text{TaO}_5\text{V}_\text{O}$  во втором случае [12, 39]. Также, на длинах волн 312 нм и около 624 нм (второй порядок) наблюдались полосы излучения, связанные с переходом в ионе  $\text{Gd}^{3+}$ . Кроме того, в спектрах присутствовали узкие полосы (~613, ~626 нм). По их положению можно предположить, что это излучательные переходы в ионах европия  $\text{Eu}^{3+}$ , обусловленные загрязнением образцов следовыми количествами европия на этапе синтеза. Зависимость интенсивности люминесценции исследованных керамических образцов на длине волны 450 нм от содержания ниобия представлена на вставке рисунка 4.1. Чем больше в составе образца ниобия – тем интенсивнее его собственная люминесценция.



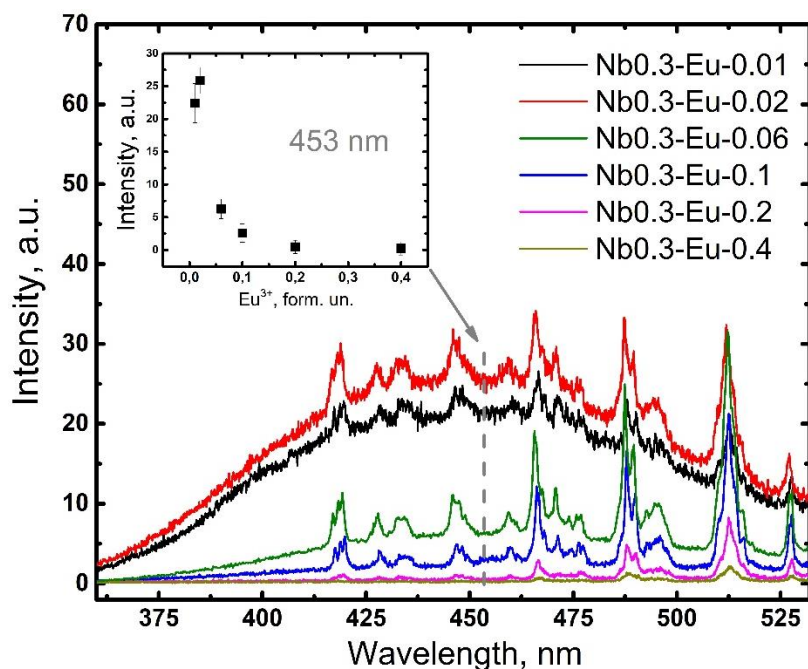
**Рис. 4.1.** КЛ спектры образцов керамики  $GdNb_yTa_{1-y}O_4$ : (1) Nb0; (2) Nb0.5; (3) Nb0.3; (4) Nb0.7; (5) Nb0.9; (6) Nb1. Во вставке показана зависимость интенсивности КЛ от содержания Nb.

Для всех серий керамики  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$  были получены спектры КЛ в диапазоне 350-750 нм при комнатной температуре. На спектрах наблюдались как переходы с низкоэнергетических, так и с высокоэнергетических уровней  $^5D_0$ ,  $^5D_1$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_3$  на уровни  $^7F_j$  ( $j = 0-5$ )  $Eu^{3+}$  (пример спектров для промежуточных твердых растворов – рисунок 4.2b, c). Общая интерпретация наблюдаемых полос КЛ, относящихся к переходам между энергетическими уровнями  $Eu^{3+}$ , была выполнена с использованием литературных данных [15, 20, 81, 110] и диаграммы Дике (Приложение 2). Набор наблюдаемых полос  $Eu^{3+}$  был одинаков для всех серий керамики. Для материалов, содержащих Nb и  $Eu^{3+}$  в концентрациях до 0.2 форм. ед., также наблюдалась широкая полоса собственной люминесценции в диапазоне 350-550 нм с максимумом интенсивности около 450 нм (пример для серии Nb0.3-х – рисунок 4.3). Группы  $NbO_4^{3-}$ , отвечающие за эту полосу, могут участвовать в передаче энергии возбуждения к РЗИ-активатору [8]. Этот процесс был косвенно подтвержден полученными зависимостями максимума

интенсивности широкой полосы от содержания  $\text{Eu}^{3+}$  (вставка на рисунке 4.3). При увеличении концентрации европия, интенсивность широкой полосы уменьшалась. В серии танталатов гадолиния  $\text{Nb}0\text{-}x$ , полосы, относящейся к группам  $\text{TaO}_4^{3-}$ , не наблюдалось даже при низкой концентрации ионов активатора. Это могло быть связано с более эффективной передачей энергии возбуждения от группы  $\text{TaO}_4^{3-}$  к атомам  $\text{Gd}^{3+}$  в танталатах гадолиния [87]. Полученные для различных образцов КЛ изображения показывали яркое свечение материалов в красно-желтой области спектра при возбуждении электронами средних энергий (20 кэВ) (пример КЛ изображения – рисунок 4.2а). Слабый контраст свечения был связан с топографией образца.



**Рис. 4.2.** (а) КЛ изображение образца  $\text{Nb}0.3\text{-Eu-}0.02$ ; (б) спектр КЛ образца  $\text{Nb}0.9\text{-Eu-}0.02$ ; (с) спектр КЛ образца  $\text{Nb}0.3\text{-Eu-}0.02$ .



**Рис. 4.3.** Участок спектра КЛ серии Nb0.3-Eu-x с широкой полосой, связанной с группой  $\text{NbO}_4^{3-}$  (во вставке – зависимость максимума интенсивности широкой полосы, связанной с группой  $\text{NbO}_4^{3-}$ , от содержания  $\text{Eu}^{3+}$ ).

Для каждой из серий керамик, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ , была получена зависимость интенсивности люминесценции самого яркого перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  от содержания ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 4.4).

При достижении определенной концентрации активатора, интенсивность КЛ начинает снижаться. Такое снижение интенсивности можно наблюдать на рисунке 4.4 после 0.1 форм. ед.  $\text{Eu}^{3+}$ . Это происходит из-за увеличения вероятности безызлучательной потери энергии при взаимодействии центров люминесценции между собой. Такое явление называется концентрационным тушением [111].

Согласно модели, описанной в [112], переход из возбужденного состояния РЗИ в основное имеет разную природу и может быть описан следующим образом. Спонтанное излучение определенной длины волны с характерным временем излучения  $\tau_{\text{изл}}$  – один из возможных процессов. Также возможна потеря энергии при передаче возбуждения от одного центра к другому со скоростью  $\beta N^{3/2}$ , где  $\beta$  – скорость потери энергии при резонансной передаче,  $N$  – концентрация излучающих центров,  $S$  – фактор мультипольности резонансной передачи энергии. Третьим возможным процессом является безызлучательная потеря энергии

отдельными центрами со скоростью  $\gamma$ . Вероятность перехода – это величина, обратная времени перехода. Тогда, суммарная скорость перехода будет равна:

$$p = \tau^{-1} = \tau_{\text{изл}}^{-1} + \beta N^{S/3} + \gamma \quad (4.1)$$

Интенсивность КЛ (I) пропорциональна заселенности возбуждённых состояний  $n_1$ . Учитывая уравнение 2.1, условие  $n_0 + n_1 = N$ , а также то, что условия возбуждения стационарные (т.е.  $dN/dt = 0$ ), получаем:

$$I \sim n_1 = \frac{LJN}{LJ + \tau_{\text{изл}}^{-1} + \beta N^{S/3} + \gamma} \quad (4.2)$$

На основании выражения 4.1 можно записать:

$$\tau = \frac{1}{\tau_{\text{изл}}^{-1} + \beta N^{S/3} + \gamma} \quad (4.3)$$

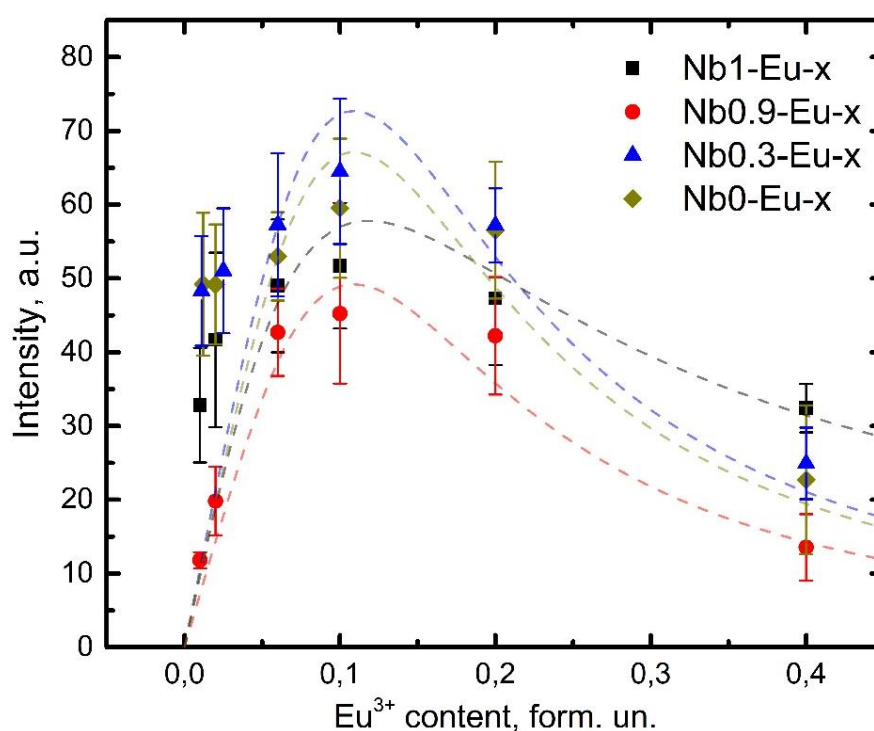
Таким образом, время затухания интенсивности центра люминесценции имеет максимальное значение в случае отсутствия взаимодействия между центрами излучения. Объясняется это следующим образом. Интенсивность люминесценции линейно возрастает в зависимости от содержания центров люминесценции до тех значений концентрации, при которых возникает взаимодействие между центрами люминесценции. Это приводит к концентрационному тушению. При этом время затухания начинает уменьшаться. В связи с этим зависимость интенсивности люминесценции от содержания центров люминесценции, как правило, имеет максимум.

Кривые аппроксимации на рисунке 4.4 были получены с помощью выражения 4.2.

Максимальная интенсивность КЛ для всех серий соответствовала образцам с содержанием европия 0.1 форм. ед. Из полученных зависимостей можно предположить, что концентрационное тушение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  начиналось при концентрациях от 0.1 до 0.2 форм. ед. Разница величины интенсивности КЛ в случайных точках конкретного образца для различных составов могла достигать 40%. Для большинства образцов интенсивность  $\text{Eu}^{3+}$  явно не зависела от соотношения Nb/Ta в составе. Образцы Nb0.9-Eu-0.01 и Nb0.9-Eu-0.02 отличались



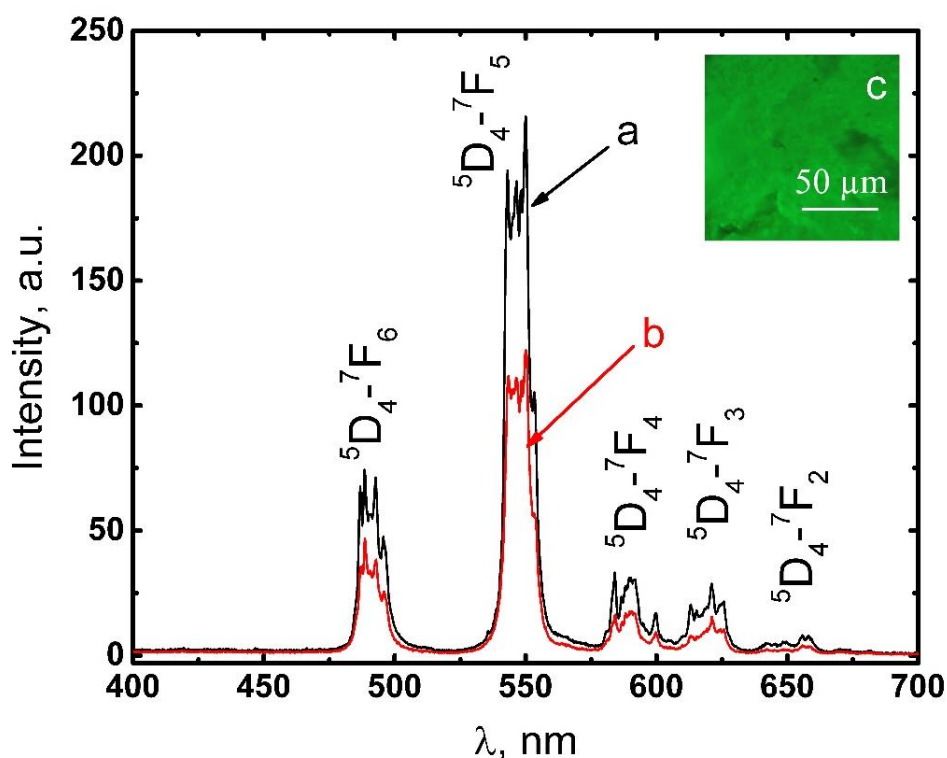
более низкой интенсивностью КЛ по сравнению с образцами других серий с тем же содержанием активатора. Также, образец Nb1-Eu-0.4 имел более высокую интенсивность КЛ относительно образцов остальных серий с 0.4 форм. ед.  $\text{Eu}^{3+}$ . Отклонение некоторых значений от рассчитанной кривой могло быть связано с рядом различных причин. В первую очередь на него могла повлиять погрешность при определении низкой концентрации активатора. Кроме того, модель концентрационной зависимости не учитывала наличие центров люминесценции, располагающихся около протяженных дефектов или границ зерен керамики.



**Рис. 4.4.** Зависимости интенсивности КЛ полосы  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}$  от концентрации активатора для серий  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

Для керамических материалов, активированных  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  также были получены спектры КЛ в диапазоне 400-700 нм. Примеры полученных спектров для образцов Nb0.9-Tb-0.05 и Nb1-Tb-0.05 представлены на рисунке 4.5а, б. Расшифровка излучательных переходов  $\text{Tb}^{3+}$  производилась по литературным данным [71, 72, 113] и диаграмме Дике (Приложение 2). На графиках можно было наблюдать полосы переходов с уровня  ${}^5\text{D}_4$  на уровни  ${}^7\text{F}_j$  ( $j=2-6$ ). Переходы с уровня  ${}^5\text{D}_3$  не наблюдались, что необычно для оксидных матриц.

Скорее всего, это было связано с тушением излучения с этого уровня в результате кросс-релаксации возбуждения на уровень  $^5D_4$  [113, 114]. Полученные КЛ изображения показали неоднородность интенсивности люминесценции в синтезированных образцах (пример КЛ изображения – рисунок 4.5с). Вероятно, это было связано с особенностями поверхностей исследуемой керамики, т.к. РСМА не показал существенной неоднородности распределения активатора для всех образцов, кроме состава Nb1-Tb-0.15. Из-за таких особенностей достоверно определить какой из составов, Nb0.9-Tb-0.05 или Nb1-Tb-0.05, обладает более яркой люминесценцией не удалось. Однако можно утверждать, что интенсивность КЛ для обоих этих соединений имеет величину одного порядка.

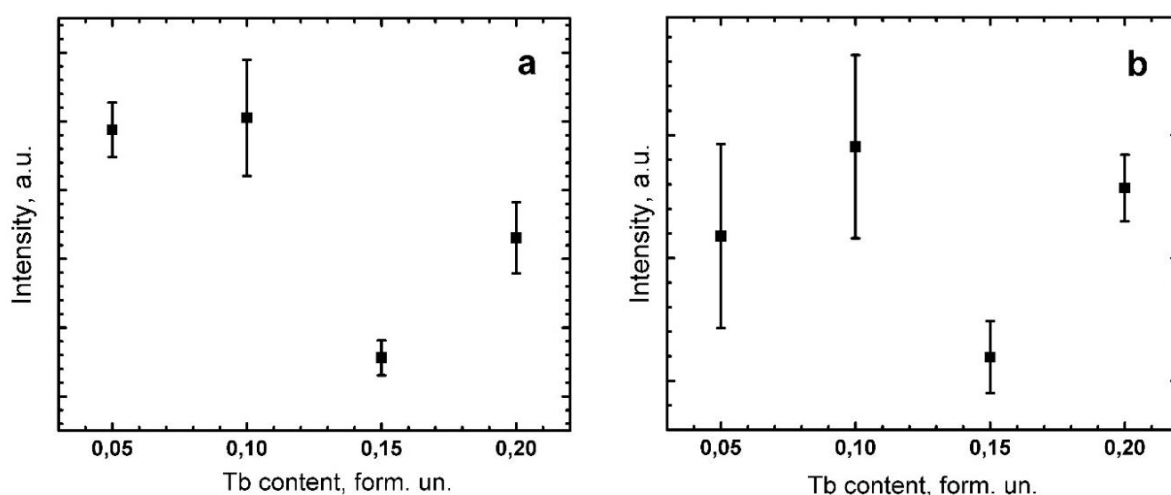


**Рис. 4.5.** Спектры КЛ керамики серии  $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ : (a) Nb0.9-Tb-0.05; (b) Nb1-Tb-0.05; (c) КЛ изображение образца Nb1-Tb-0.05.

Для двух серий образцов  $((Gd_{1-z}Tb_z)Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$  и  $(Gd_{1-z}Tb_z)NbO_4$ ) были получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции самого яркого перехода  $^5D_4-^7F_5$   $Tb^{3+}$  (рисунок 4.6). При этом интенсивности образцов с содержанием тербия 0.15 форм. ед. оказались существенно ниже ожидаемых. Цвет поверхности этих керамических материалов был значительно темнее, чем у

остальных образцов серий. Однако РСМА и РДФА не выявили отклонений, способных привести к такому изменению внешнего вида. Причина такого отличия достоверно не установлена.

Из-за существенной неоднородности люминесценции в исследуемой керамике, активированной  $Tb^{3+}$ , сделать определенный вывод о начале концентрационного тушения из рисунка 4.6 затруднительно. Однако можно заметить уменьшение интенсивности люминесценции для образцов с содержанием  $Tb^{3+}$  равным 0.2 форм. ед.



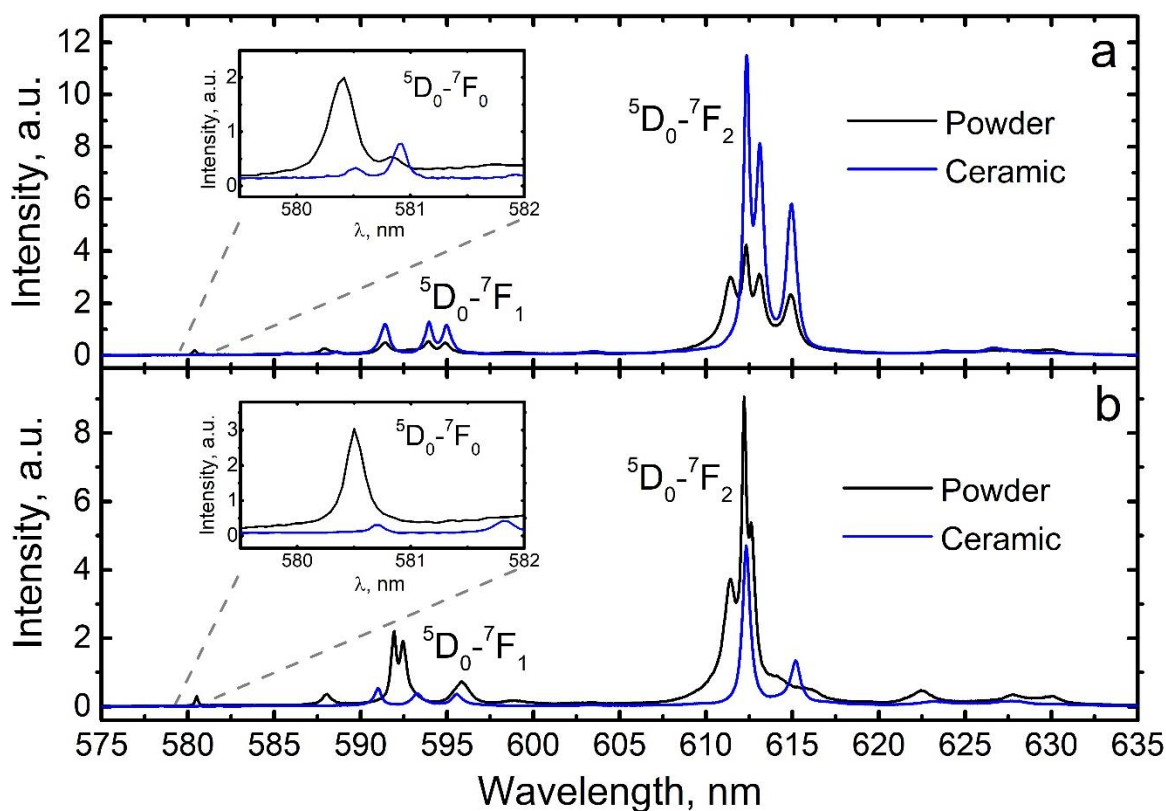
**Рис. 4.6.** Концентрационные зависимости интенсивности КЛ полосы  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  серий: (a)  $Nb_{0.9}Tb_x$ ; (b)  $Nb_1Tb_x$ .

В результате были исследованы спектры КЛ серий  $GdNb_yTa_{1-y}O_4$ ;  $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$  и  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ . На основании концентрационных зависимостей интенсивностей определены содержания активаторов, с которых начиналось концентрационное тушение.

## 4.2. Спектры фотолюминесценции

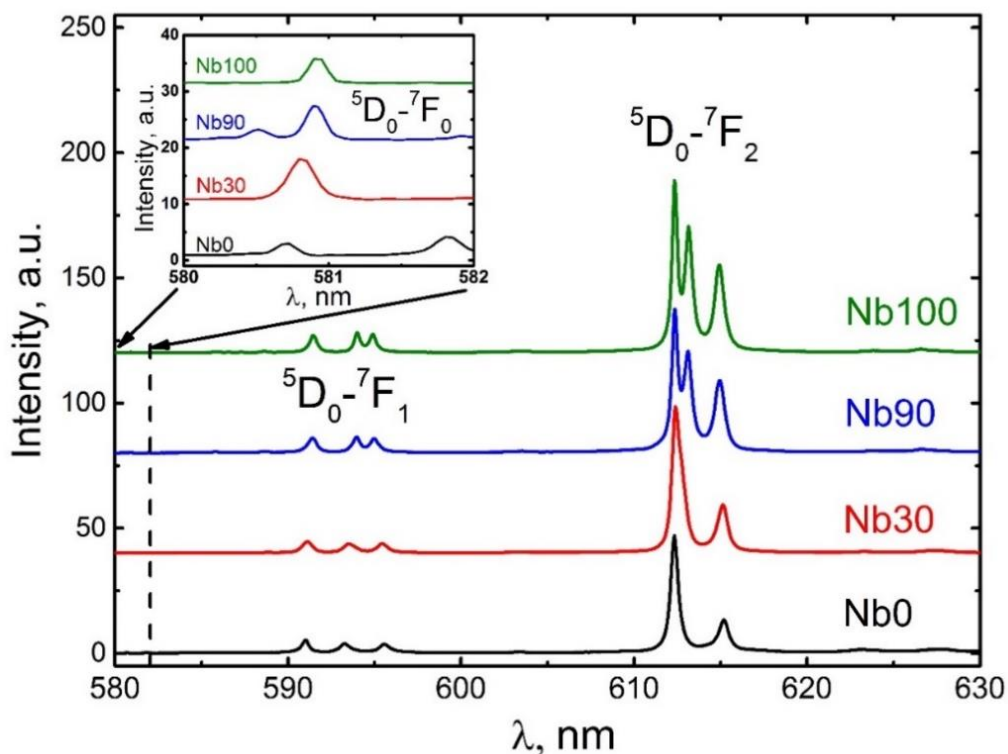
Примеры полученных спектров ФЛ в диапазоне 575-635 нм серии  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$  представлены на рисунках 4.7. и 4.8. Их интерпретация также была проведена с помощью литературных данных [15, 81] и диаграммы

Дике (Приложение 2). В спектрах наблюдались только низкоэнергетические переходы с уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_0$ ,  $^7F_1$  и  $^7F_2$ . Важно, что в отличие от спектров ФЛ, полоса  $^5D_0$ - $^7F_0$  не наблюдалась в спектрах КЛ из-за ее перекрытия с полосами, относящимися к уровню энергии  $^5D_1$ . Однако этот переход представлял особый интерес. Максимальное число штарковских расщеплений для него равно 1. Следовательно, наличие двух полос перехода  $^5D_0$ - $^7F_0$  в спектре ФЛ свидетельствовало о наличии двух разных люминесцирующих фаз в составе материала. В спектрах некоторых образцов, например, порошка и керамики Nb<sub>0.9</sub>-Eu-0.06 или керамики Nb<sub>0</sub>-Eu-0.06 наблюдались две полосы  $^5D_0$ - $^7F_0$ . Такой результат согласовывался с данными РФА. В этих образцах была обнаружена примесь фазы Gd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> с орторомбической и кубической структурой соответственно. Кроме того, образцы порошка серии Nb<sub>0</sub>-Eu-x, имевшие политип М', демонстрировали отличающуюся от остальных образцов форму спектра (рисунок 4.7). В этих образцах наблюдался только один переход  $^5D_0$ - $^7F_0$ , что говорило об превалировании люминесценции одной фазы. Подобное отличие в спектрах ФЛ Eu<sup>3+</sup> в политипах М и М' совпадает с существующими литературными данными [87] и позволяет по форме спектра определять основную фазу тантало-ниобата гадолиния, активированного европием. Также, в некоторых образцах порошков наблюдалась дополнительная полоса Eu<sup>3+</sup> в районе 610 нм. Скорее всего, она была связана с люминесценцией примесной фазы в данных материалах, поскольку остальная форма ФЛ спектров оставалась неизменной, а переход  $^5D_0$ - $^7F_0$  имел две полосы.



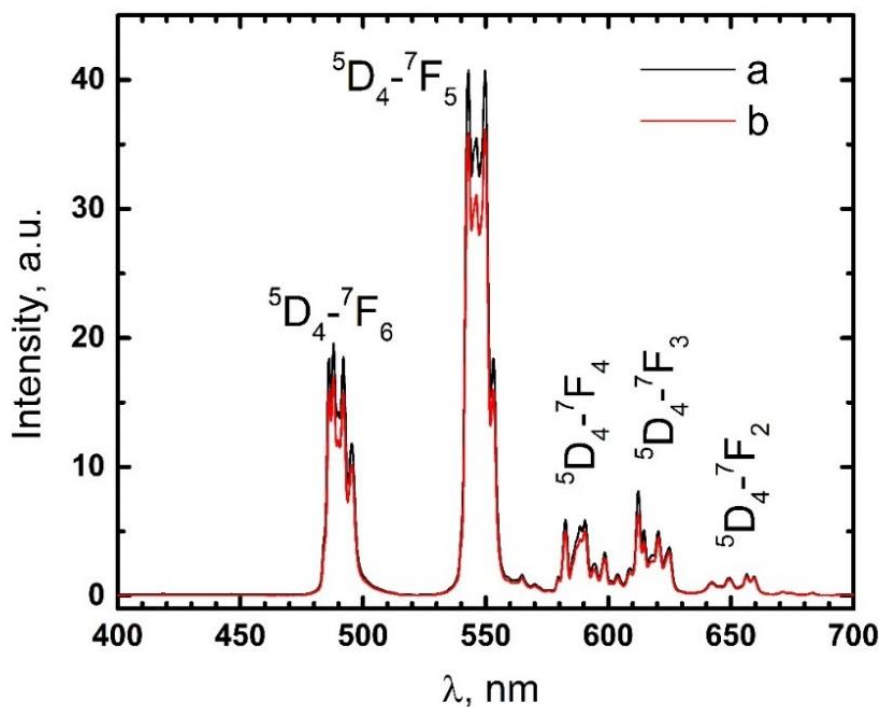
**Рис. 4.7.** Спектры ФЛ порошков и керамики составов: (a) Nb<sub>0.9</sub>-Eu-0.06; (b) Nb<sub>0</sub>-Eu-0.06.

Переход  ${}^5D_0-{}^7F_1$  для всех исследованных материалов состоял из трех полос, что согласовывалось с теоретическими расчетами для  $J = 1$ , представленными в литературе. Однако для керамики, имеющей один политип М, расстояние между этими полосами постепенно изменялось в зависимости от состава (рисунок 4.8). Варьировалось и видимое количество полос расщепления в диапазоне с наиболее интенсивными полосами люминесценции 610-617 нм ( ${}^5D_0-{}^7F_2$ ). Для образцов с преобладанием ниобата в составе наблюдались три пика, для образцов с преобладанием тантала – два пика. Видимых перекрытий полос других примесных фаз в этих областях спектра не наблюдалось. Более подробно отличие тонкой структуры в данных материалах будет рассмотрено в разделе 4.3.



**Рис. 4.8.** Спектры ФЛ керамических образцов  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ . Цифра после обозначения «Nb» на графике соответствует процентному содержанию ниобия в твердом растворе.

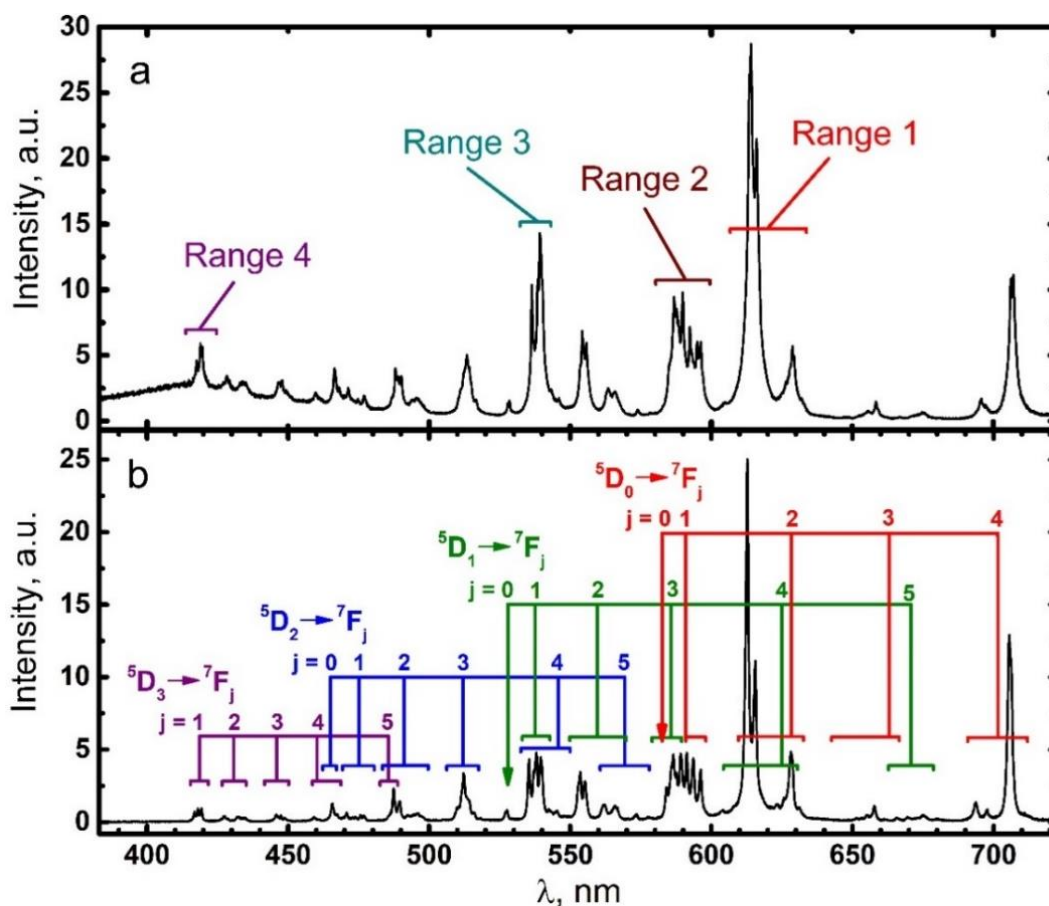
Для двух образцов серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , с одинаковым содержанием активатора, но разным соотношением Nb/Ta ( $\text{Nb}_{0.9}\text{-Tb}_{0.05}$  и  $\text{Nb}_1\text{-Tb}_{0.05}$ ), были получены спектры ФЛ в диапазоне 400-700 нм (рисунок 4.9). Из рисунка 4.9 видно, что форма спектров люминесценции была идентична для обоих образцов. Набор излучательных полос и их расшифровка были аналогичны спектрам КЛ. На графиках наблюдались полосы переходов с уровня  $^5\text{D}_4$  на уровни  $^7\text{F}_j$  ( $j=2-6$ ).



**Рис. 4.9.** Спектры фотолюминесценции керамики: (a) Nb<sub>0.9</sub>-Tb-0.05; (b) Nb<sub>1</sub>-Tb-0.05.

### 4.3. Тонкая структура полос люминесценции $\text{Eu}^{3+}$ в $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$

Различия в тонкой структуре спектров люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  при изменении соотношения Nb/Ta в тантало-ниобатах гадолиния были рассмотрены более подробно на примере четырех образцов с одинаковым содержанием  $\text{Eu}^{3+}$ . Концентрация, равная 0.06 форм. ед. соответствовала содержанию активатора до наступления концентрационного тушения. Были получены КЛ спектры образцов  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  при температуре жидкого азота в диапазоне 390-720 нм (рисунок 4.10). Полуширина полос КЛ спектров, при такой температуре, уменьшилась. Сравнение спектров, полученных при комнатной температуре и температуре жидкого азота показало отсутствие значимых сдвигов полос люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице тантало-ниобатов гадолиния. Ранее это было продемонстрировано для матрицы  $\text{GdNbO}_4$  [115].

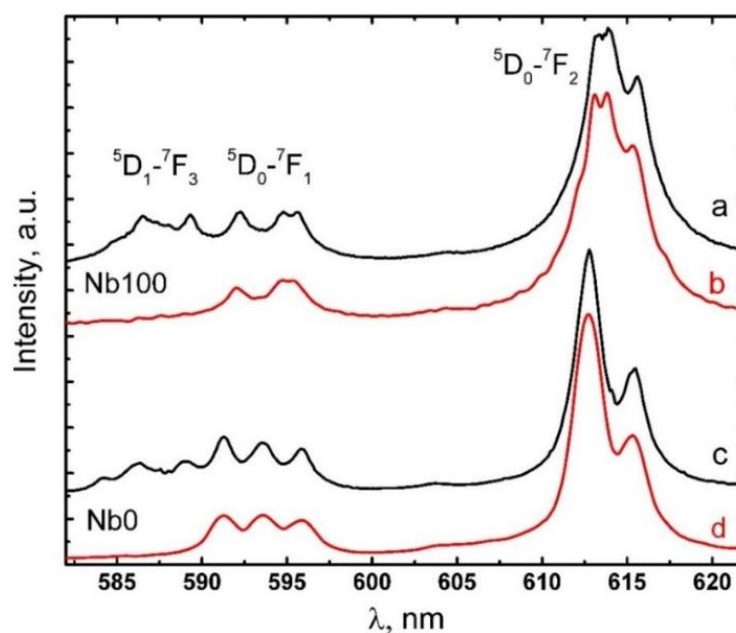


**Рис. 4.10.** (а) спектр КЛ образца Nb1-Eu-0.06 с участками, отобранными для дальнейшего детального изучения; (b) спектр КЛ образца Nb0-Eu-0.06 с подробной расшифровкой полос КЛ  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры КЛ образцов с различным содержанием Nb/Ta существенно различались в четырех спектральных диапазонах (рисунок 4.10а). Более точная интерпретация наблюдаемых полос тонкой структуры КЛ, относящихся к переходам между энергетическими уровнями  $\text{Eu}^{3+}$ , была выполнена с использованием экспериментальных данных времен затухания и спектров с временным разрешением (рисунок 4.10b). Так, в диапазоне 580-600 нм (диапазон 2) наблюдалось значительное количество пиков штарковского расщепления. По литературным данным, в этом диапазоне находилось перекрытие полос КЛ, соответствующих переходам  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_1\text{-}{}^7\text{F}_3$ . Для их разделения были получены спектры КЛ с временным разрешением для образцов Nb1-Eu-0.06 и Nb0-Eu-0.06 (рисунок 4.11). Полосы КЛ в диапазоне 580-590 нм не наблюдались во втором спектре, записанном спустя 20 мкс после прекращения облучения образца

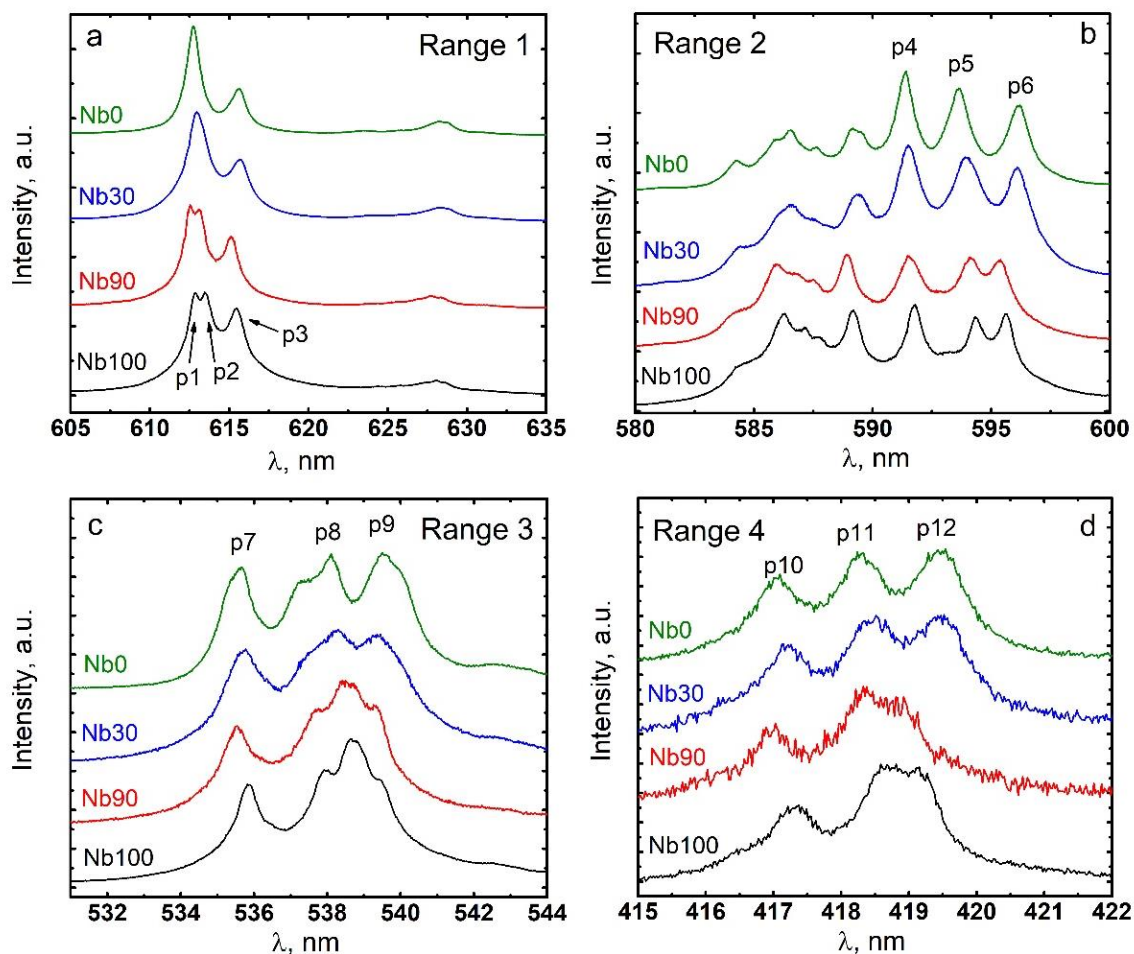


электронным пучком. Следовательно, эти полосы можно отнести к переходу  ${}^5D_1-{}^7F_3$  с гораздо более коротким временем затухания, чем время задержки между измерениями спектров. КЛ полосы в области 590-600 нм наблюдались в обоих КЛ спектрах, они были отнесены к переходу  ${}^5D_0-{}^7F_1$ . Форма спектров не изменилась для полос в диапазоне 610-620 нм, что свидетельствовало об отсутствии наложения различных переходов в этой области.



**Рис. 4.11.** Спектры с временным разрешением в диапазоне 580-625 нм: образец Nb1-Eu-0.06 (Nb100), (a) первый спектр КЛ, (b) второй спектр КЛ, полученный спустя 20 мкс после отклонения пучка электронов; образец Nb0-Eu-0.06 (Nb0), (c) первый спектр КЛ, (d) второй спектр КЛ.

Существенно различающиеся области спектра для образцов с различным соотношением Nb/Ta (рисунок 4.10а) были рассмотрены более подробно. В отдельных диапазонах можно было наблюдать переходы с уровней  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$  и  ${}^5D_3$ . Участок спектра с полосами излучения с уровня  ${}^5D_2$  был сходен для разных составов образцов. В каждом из выбранных диапазонов были рассмотрены тонкие полосы расщепления  $r_i$  ( $i = 1-12$ ) конкретных переходов, таких как  ${}^5D_0-{}^7F_2$ ,  ${}^5D_0-{}^7F_1$ ,  ${}^5D_1-{}^7F_1$  и  ${}^5D_3-{}^7F_1$ , для изучения их поведения в зависимости от состава образца (рисунок 4.12).

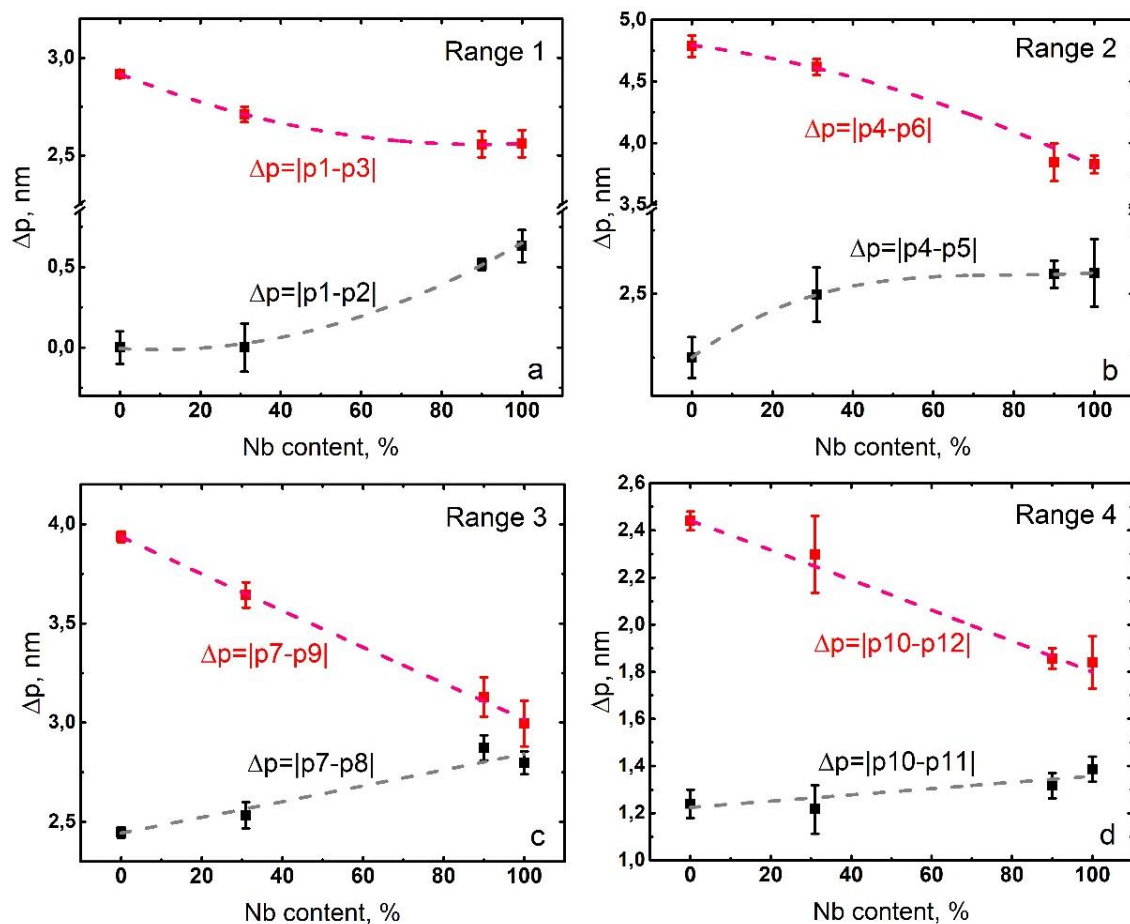


**Рис. 4.12.** Диапазоны спектра КЛ  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ :

(a) Диапазон 1 (605-635 нм),  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_1\text{-}^7\text{F}_4$ ; (b) Диапазон 2 (580-600 нм),  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_1\text{-}^7\text{F}_3$ ; (c) Диапазон 3 (531-544 нм),  $^5\text{D}_1\text{-}^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_2\text{-}^7\text{F}_4$ ; (d) Диапазон 4 (415-422 нм),  $^5\text{D}_3\text{-}^7\text{F}_1$ . Цифра после обозначения «Nb» на графике соответствует процентному содержанию ниобия в твердом растворе.

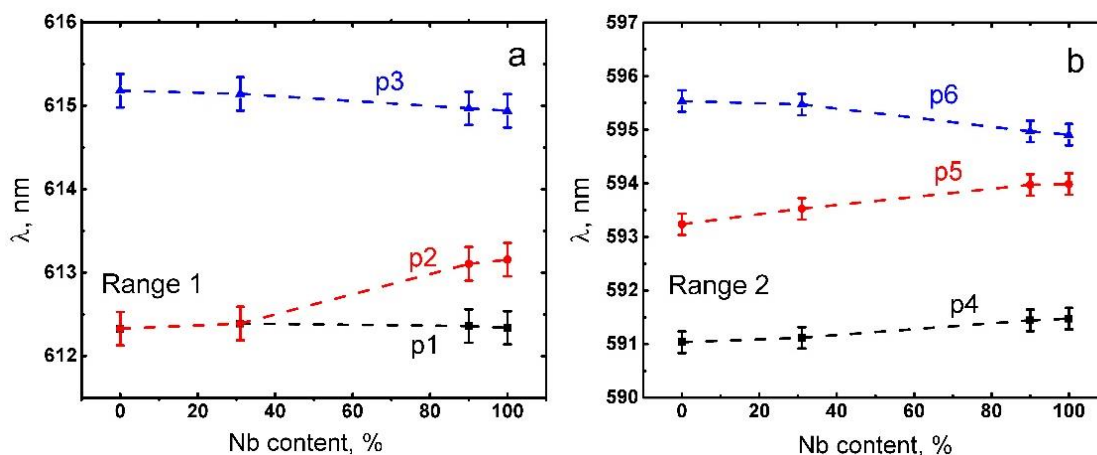
Известно, что величина штарковского расщепления спектров люминесценции РЗИ зависит от величины потенциального поля, окружающего ионы. Как было показано в разделе 3.3 третьей главы, объем элементарной ячейки уменьшился с  $303,4 \text{ \AA}^3$  в  $\text{GdNbO}_4$  до  $302,8 \text{ \AA}^3$  в  $\text{GdTaO}_4$ . Среднее расстояние между атомами  $\text{Nb}^{5+}$  или  $\text{Ta}^{5+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в полиэдрах  $\text{NbO}_6$  ( $\text{TaO}_6$ ) уменьшилось с  $2,073$  до  $2,068 \text{ \AA}$ , среднее расстояние между атомами  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в полиэдрах  $\text{GdO}_8$  уменьшилось с  $2,394$  до  $2,392 \text{ \AA}$ . Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  замещают часть атомов гадолиния в материале. Следовательно, величина локального поля для этих ионов в ряду от  $\text{GdNbO}_4$  к  $\text{GdTaO}_4$  должна возрастать, а полосы тонкой структуры для конкретного

перехода должны отдаляться друг от друга. Поведение выбранных полос тонкого расщепления представлено на рисунке 4.13.



**Рис. 4.13.** Зависимости расстояний между полосами расщепления  $\text{Eu}^{3+}$  различных диапазонов спектра КЛ  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  от содержания Nb в составе:  
(a)  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ ; (b)  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ ; (c)  ${}^5\text{D}_1\text{-}{}^7\text{F}_1$ ; (d)  ${}^5\text{D}_3\text{-}{}^7\text{F}_1$ .

Верхняя кривая на каждом из четырех рисунков 4.13 показывает расстояние между крайними полосами штарковского расщепления в спектрах КЛ для рассматриваемого перехода. Расстояние между этими полосами уменьшалось с увеличением содержания Nb в твердом растворе. Такое же поведение наблюдалось в спектрах ФЛ (рисунок 4.14) для видимых переходов  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  и  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  (области, соответствующие области 1 и области 2 в спектрах КЛ). Средняя полоса в выбранных диапазонах (p2, p5, p8, p11) также отдалялась от крайней полосы (p1, p4, p7, p10) в более длинноволновую область. Данные КЛ и ФЛ хорошо согласовывались друг с другом.



**Рис. 4.14.** Зависимости положения полос расщепления  $\text{Eu}^{3+}$  различных диапазонов спектра ФЛ  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  от содержания Nb в составе:

(а) Диапазон 1 ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ ); (б) Диапазон 2 ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ ).

В итоге было показано, что величина штарковского расщепления уровней  $\text{Eu}^{3+}$  в ряду от ниобата к танталату гадолиния в твердых растворах  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  возрастает. Это связано с уменьшением объема элементарной ячейки, которое приводит к увеличению локального поля, действующего на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### 4.4. Кинетика затухания излучательных полос $\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+}$

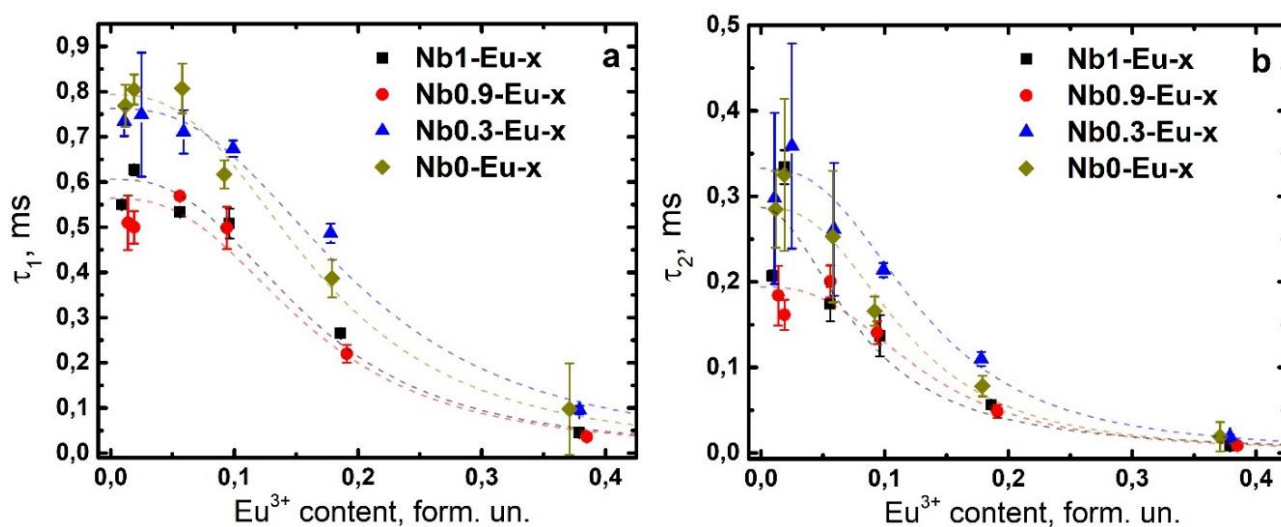
Для всех синтезированных образцов серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  были получены кинетические зависимости интенсивности КЛ полосы  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  в режиме отклонения электронного пучка. Кинетика затухания с достаточной точностью аппроксимировалась не одной, а суммой двух экспонент с помощью формулы:

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-(t-t_0)}{\tau_2}\right), \quad (4.4)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – вклады соответствующих экспонент в кривую затухания,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – времена затухания. Таким образом, были получены две концентрационные зависимости времени затухания для каждой из серий керамики (рисунок 4.15).

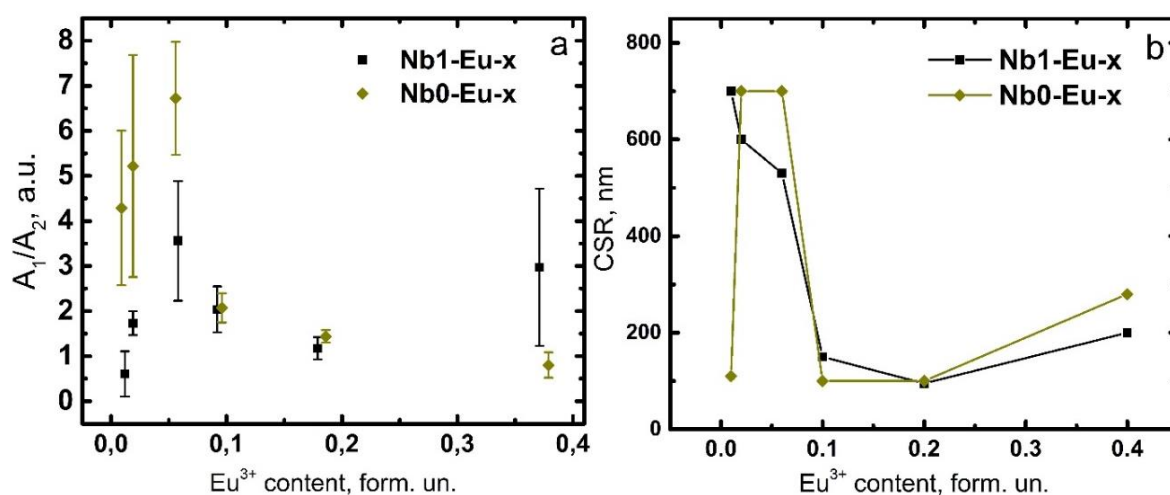
Кривые аппроксимации этих зависимостей были рассчитаны с помощью формулы 4.3. Полученные концентрационные зависимости подтверждали предположение о начале концентрационного тушения при содержании  $\text{Eu}^{3+}$  более 0.1 форм. ед. Это следовало из уменьшения времен затухания при более высоких концентрациях активатора. Кроме того, важно отметить, что времена затухания полосы  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  для образцов в соотношении Nb/Ta которых превалирует тантал несколько больше, чем для образцов в соотношении Nb/Ta которых превалирует ниобий.

Для перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  по литературным данным характерны времена затухания  $\sim 3\text{-}4$  мс. Уменьшение характерного времени может происходить из-за дефектов структуры, увеличивающих вероятность безызлучательной рекомбинации. Наличие второго, более короткого времени затухания могло быть связано с увеличением вероятности безызлучательной рекомбинации центров люминесценции, находящихся вблизи границ зерен керамики и протяженных дефектов [116]. Таким образом, чем больше в данном образце протяженность границ между отдельными кристаллитами и меньше ОКР, тем больше должен быть вклад короткого времени затухания при аппроксимировании кривой затухания интенсивности КЛ.



**Рис. 4.15.** Концентрационные зависимости времен затухания полосы  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  для различных серий керамики  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ : (a)  $\tau_1$ , (b)  $\tau_2$ .

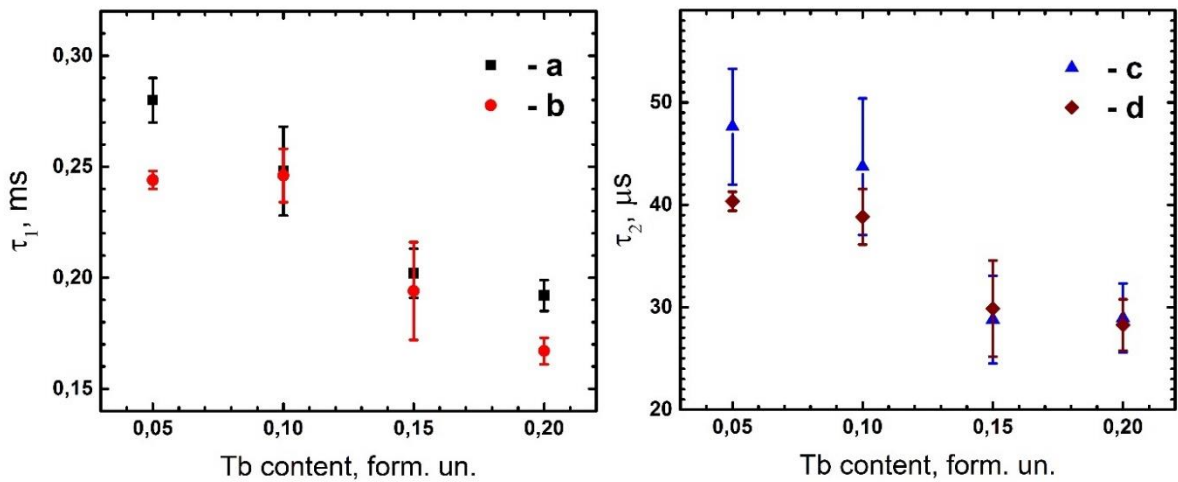
Зависимости отношений вкладов длинного и короткого времени затухания ( $A_1/A_2$ ) от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  для всех серий имели схожий вид (зависимости для крайних серий образцов представлены на рисунке 4.16a). Характер полученных и описанных в разделе 3.3 третьей главы зависимостей ОКР от содержания  $\text{Eu}$  в образце также имел подобную форму (рисунок 4.16b). Однако, для серий  $\text{Nb}0.9\text{-Eu-x}$  и  $\text{Nb}0.3\text{-Eu-x}$  экстремум был смещен к значению 0.1 форм. ед  $\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом, было косвенно подтверждено предположение о влиянии размера ОКР на вклад короткой временной составляющей в кинетику затухания в керамике тантало-ниобатов гадолиния. Некоторые значения ОКР не соответствовали характеру зависимости вкладов времен. Эти значения были завышены. Подобное несоответствие, например, наблюдалось для образцов с содержанием европия 0.01 форм. ед серий  $\text{Nb}1\text{-Eu-x}$ ,  $\text{Nb}0.9\text{-Eu-x}$  и  $\text{Nb}0.3\text{-Eu-x}$ . Это могло быть связано с тем, что допущения, используемые в модели для расчета ОКР не соответствовали реальным свойствам этих образцов.



**Рис. 4.16.** (a) зависимость отношения коэффициентов двух экспонент в аппроксимации кривой затухания интенсивности КЛ полосы  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  от содержания  $\text{Eu}^{3+}$  для серий  $\text{Nb}1\text{-Eu-x}$ ,  $\text{Nb}0\text{-Eu-x}$ ; (b) зависимости ОКР от содержания европия для тех же серий.

Для уточнения концентрации активатора, при котором начинается тушение в серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , также были получены концентрационные зависимости времен затухания КЛ для перехода  ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$   $\text{Tb}^{3+}$ . Все кривые затухания

люминесценции после прекращения облучения образца электронным пучком, как и в случае полосы  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$ , содержали две компоненты. Концентрационные зависимости для каждой из компонент даны на рисунках 4.17a,b и 4.17c,d. Из представленных кривых видно, что времена затухания существенно уменьшались с увеличением содержания активатора уже после 0.1 форм. ед.  $\text{Tb}^{3+}$ . Это говорило о наличии концентрационного тушения. При этом, кривые для серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{NbO}_4$  более пологие. Из полученных данных можно сделать предположение, что для образцов с присутствием тантала в составе, тушение наступает раньше, чем для «чистого» ниобата гадолиния.



**Рис. 4.17.** Концентрационные зависимости времен затухания КЛ керамических серий: (а, с)  $\text{Nb}_{0.9}\text{-Tb}_x$ ; (b, d)  $\text{Nb}_1\text{-Tb}_x$ .

Таким образом показано, что концентрационное тушение как в серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , так и в серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  начиналось при концентрациях активатора выше 0.1 форм. ед.

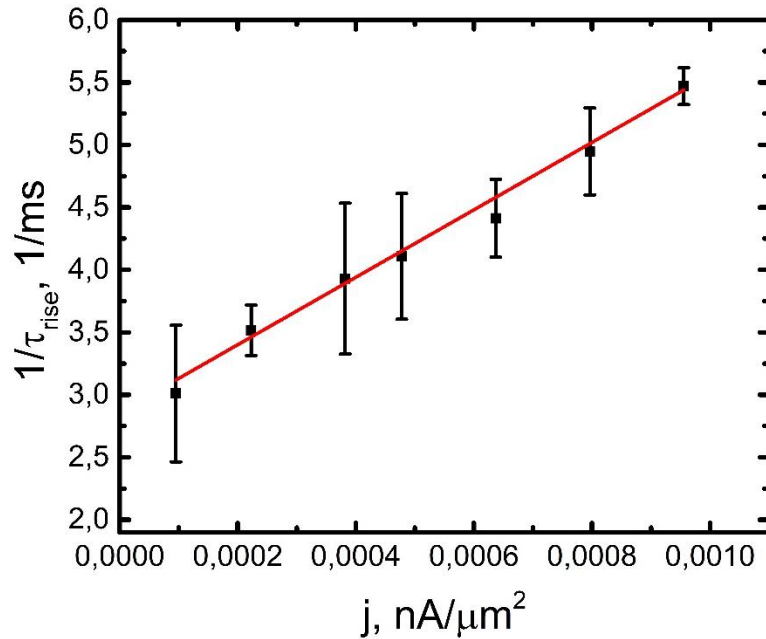
## Глава 5. Захват возбуждения и передача энергии в тантало-ниобатах гадолиния, активированных $\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+}$

### 5.1. Эффективность захвата возбуждения уровнями активатора в $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$

Интенсивность люминесценции РЗИ зависит не только от процессов релаксации, но также и от процессов захвата возбуждения. Поэтому выяснение эффективности захвата возбуждения уровней  $\text{Eu}^{3+}$  для тантало-ниобатов гадолиния являлось важной задачей.

Эффективность захвата возбуждения излучательным уровнем активатора не зависит от концентрации этого активатора [108]. Для полосы излучения, соответствующей самому интенсивному переходу  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  в серии керамики  $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  была произведена оценка эффективности захвата возбуждения для керамических образцов с различным соотношением Nb/Ta и содержанием 0.06 форм. ед.  $\text{Eu}^{3+}$ . Для этого перехода была получена зависимость обратного времени разгорания интенсивности КЛ с момента начала возбуждения от плотности тока первичного электронного пучка в диапазоне  $0,1\text{-}1\cdot 10^{-3}$  нА/мкм<sup>2</sup>. Кривая разгорания с достаточной точностью аппроксимировалась одной экспонентой. При этом зависимости экспериментальных обратных времен разгорания от плотности тока для всех измеренных образцов имели линейный характер (рисунок 5.1). По наклону полученных зависимостей было получено значение коэффициентов  $L$  – эффективностей захвата возбуждения. Для образцов с различным соотношением Nb/Ta эти значения представлены в таблице 5.1.





**Рис. 5.1.** Пример полученной зависимости скорости разгорания  $1/(\tau_{rise})$  от плотности тока первичного пучка ( $J$ ) для образца Nb0.3-Eu-0.06.

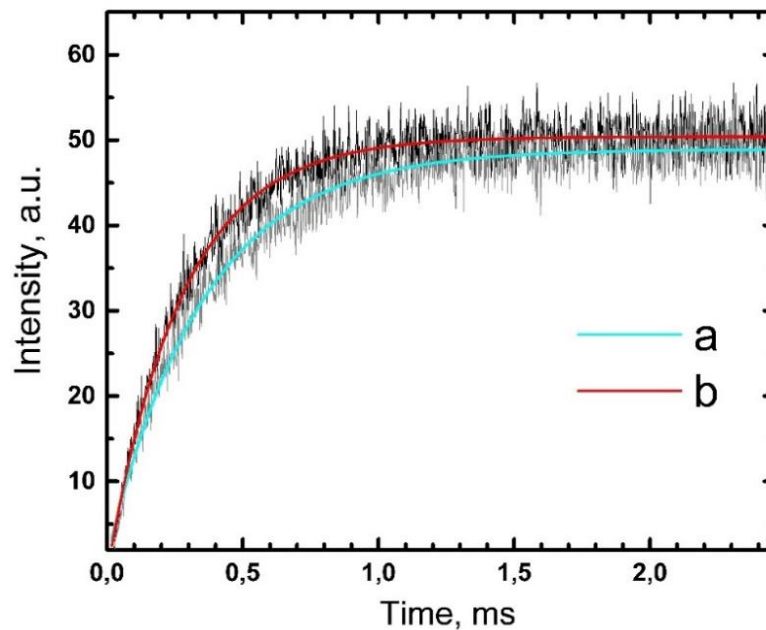
**Таблица 5.1.** Значения коэффициентов  $L$  для образцов  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$  с различным соотношением Nb/Ta.

| Образец       | $L$ , мкм <sup>2</sup> мс <sup>-1</sup> нА <sup>-1</sup> |
|---------------|--|
| Nb1-Eu-0.06   | 2250±600   |
| Nb0.9-Eu-0.06 | 2250±300   |
| Nb0.3-Eu-0.06 | 2700±150   |
| Nb0-Eu-0.06   | 3400±400   |

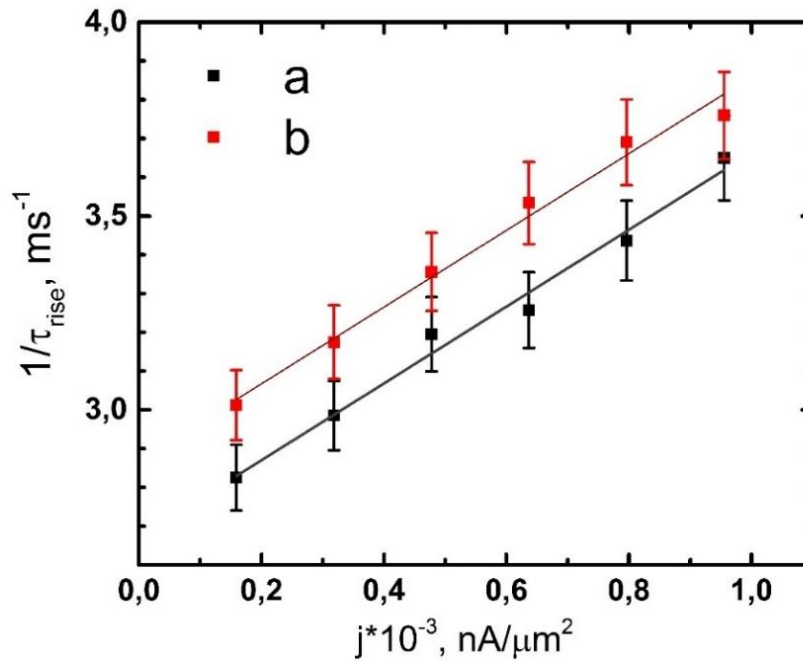
Из полученных результатов можно сделать вывод, что для всех составов с присутствием Nb эффективность захвата возбуждения уровня  $^5D_0$   $Eu^{3+}$  одинакова ( $L \sim 2500$  мкм<sup>2</sup>мс<sup>-1</sup>нА<sup>-1</sup>) в пределах погрешности измерения. Для танталата гадолиния эффективность захвата выше на величину  $\sim 15\%$ .

Также, определение коэффициента  $L$  производилось для двух образцов серии  $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ : с танталом в составе Nb0.9-Tb-0.05 и без Nb1-Tb-0.05. Для самого интенсивного перехода  $^5D_4-^7F_5$   $Tb^{3+}$  в спектре КЛ этих образцов были получены кинетические зависимости разгорания интенсивности КЛ при различных значениях плотности тока возбуждающего электронного пучка. Пример

полученных кривых представлен на рисунке 5.2. Каждая кинетическая зависимость аппроксимировалась экспоненциальной функцией. Таким образом для каждого значения плотности возбуждения (от  $1,59 \cdot 10^{-4}$  нА/мкм<sup>2</sup> до  $9,55 \cdot 10^{-4}$  нА/мкм<sup>2</sup>) было получено значение времени разгорания интенсивности КЛ  $\tau_{\text{rise}}$ . Затем были получены зависимости обратного времени разгорания от плотности тока электронного пучка для двух исследованных составов (рисунок 5.3). По наклону этих зависимостей были определены значения коэффициента  $L$ . Для обоих образцов эти коэффициенты были одинаковы в пределах ошибки измерений и равнялись  $\sim 1000$  мкм<sup>2</sup>мс<sup>-1</sup>нА<sup>-1</sup>. Следовательно, присутствие тантала в GdTbNbO<sub>4</sub> (в концентрации 0.1 форм. ед.) не оказало влияния на эффективность захвата возбуждения уровня <sup>5</sup>D<sub>4</sub> Tb<sup>3+</sup> в этом материале.



**Рис. 5.2.** Примеры полученных кинетических зависимостей разгорания интенсивности КЛ для образца Nb<sub>0.9</sub>-Tb-0.05: (а) плотность тока электронного пучка  $1,59 \cdot 10^{-4}$  нА/мкм<sup>2</sup>; (б) плотность тока  $9,55 \cdot 10^{-4}$  нА/мкм<sup>2</sup>.



**Рис. 5.3.** Зависимости обратного времени разгорания  $1/(\tau_{\text{rise}})$  от плотности тока первичного пучка ( $j$ ) для образцов: (a) Nb<sub>0.9</sub>-Tb-0.05; (b) Nb<sub>1</sub>-Tb-0.05.

## 5.2. Спектры возбуждения люминесценции серий $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ и $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$

Различие в эффективностях захвата возбуждения уровня  $^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  в  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  могли быть связаны с различными каналами возбуждения этого уровня. Для образцов серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  были получены спектры возбуждения люминесценции для полосы 612 нм (рисунок 5.4). Соответствующие энергетическим переходам линии на спектрах возбуждения были расшифрованы по литературным данным [78, 81]. Видно, что для всех исследованных образцов возбуждение уровня  $^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  происходило с уровней  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{L}_6$  и  $^5\text{L}_8$   $\text{Eu}^{3+}$ . Однако, в области 280-330 нм форма спектров значительно отличалась. Для танталата гадолиния в этой области захват активно происходил с уровней  $\text{Gd}^{3+}$ . Для ниобата гадолиния данные уровни не проявились, а в области 280-330 нм наблюдалась широкая полоса, связанная с вакансиями кислорода [78]. Промежуточный твердый раствор обладал смешанными каналами возбуждения.

Полученная на основании экспериментальных данных модель передачи возбуждения в  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  представлена на рисунке 5.5.

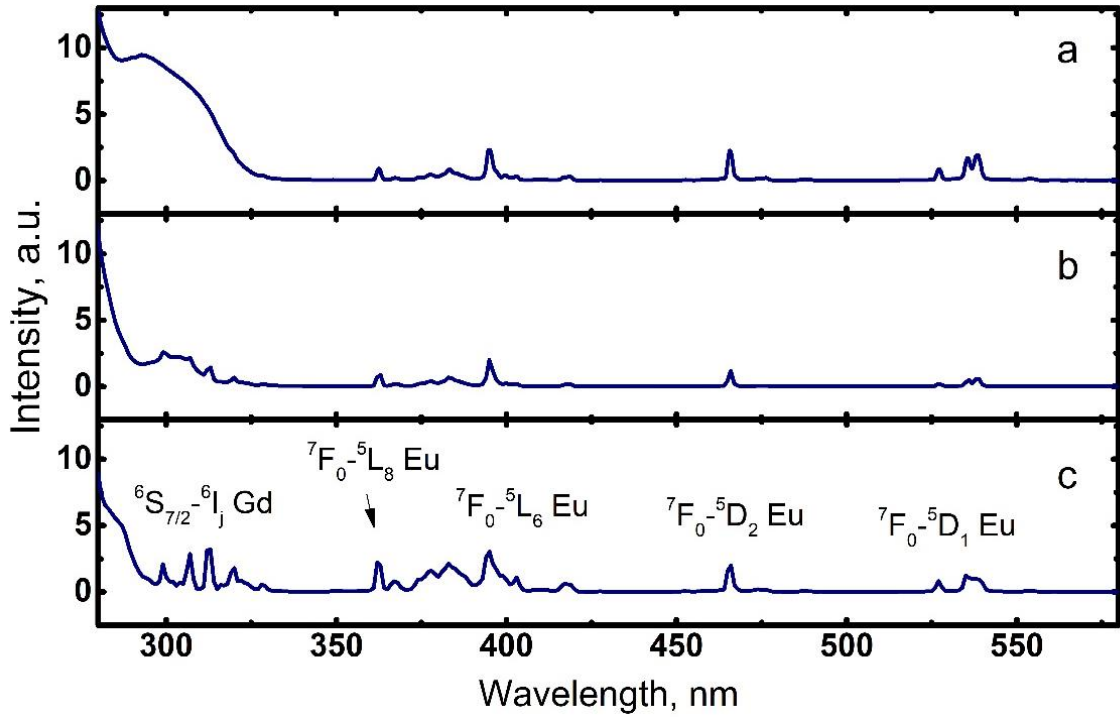


Рис. 5.4. Спектры возбуждения (для полосы 612 нм): (a) Nb1-Eu-0.06; (b) Nb0.9-Eu-0.06; (c) Nb0-Eu-0.06.

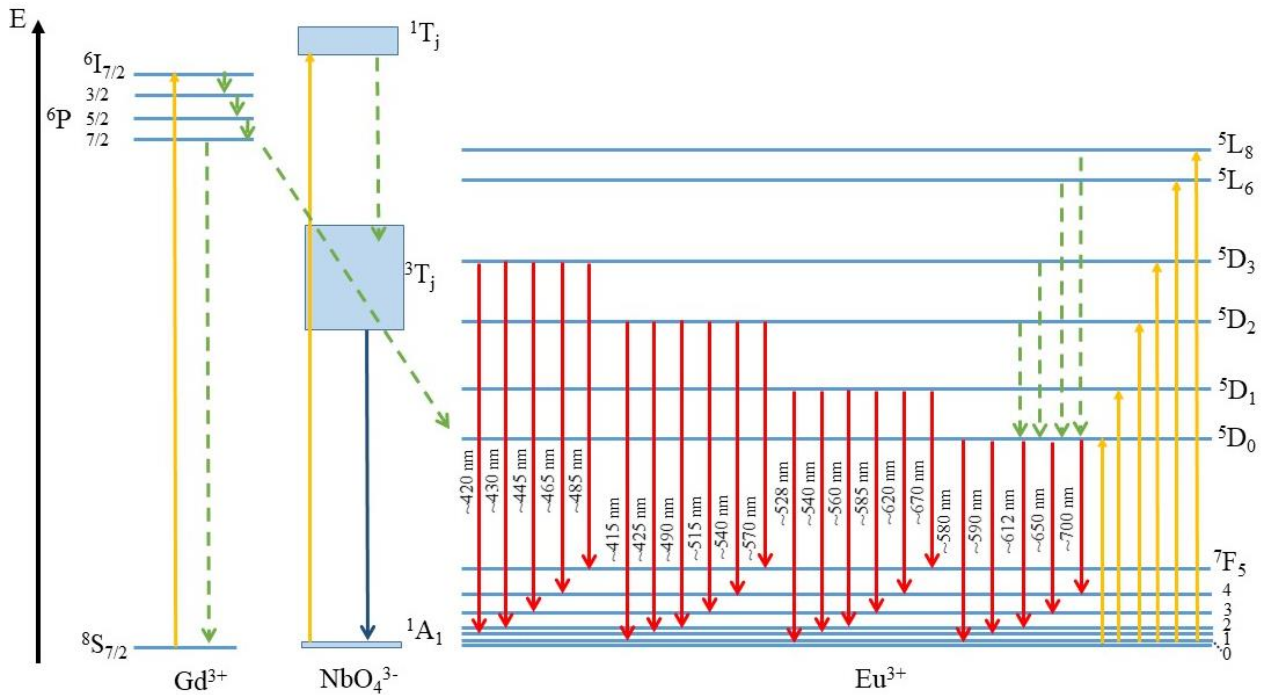
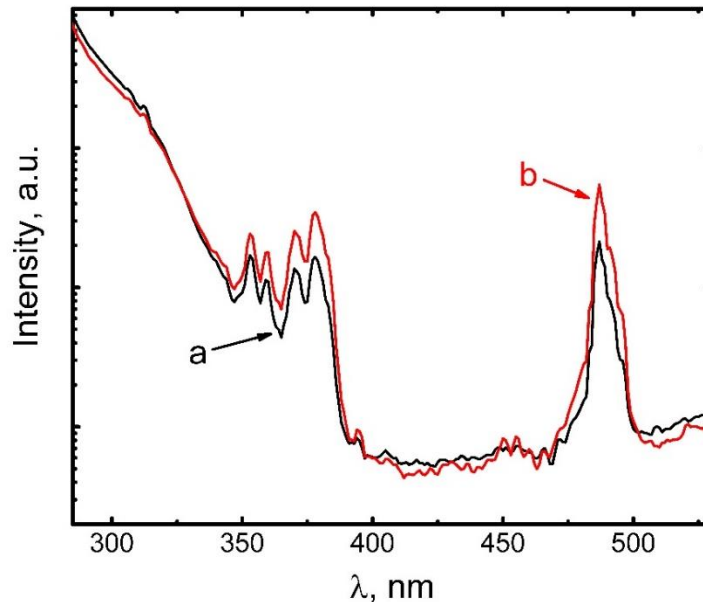


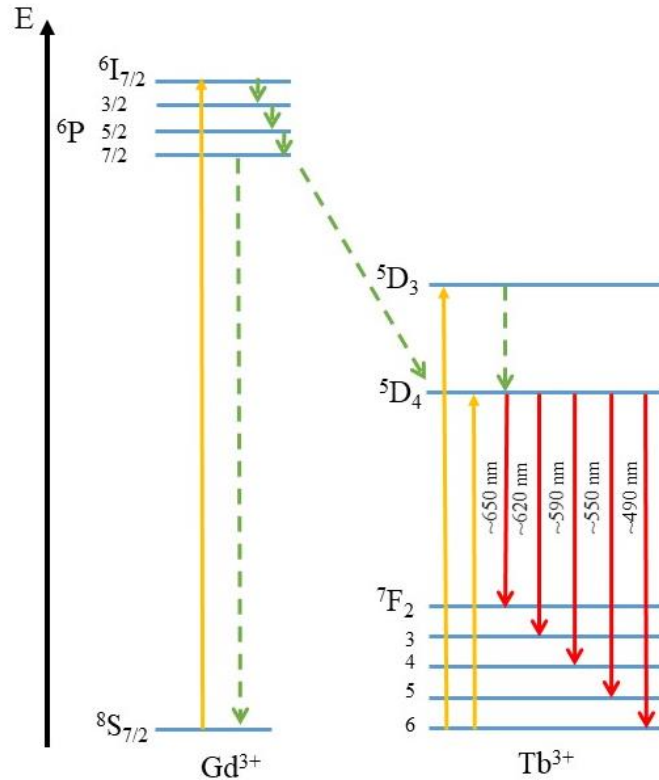
Рис. 5.5. Схема передачи энергии возбуждения между различными энергетическими уровнями для  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

Для двух образцов серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  с одинаковым содержанием активатора, но различным соотношением Nb/Ta, также были получены спектры возбуждения в диапазоне 290-530 нм для полосы 550 нм ( $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$   $\text{Tb}^{3+}$ ) (рисунок 5.6). Из представленного рисунка видно, что форма спектров возбуждения для обоих образцов была идентична. Незначительное изменение интенсивности полос не превышало ошибку измерения. Широкая полоса от 320 нм и ниже скорее всего была связана с вакансиями кислорода. Пики в районе 312 нм относились к переходам  $\text{Gd}^{3+}$ . Полосы в диапазонах 350-380 и 450-500 нм связаны с переходами внутри ионов  $\text{Tb}^{3+}$  [72, 117]. Полученные результаты говорят об отсутствии видимого влияния тантала в  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$  на спектры возбуждения в диапазоне 290-530 нм для полосы 550 нм. Помимо прямого захвата возбуждения на уровень  $^5\text{D}_4$   $\text{Tb}^{3+}$ , вероятно существует передача на него энергии с уровня  $^5\text{D}_3$  (в результате кросс-релаксации), а также с возбужденных уровней дефектов (как прямая, так и через ионы гадолиния, возбужденные уровни которого лежат выше уровней  $^5\text{D}_3$ ,  $^5\text{D}_4$   $\text{Tb}^{3+}$ ).



**Рис. 5.6.** Спектры возбуждения керамики  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  для полосы 550 нм образцов: (a) Nb<sub>0.9</sub>-Tb-0.05; (b) Nb<sub>1</sub>-Tb-0.05.

На основании полученных исследовательских данных была предложена модель передачи энергии возбуждения между энергетическими уровнями в  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  (рисунок 5.7).



**Рис. 5.7.** Схема передачи энергии возбуждения между различными энергетическими уровнями в  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

Таким образом, эффективность захвата возбуждения уровня  $5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  в танталате гадолиния выше, чем в твердых растворах, содержащих ниобий. Это связано с тем, что каналы возбуждения уровня  $5\text{D}_0$  в этих материалах различны. В танталатах гадолиния существенную роль играют уровни, относящиеся к  $\text{Gd}^{3+}$ . Добавление 0.1 форм. ед. Ta в  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{NbO}_4$  не привело к изменению формы спектров возбуждения полосы  $5\text{D}_4$ - $7\text{F}_5$   $\text{Tb}^{3+}$ .

### 5.3. Передача энергии возбуждения к активаторам в материалах, активированных $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$

#### 5.3.1. Передача энергии от $\text{Tb}^{3+}$ к $\text{Eu}^{3+}$ на примере модельных образцов кубического $\text{ZrYO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$

В паре активаторов  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  обычно энергия возбуждения передается от тербия к европию. Процесс сенсбилизации ионов европия тербием был исследован на примере модельных образцов керамики кубического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и активированного редкоземельного ионами: европием ( $\text{Eu}^{3+}$ ) (образец 1-Eu ( $\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.09}$ ) $\text{O}_{1.91}$ ), тербием ( $\text{Tb}^{3+}$ ) (образец 2-Tb ( $\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Tb}_{0.09}$ ) $\text{O}_{1.91}$ ) и  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$  (образец 3-Eu/Tb ( $\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.045}\text{Tb}_{0.045}$ ) $\text{O}_{1.91}$ ).

Содержание иттрия для всех образцов составляло 0.09 форм. ед., что являлось достаточным для стабилизации кубической фазы [118]. Планируемое содержание европия и тербия в образцах 1-Eu и 2-Tb составляло по 0.09 форм. ед. для каждого РЗИ. Такие концентрации являлись оптимальными для получения максимального выхода люминесценции каждого конкретного РЗИ. Кроме того, при таких значениях не наступало концентрационное тушение ионов-активаторов в данных материалах [119-121].

Шихта для получения керамики была синтезирована методом соосаждения из общего водного раствора. Затем она была смешана с жидким пластификатором (3% водный раствор поливинилового спирта) и перетерта вручную в агатовой ступке. После этого, шихта была спрессована в таблетки диаметром 8 мм при давлении 10 МПа. Таблетки были отожжены при 1600 °С на воздухе в течение 3 часов.

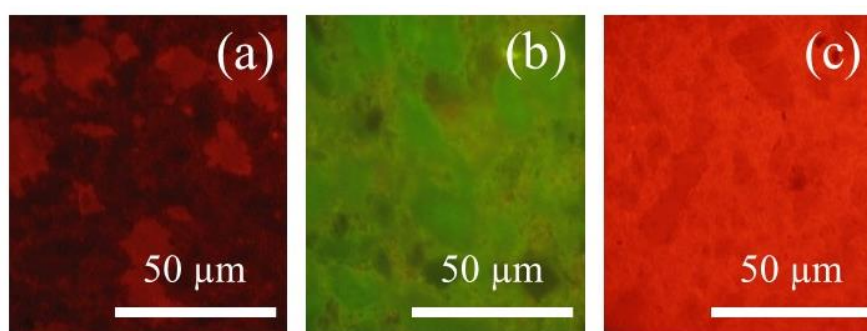
Средний элементный состав образцов по данным РСМА представлен в таблице 5.2. Большинство полученных значений для активаторов соответствовали составу шихты, максимальное отклонение от средней величины не

превышало 6 отн.%. Наблюдалось незначительное, по сравнению с заданным, увеличение содержания иттрия в образцах 1-Eu и 3-Eu/Tb, а также увеличенное отклонение от среднего состава для активатора в образце 2-Tb. Однако это не повлияло на результаты исследований.

**Таблица 5.2.** Средний элементный состав образцов по данным РСМА.

| Образец | Содержание элемента по данным РСМА, форм. ед. |           |             |             |
|---------|---|-----------|-------------|-------------|
|         | Zr  | Y         | Eu          | Tb          |
| 1-Eu    | 0,78±0,01                                     | 0,13±0,01 | 0,090±0,003 | -           |
| 2-Tb    | 0,86±0,05                                     | 0,07±0,03 | -           | 0,07±0,02   |
| 3-Eu/Tb | 0,79±0,02                                     | 0,12±0,01 | 0,040±0,002 | 0,050±0,003 |

На полученных КЛ изображениях всех образцов наблюдался цветовой контраст (рисунок 5.8). Данный контраст не мог быть объяснен неоднородностью образцов по составу, так как методом РСМА было продемонстрировано, что образцы однородны (кроме образца 2-Tb). Контраст КЛ изображений мог быть связан с шероховатостью поверхности образцов.

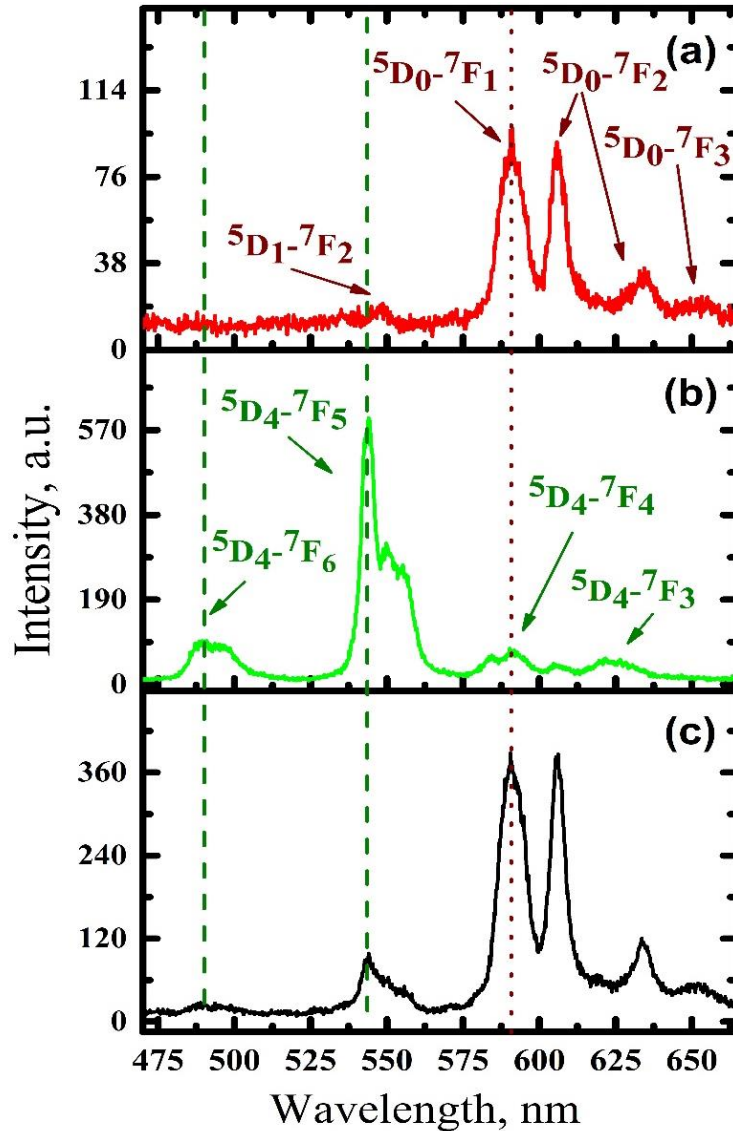


**Рис. 5.8.** КЛ изображения образцов: (a) 1- Eu; (b) 2-Tb; (c) 3-Eu/Tb.

Полученные спектры КЛ представлены на рисунке 5.9. Наблюдаемые на спектрах полосы излучения были расшифрованы по литературным данным [81, 122] и диаграмме Дике (Приложение 2). В спектре образца 1-Eu наблюдались полосы, связанные с переходами с уровней  $^5D_0$   $Eu^{3+}$  на уровни  $^7F_j$  ( $j = 1-3$ ) и полоса перехода  $^5D_1-^7F_2$ . Для образца 2-Tb проявились линии, относящиеся к переходам



с уровня  $^5D_4$   $Tb^{3+}$  на уровни  $^7F_j$  ( $j = 3-6$ ). Спектр образца 3-Eu/Tb содержит полосы излучения обоих РЗИ –  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .



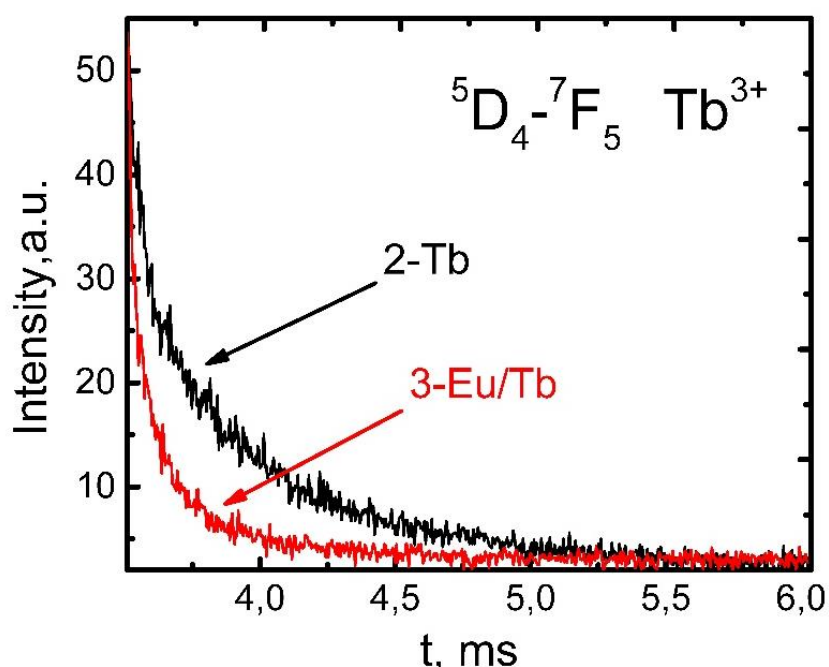
**Рис. 5.9.** КЛ спектры образцов: (a) 1-Eu; (b) 2-Tb; (c) 3-Eu/Tb.

Исходя из того, что количество расщеплений полос спектра люминесценции РЗИ зависит от локального окружения этого иона [21], анализ спектров люминесценции образцов, содержащих европий, позволил подтвердить стабилизацию кубической фазы  $f-ZrO_2$ . В первую очередь об этом говорило отсутствие расщепления полосы перехода  $^5D_0-^7F_2$   $Eu^{3+}$  [123].

Сравнение самых ярких полос  $Eu^{3+}$  спектра показало увеличение интенсивности люминесценции европия в четыре раза для образца 3-Eu/Tb по сравнению с образцом 1-Eu (рисунок 5.9а, с). Увеличение яркости также хорошо

видно при сопоставлении КЛ изображений (рисунок 5.8 а, с). Кроме того, было проведено сравнение интенсивностей люминесценции полос, связанных с ионами  $Tb^{3+}$ . Их интенсивность уменьшилась в 4,5 раза в образце 3-Eu/Tb по сравнению с образцом 2-Tb (рисунок 5.9b, с). Такое перераспределение интенсивностей люминесценции указывает на высокую вероятность сенсбилизации европия тербием.

Для полосы  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  ( $\lambda = 545$  нм) спектра КЛ образцов 2-Tb и 3-Eu/Tb была получена кинетика затухания КЛ (рисунок 5.10). Каждая полученная кривая была аппроксимирована суммой двух экспонент. Рассчитанные времена затухания ( $\tau$ ) представлены в таблице 5.3.



**Рис. 5.10.** Кинетика затухания КЛ полосы  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  для образцов 2-Tb и 3-Eu/Tb.

**Таблица 5.3.** Времена затухания для полосы  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$ .

| Образец | $\tau_1$ , мс | $A_1$ , % | $\tau_2$ , мс | $A_2$ , % |
|---------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| 2-Tb    | 0,6           | 50        | 0,1           | 50        |
| 3-Eu/Tb | 0,3           | 43        | 0,04          | 57        |

В самом простом случае вероятность релаксации возбуждения ( $\tau^{-1}$ ) РЗИ можно описать выражением:

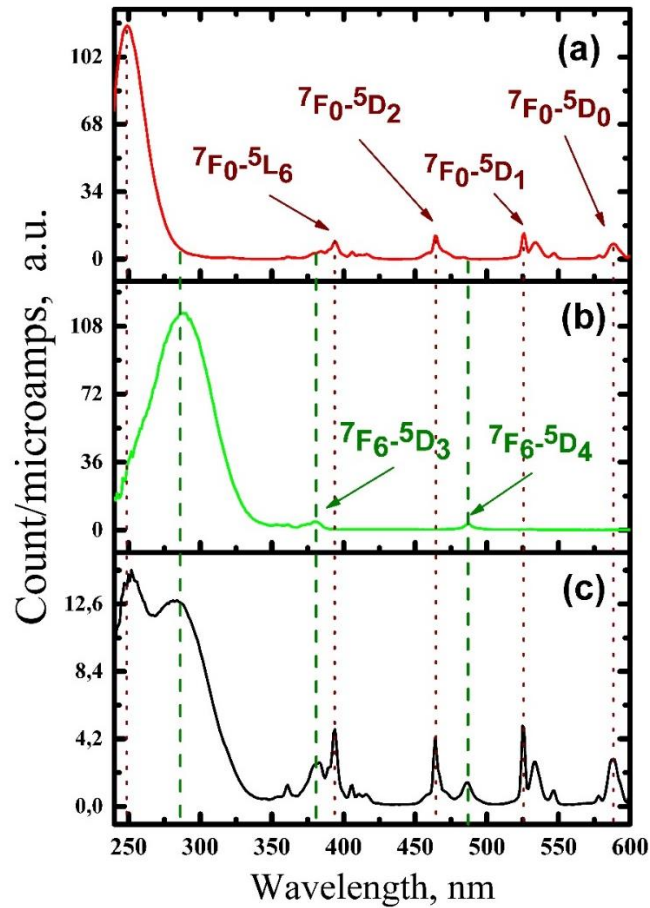
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nonrad}}}, \quad (5.1)$$

где  $\tau_{\text{rad}}$  и  $\tau_{\text{nonrad}}$  – времена излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно. В образце 3-Eu/Tb времена затухания КЛ полосы  ${}^5D_4$ - ${}^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$  уменьшаются в два раза по сравнению с образцом 2-Tb. В таком случае, из уравнения 5.1 следует, что в образце 3-Eu/Tb увеличивается вероятность безызлучательного перехода. Это говорит о появлении дополнительного канала переноса энергии от возбужденного уровня тербия, что подтверждает процесс сенсibilизации европия тербием.

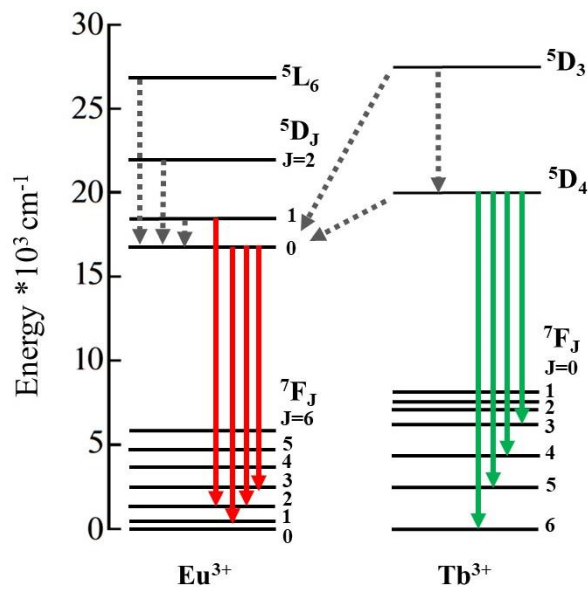
Были получены спектры возбуждения для образцов 1-Eu и 3-Eu/Tb на длине волны излучения  $\lambda = 604$  нм (полоса  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$ ) и для образца 2-Tb на длине волны  $\lambda = 545$  нм (полоса  $\text{Tb}^{3+}$   ${}^5D_4$ - ${}^7F_5$ ) (рисунок 5.11). Соответствующие энергетическим переходам линии на спектрах возбуждения были расшифрованы по литературным данным [81, 124].

Рисунок 5.11а показывает, что возбуждение уровня  ${}^5D_0$   $\text{Eu}^{3+}$  в образце 1-Eu, помимо прямого захвата, происходило с уровней  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$  и  ${}^5L_6$ . Возбуждение уровня  ${}^5D_4$   $\text{Tb}^{3+}$  в образце 2-Tb происходило как напрямую, так и через уровень  ${}^5D_3$  (рисунок 5.11b). В спектре возбуждения уровня  ${}^5D_0$   $\text{Eu}^{3+}$  образца 3-Eu/Tb наблюдались полосы, связанные с переносом энергии как с уровнем  $\text{Eu}^{3+}$ , так и с уровнем  $\text{Tb}^{3+}$  (рисунок 5.11c). Это доказывает присутствие сенсibilизации европия тербием. Наличие широких полос на спектрах возбуждения требует отдельного исследования, предположительно они связаны с вакансиями кислорода. Кроме того, на полученных дополнительно спектрах возбуждения образца 3-Eu/Tb на длине волны излучения  $\lambda = 545$  нм ( ${}^5D_4$ - ${}^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$ ), в диапазоне от 350 нм и выше были видны только полосы, связанные с  $\text{Tb}^{3+}$ .

На основании полученных данных была построена схема энергетических переходов в f-ZrO<sub>2</sub>, активированном  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  (рисунок 5.12).



**Рис. 5.11.** Спектры возбуждения образцов: (a) 1-Eu (полоса  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\lambda = 604$  нм); (b) 2-Tb (полоса  ${}^5D_4$ - ${}^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\lambda = 545$  нм); (c) 3-Eu/Tb (полоса  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\lambda = 604$  нм).



**Рис. 5.12.** Схема энергетических переходов в образце 3-Eu/Tb. Сплошные линии – излучательные переходы, пунктирные линии – безызлучательная передача энергии.

В итоге, полученные данные доказывают сенсбилизацию европия тербием в кубическом диоксиде циркония.

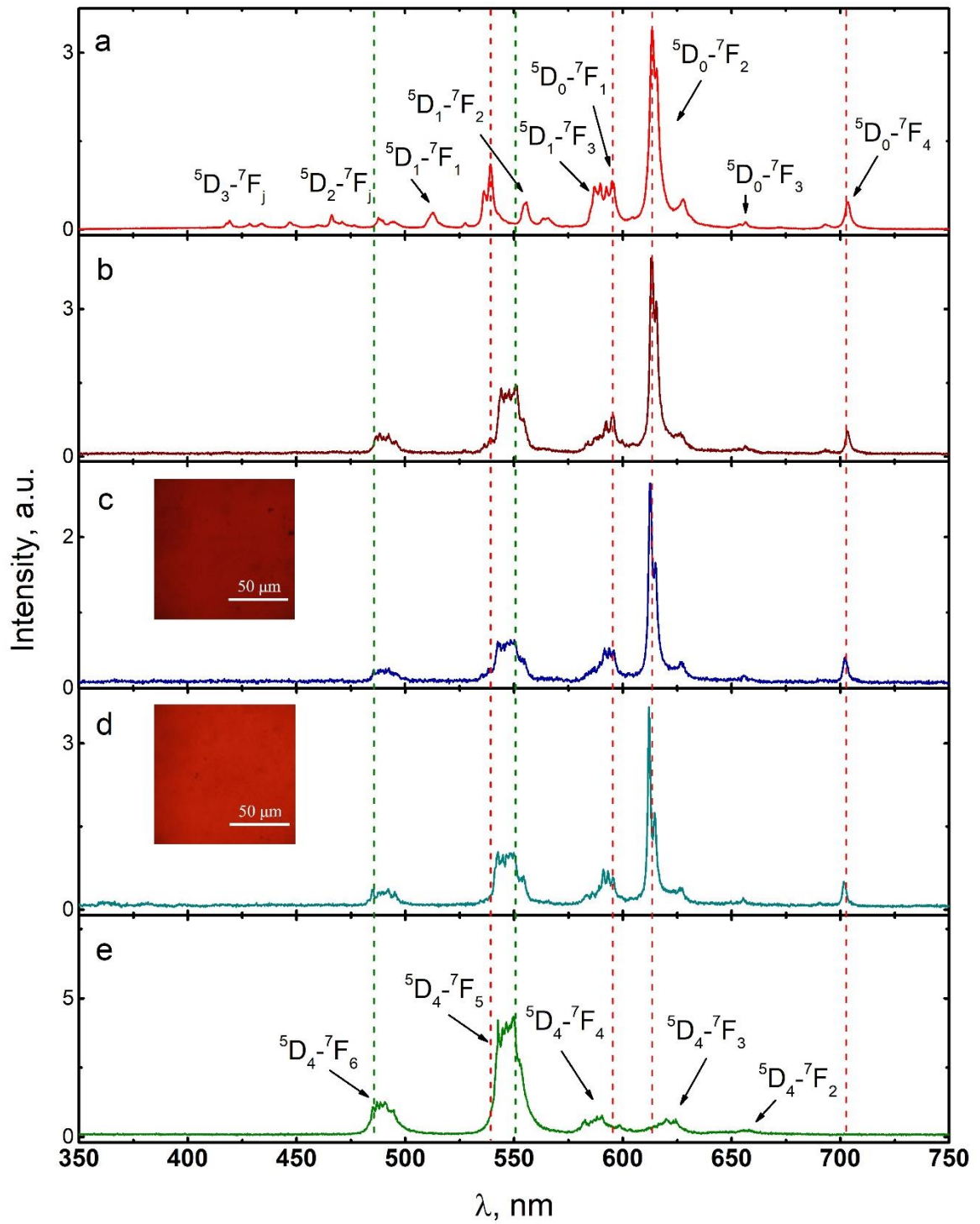
### 5.3.2. Передача энергии возбуждения к активаторам в (Gd<sub>0.94-z</sub>Eu<sub>0.06</sub>Tb<sub>z</sub>)Nb<sub>y</sub>Ta<sub>1-y</sub>O<sub>4</sub>

Подобные исследования передачи энергии возбуждения были проведены для тантало-ниобатов гадолиния. Примеры полученных при комнатной температуре спектров КЛ серии (Gd<sub>1-y-z</sub>Eu<sub>y</sub>Tb<sub>z</sub>)Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> представлены на рисунке 5.13b-d. Также представлены спектры образцов, содержащих только один активатор, Eu<sup>3+</sup> или Tb<sup>3+</sup> (рисунок 5.13а и 5.13е, соответственно), для сравнения. КЛ изображения, показанные на вставках, демонтировали относительно равномерное красное свечение образцов, содержащих Eu<sup>3+</sup>+Tb<sup>3+</sup>. В полученных для этих составов спектрах КЛ наблюдались полосы, связанные с переходами с уровня <sup>5</sup>D<sub>0</sub> Eu<sup>3+</sup> на уровни <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 1-4) и с уровня <sup>5</sup>D<sub>4</sub> на уровни <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 4-6) Tb<sup>3+</sup>. Полосы более высокоэнергетических переходов с уровнями <sup>5</sup>D<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub> Eu<sup>3+</sup> не наблюдались. Можно сделать предположение, что энергия с них безызлучательно переходила на нижележащие уровни.

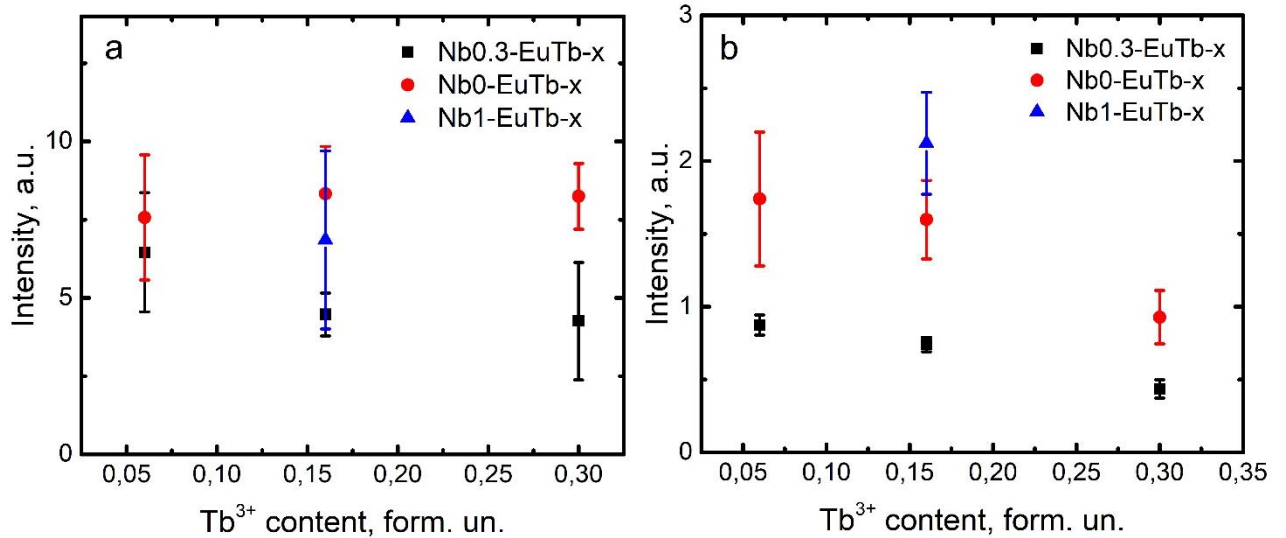
Поскольку ожидалась сенсбилизация европия тербием, увеличение концентрации тербия должно было приводить к увеличению интенсивности свечения европия благодаря возрастанию передачи энергии возбуждения между РЗИ. Однако, при добавлении в материал, активированный только Eu<sup>3+</sup>, ионов тербия, интенсивность люминесценции полученного вещества падала на порядок. Полученные концентрационные зависимости интенсивности КЛ полосы перехода <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> Eu<sup>3+</sup> демонстрировали последующее увеличение интенсивности в серии керамики (Gd<sub>0.94-z</sub>Eu<sub>0.06</sub>Tb<sub>z</sub>)TaO<sub>4</sub> (рисунок 5.14а), однако в серии (Gd<sub>0.94-z</sub>Eu<sub>0.06</sub>Tb<sub>z</sub>)Nb<sub>0.3</sub>Ta<sub>0.7</sub>O<sub>4</sub> наблюдалось дальнейшее уменьшение интенсивности этой полосы с увеличением концентрации Tb<sup>3+</sup>. В то же время, характер концентрационных зависимостей интенсивности КЛ полосы перехода <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>5</sub> Tb<sup>3+</sup>

для обеих серий был одинаков (рисунок 5.14b). С увеличением содержания тербия интенсивность КЛ этой полосы падала. Это указывало на передачу энергии от тербия к европию. Независимо от содержания  $Tb^{3+}$ , интенсивность связанных с переходами  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $Eu^{3+}$  и  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  полос КЛ выше для серии танталата гадолиния, по сравнению с серией тантало-ниобата гадолиния. Средняя интенсивность КЛ этих полос для измеренного ниобата гадолиния (Nb1-EuTb-0.15) также выше, чем у твердого раствора.

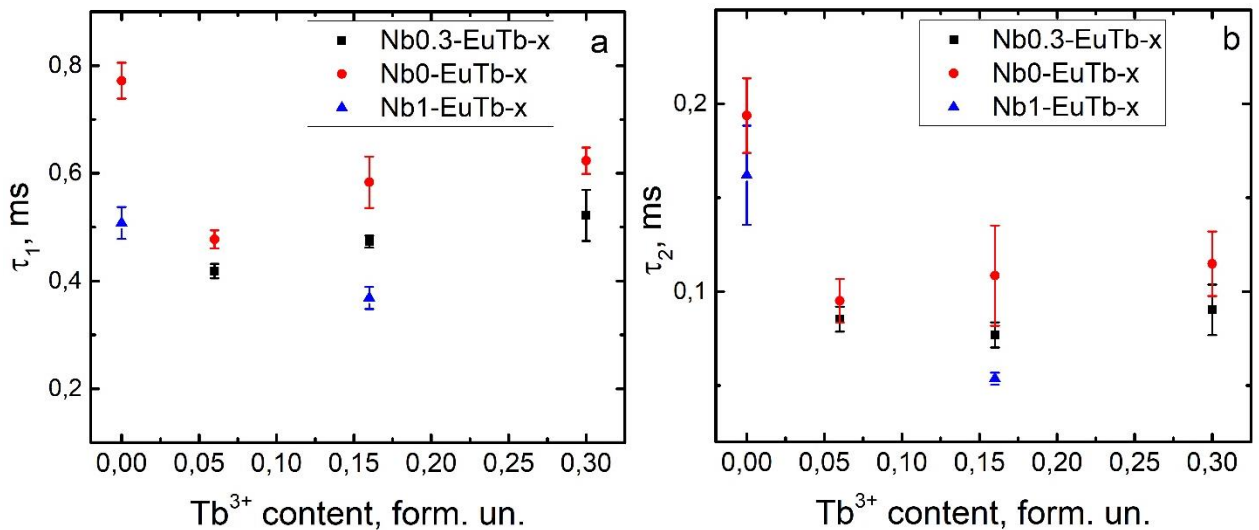
Концентрационные зависимости времен затухания полосы перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $Eu^{3+}$  демонстрировали резкое падение значений при добавлении в материал помимо европия еще и тербия (рисунок 5.15). При этом поведение обеих компонент кривой затухания было одинаково. Это могло быть связано с повышением вероятности безызлучательной рекомбинации возбужденных состояний  $Eu^{3+}$ . Затем наблюдалось плавное повышение времен затухания с повышением концентрации  $Tb^{3+}$ . Среднее значение времен затухания полосы  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $Eu^{3+}$  при различной концентрации тербия ниже для серии Nb0.3-EuTb-x, чем для серии Nb0-EuTb-x. Аналогичные концентрационные зависимости времен затухания (для более длинной компоненты), полученные для полосы перехода  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  представлены на рисунок 5.16. При увеличении концентрации  $Tb^{3+}$ , времена затухания для этой полосы уменьшались. Это также косвенно указывало на передачу энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$ . Как и для полосы перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $Eu^{3+}$ , времена затухания полосы  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  выше для серии Nb0-EuTb-x.



**Рис. 5.13.** Спектры КЛ (КЛ изображения во вставках) образцов: (a) Nb1-Eu-0.06; (b) Nb1-EuTb-0.15; (c) Nb0.3-EuTb-0.15; (d) Nb0-EuTb-0.15; (e) Nb1-Tb-0.15.



**Рис. 5.14.** Концентрационные зависимости интенсивности КЛ серий  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ : (a) переход  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$ ; (b) переход  ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$   $\text{Tb}^{3+}$ .

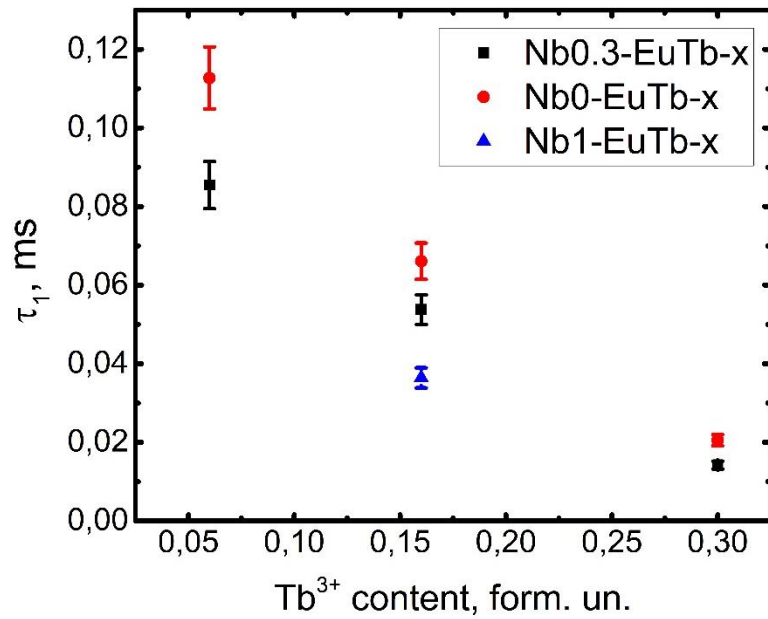


**Рис. 5.15.** Концентрационные зависимости времен затухания интенсивности КЛ полосы  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  серий  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ : (a)  $\tau_1$ ; (b)  $\tau_2$ .

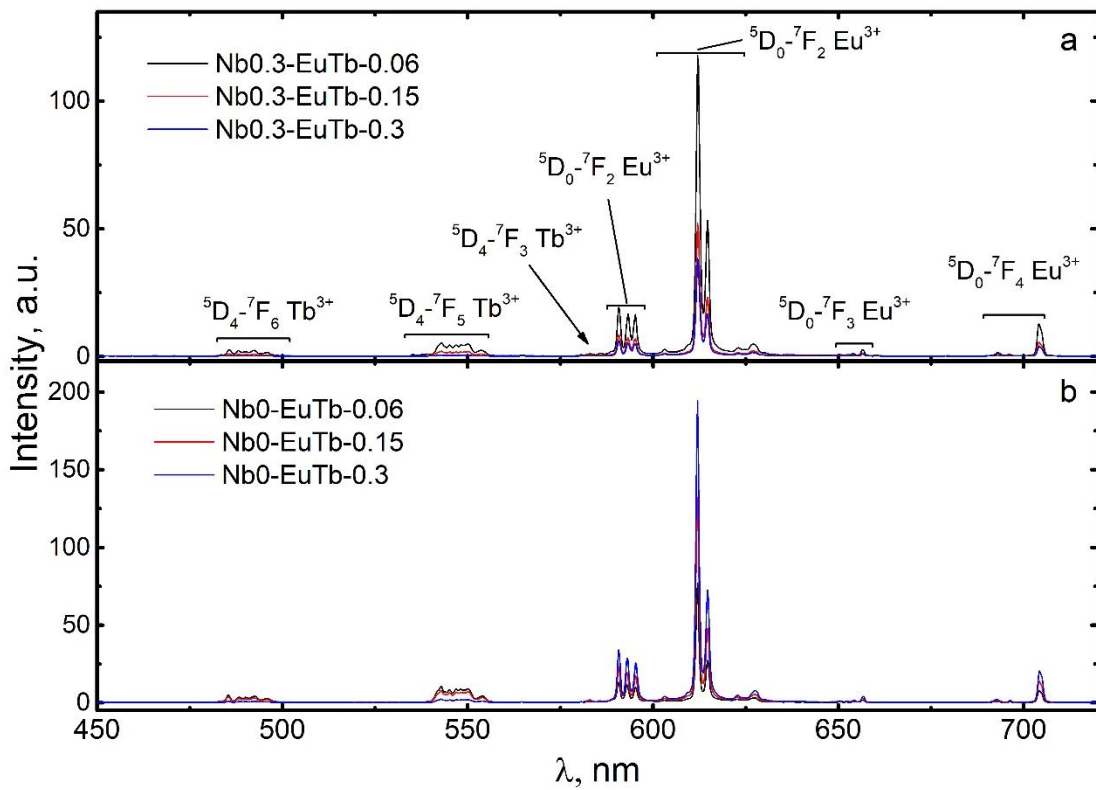
Также были получены спектры ФЛ при комнатной температуре (рисунок 5.17) для серий Nb0.3-EuTb-x и Nb0-EuTb-x. Форма спектров ФЛ была аналогична форме КЛ спектров, наблюдались те же самые излучательные переходы. Для серии Nb0.3-EuTb-x интенсивность ФЛ падала для всех видимых полос излучения при повышении содержания  $\text{Tb}^{3+}$ . Для серии Nb0-EuTb-x при повышении концентрации тербия, интенсивность полос излучения тербия падала, а интенсивность полос  $\text{Eu}^{3+}$  возрастала. Полученные результаты ФЛ хорошо согласовывались с данными КЛ. Кроме того, несмотря на присутствие в образце



Nb0-EuTb-0.15 примеси политипа М' по данным РДФА, в спектрах люминесценции эта примесь не проявилась.

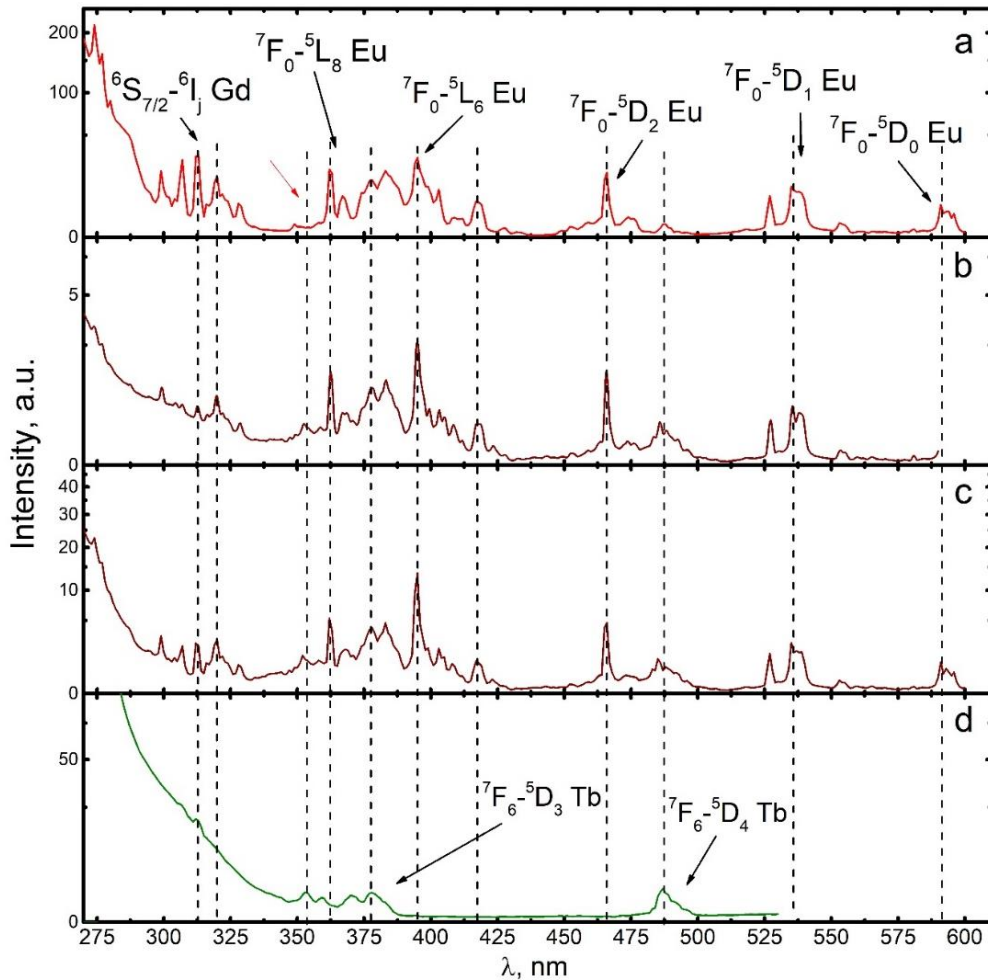


**Рис. 5.16.** Концентрационные зависимости времен затухания интенсивности КЛ полосы  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$ .



**Рис. 5.17.** Спектры ФЛ серии керамики: (a) Nb0.3-EuTb-x; (b) Nb0-EuTb-x.

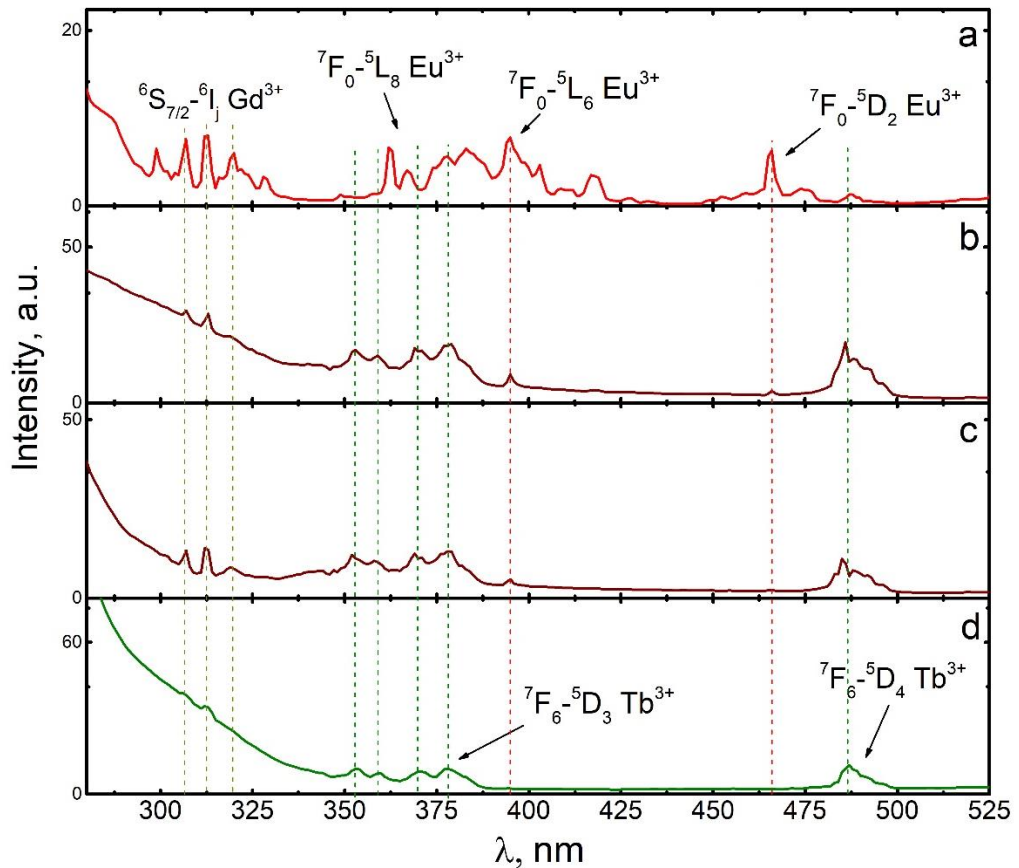
Для образцов Nb0.3-EuTb-0.06 и Nb0-EuTb-0.06 были получены спектры возбуждения люминесценции для полосы 612 нм (рисунок 5.18). Было проведено сравнение наблюдаемых полос с полосами, присутствующими в спектрах материалов, содержащих только  $\text{Eu}^{3+}$  (Nb0-Eu-0.06, для полосы 612 нм) и только  $\text{Tb}^{3+}$  (Nb0.9-Tb-0.05 для полосы 550 нм). Соответствующие энергетическим переходам линии на спектрах возбуждения были расшифрованы по литературным данным [81, 117]. Рисунок 5.18b, с показывает, что возбуждение уровня  $^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  в образцах, содержащих  $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$ , помимо прямого захвата, происходило с уровней  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{L}_6$  и  $^5\text{L}_8$   $\text{Eu}^{3+}$ , уровней  $\text{Gd}^{3+}$  и уровней  $^5\text{D}_3$ ,  $^5\text{D}_4$   $\text{Tb}^{3+}$ . Это наглядно показало передачу энергии от европия к тербию в данных материалах.



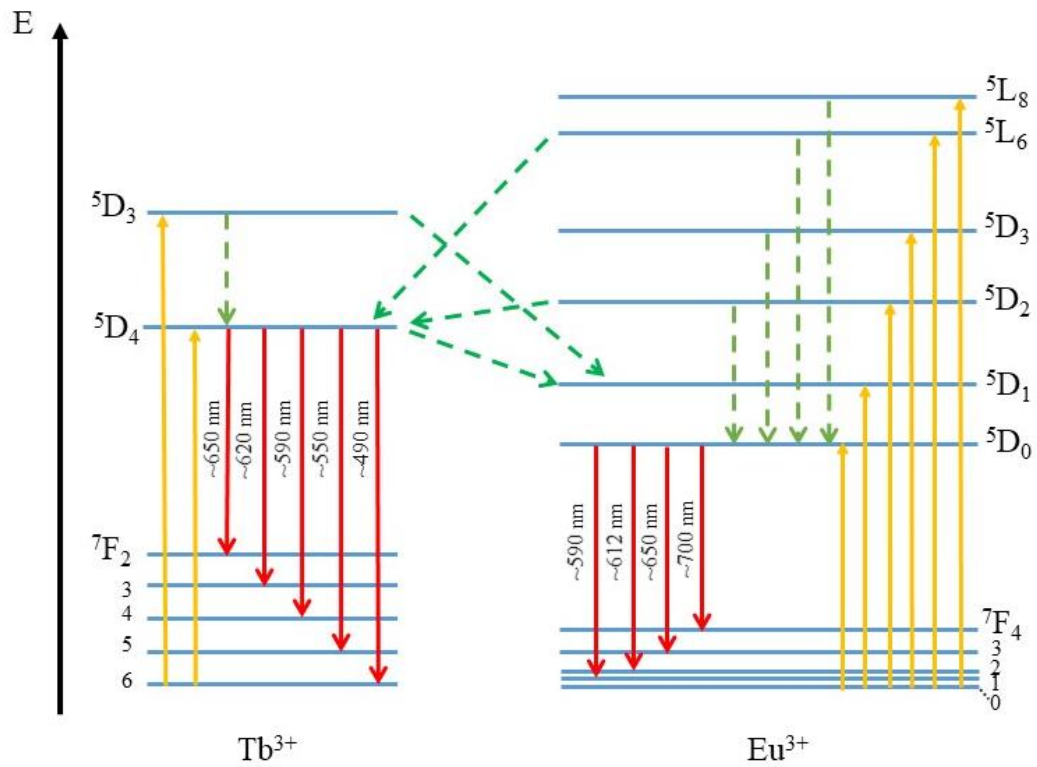
**Рис. 5.18.** Спектры возбуждения керамики образцов: для полосы 612 нм, (a) Nb0-Eu-0.06; (b) Nb0.3-EuTb-0.06; (c) Nb0-EuTb-0.06; для полосы 550 нм, (d) Nb0.9-Tb-0.05.

Однако невыясненным вопросом осталась природа дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации уровней  $\text{Eu}^{3+}$ , из-за которых при добавлении  $\text{Tb}^{3+}$  в  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  падала интенсивность люминесценции европия. Для  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  были получены спектры возбуждения на длине волны 550 нм ( $^5\text{D}_4$ - $^7\text{F}_5$   $\text{Tb}^{3+}$ ). Эти спектры представлены на рисунке 5.19. На них наблюдались не только полосы, связанные с  $\text{Tb}^{3+}$ , но также полосы уровней  $^5\text{D}_2$  и  $^5\text{L}_6$   $\text{Eu}^{3+}$ . Следовательно, энергия возбуждения могла переходить от ионов  $\text{Eu}^{3+}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$ .

На основании полученных данных предложена схема передачи энергии возбуждения между активаторами в  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  (рисунок 5.20).



**Рис. 5.19.** Спектры возбуждения керамики: для полосы 612 нм, (а) Nb0-Eu-0.06; для полосы 550 нм, (b) Nb0.3-EuTb-0.06; (c) Nb0-EuTb-0.06, (d) Nb0.9-Tb-0.05.



**Рис. 5.20.** Модель передачи энергии возбуждения между энергетическими уровнями активаторов в  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

Таким образом, в тантало-ниобатах гадолиния, активированных  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , независимо от соотношения Nb/Ta, наблюдается как передача энергии от ионов  $\text{Tb}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ , так и обратный процесс – передача энергии от ионов  $\text{Eu}^{3+}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$ .

## Заключение

1) Оптимизирован способ синтеза порошков тантало-ниобатов гадолиния методом соосаждения с последующей прокалкой при температуре 1200 °С. Отработано получение керамики из синтезированных порошков методом холодного прессования с последующим спеканием на воздухе. Максимальные температуры, используемые в методе, не превышали 1400 °С, время спекания составляло менее 4 часов.

2) Впервые были синтезированы серии тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ, такие как  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $z = 0.05 \div 0.2$ ;  $y = 0.9, 1$ );  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $x = 0.01 \div 0.4$ ;  $y = 0 \div 1$ );  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $z = 0.06 \div 0.3$ ;  $y = 0 \div 1$ ), а также неактивированная серия  $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  ( $y = 0 \div 1$ ).

3) Большинство полученных материалов имели средний элементный состав, соответствующий составу исходной шихты. Все исследованные порошки, содержащие Nb, имели структуру моноклинной сингонии с пространственной группой I2/a (M-политип). Порошки танталатов гадолиния имели структуру M'-политипа с пространственной группой P2/a. Относительное содержание примесных фаз не превышало 15 масс.%. Все исследованные керамические материалы имели моноклинную структуру I2/a (M-политип). Относительное содержание примесных фаз по сравнению с порошками уменьшилось в 2-5 раз. На основании зависимостей параметров решетки от содержания Nb показано успешное образование твердого раствора замещения.

4) В спектрах КЛ наблюдались полосы, связанные с переходами с энергетических уровней  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  и  $^5\text{D}_3$  на уровни  $^7\text{F}_j$  ( $j = 0-5$ )  $\text{Eu}^{3+}$  в диапазоне 350-750 нм для серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  и с уровня  $^5\text{D}_4$  на уровни  $^7\text{F}_j$  ( $j=2-6$ )  $\text{Tb}^{3+}$  в диапазоне 400-700 нм для серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

5) Концентрационное тушение как в серии  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , так и в серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  начиналось при концентрациях активатора от 0.1

до 0.2 форм. ед. Для большинства образцов интенсивность люминесценции активатора явно не зависела от соотношения Nb/Ta в составе.

6) Исследована величина штарковского расщепления КЛ полос  $\text{Eu}^{3+}$ , относящихся к разным энергетическим уровням, в зависимости от соотношения Nb/Ta. Более высокое содержание тантала в составе приводило к большей величине локального поля, действующего на  $\text{Eu}^{3+}$ . Следовательно, штарковское расщепление увеличивалось в ряду твердых растворов от  $(\text{GdEu})\text{NbO}_4$  к  $(\text{GdEu})\text{TaO}_4$ .

7) Анализ кинетики затухания КЛ полос  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  и  ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$   $\text{Tb}^{3+}$  показал два времени затухания. Более короткие времена могли быть связаны с увеличением вероятности безызлучательной рекомбинации для ионов, расположенных вблизи протяженных дефектов и границ зерен керамики.

8) Для всех составов, содержащих Nb, эффективность захвата возбуждения уровня  ${}^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  одинакова в пределах погрешности измерения ( $\sim 2500 \text{ мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$ ). Для танталата гадолиния эффективность захвата выше на  $\sim 15\%$ . В серии  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ , при  $y = 1$  и  $0.9$ , эффективность захвата уровня  ${}^5\text{D}_4$   $\text{Tb}^{3+}$  составила порядка  $1000 \text{ мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$ .

9) В тантало-ниобатах гадолиния, активированных  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , наблюдается процесс передачи энергии возбуждения от ионов  $\text{Tb}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ , а также обратный процесс передачи энергии от ионов  $\text{Eu}^{3+}$  к ионам  $\text{Tb}^{3+}$ .

10) На основании полученных данных, в том числе спектров возбуждения люминесценции, были предложены схемы передачи энергии возбуждения между различными энергетическими уровнями для  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ,  $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  и  $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ .

Полученные результаты могут быть полезны для лучшего понимания изменения люминесцентных свойств в зависимости от структурных свойств материала и механизмов преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое. Это может быть использовано при разработке эффективных сцинтилляторов, гамма- и рентгенолюминофоров.

**Список публикаций автора по теме диссертации**

A1. E.V. Ivanova, V.A. Kravets, K.N. Orekhova, **G.A. Gusev**, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, O.G. Bogdanova, B.E. Burakov, M.V. Zamoryanskaya. Properties of Eu<sup>3+</sup>-doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 808. – P. 151778. – DOI:10.1016/j.jallcom.2019.151778

A2. E.V. Ivanova, S.M. Masloboeva, V.A. Kravets, K.N. Orekhova, **G.A. Gusev**, A.N. Trofimov, O.B. Scherbina, M.A. Yagovkina, A.A. Averin, M.V. Zamoryanskaya. Synthesis and Luminescent Properties of Gadolinium Tantalum Niobates Gd(Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>)O<sub>4</sub> // Opt. Spectrosc. – 2019. – Vol. 127. – № 6. – P. 1011. – DOI:10.1134/S0030400X19120348

A3. **G.A. Gusev**, K.N. Orekhova, V.A. Kravets, A.I. Isakov, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. Kinetic properties of YAG:Eu<sup>3+</sup> emission upon electron beam excitation // J. Lumin. – 2020. – Vol. 222. – P. 117084. – DOI:10.1016/j.jlumin.2020.117084

A4. **G.A. Gusev**, S.M. Masloboeva, M.V. Zamoryanskaya. The study of gadolinium tantalum niobate (Gd(Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>)O<sub>4</sub>) by local cathodoluminescence technique // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1697. – №. 1. – P. 012154. – DOI:10.1088/1742-6596/1697/1/012154

A5. **Г.А. Гусев**, С.М. Маслбоева, В.А. Кравец, М.А. Яговкина. Получение и исследование ниобатов-танталатов гадолиния, активированных ионами европия // Неорг. Матер. – 2021. – Т. 57. – №. 4. – С. 404. – DOI:10.31857/S0002337X21040060

**G.A. Gusev**, S.M. Masloboeva, V.A. Kravets, M.A. Yagovkina. Preparation and Characterization of Gadolinium Niobate Tantalates Activated with Europium Ions // Inorg. Mater. – 2021. – Vol. 57. – №. 4. – P. 383. – DOI:10.1134/S0020168521040063

A6. M.V. Zamoryanskaya, K.N. Orekhova, E.V. Dementeva, V.A. Kravets, **G.A. Gusev**. Excitation capture efficiency of rare-earth ions emission levels upon

electron-beam irradiation // J. Lumin. – 2021. – Vol. 239. – P. 118350.  
– DOI:10.1016/j.jlumin.2021.118350

A7. **Г.А. Гусев**, С.М. Маслобоева, М.А. Яговкина, М.В. Заморянская. Синтез и исследование люминесцентных свойств тантало-ниобата гадолиния, активированного тербием // Оптика спектроск. – 2022. – Т. 130. – №. 2. – С. 294.  
– DOI:10.21883/OS.2022.02.51998.2759-21

G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, M.A. Yagovkina, M.V. Zamoryanskaya. Synthesis and study of the luminescent properties of terbium-activated gadolinium tantalum-niobate. // Opt. Spectrosc. – 2022. – Vol. 130. – №. 2. – P. 265.  
– DOI:10.21883/EOS.2022.02.53221.2759-21

A8. А.А. Шакирова, **Г.А. Гусев**, Е.В. Дементьева, А.А. Аверин, Т.Б. Попова, М.В. Заморянская. Сенсibilизация ионов европия ( $\text{Eu}^{3+}$ ) тербием ( $\text{Tb}^{3+}$ ) в керамике на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием // Оптика спектроск. – 2022. – Т. 130. – №. 10. – С. 1578.  
– DOI:10.21883/OS.2022.10.53629.3655-22

A.A. Shakirova, G.A. Gusev, E.V. Dementeva, A.A. Averin, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya. Sensitization of europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ions by terbium ( $\text{Tb}^{3+}$ ) in ceramics based on yttrium stabilized cubic zirconium dioxide // Opt. Spectrosc. – 2022. – Vol. 130. – №. 10. – P. 1319. – DOI:10.21883/EOS.2022.10.54870.3655-22

A9. **G.A. Gusev**, S.M. Masloboeva, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, M.V. Zamoryanskaya, Influence of gadolinium tantalum niobates doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions structural properties on luminescence spectrum features // J. Lumin. – 2022. – Vol. 252. – P. 119281. – DOI:10.1016/j.jlumin.2022.119281

A10. М.В. Заморянская, К.Н. Орехова, **Г.А. Гусев**, С.М. Маслобоева, А.А. Шакирова, Е.В. Дементьева, Б.Е. Бураков. Керамические радиационно стойкие сцинтилляторы для регистрации высокоэнергетического излучения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: технические науки. – 2023. – Т. 14. – №. 1. – С. 52. – DOI:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009



## Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю Заморянской М.В. за роль проводника в мир науки и всестороннюю поддержку в проведении исследовательской работы.

Отдельная благодарность коллективу «Лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках» за конструктивное обсуждение результатов и незаменимые советы.

Специально хочется отметить неоценимую роль Маслобоевой С.М. в получении экспериментальных образцов, Яговкиной М.А в проведении исследований методом РДФА и Поповой Т.Б. в помощи с определением элементного состава образцов методом РСМА.

Также автор благодарит Нащекина А.В. за получение СЭМ изображений, Васильева Е.А. и Кравца В.А. за экспериментальные данные ФЛ и Шакирову А.А. за помощь в исследовании образцов  $ZrY_2O_7:Eu^{3+}, Tb^{3+}$ .

Работа не увидела бы свет без неослабевающей поддержки автора со стороны Гусева А.А, Гусевой М.В. и Пивоваровой Е.Л, а также без вдохновения, подаренного Пивоваровой А.А.

## Список сокращений и условных обозначений

РЗЭ – редкоземельный элемент

РЗИ – редкоземельный ион

Ln – лантаноид

УФ – ультрафиолет

E<sub>g</sub> – ширина запрещенной зоны

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

СТА – синхронный термический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

форм. ед. – формульная единица

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

E<sub>c</sub> – критическая энергия ионизации

РДФА – рентгендифракционный фазовый анализ

ОКР – область когерентного рассеяния

ICDD – International Centre for Diffraction Data

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

ФЛ – фотолюминесценция

КЛ – катодолуминесценция

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

## Список литературы

1. Dubey A. K., Yadava V. Experimental study of Nd:YAG laser beam machining – An overview //Journal of materials processing technology. – 2008. – Т. 195. – №. 1-3. – С. 15-26.
2. Clarke D. R., Phillpot S. R. Thermal barrier coating materials //Materials today. – 2005. – Т. 8. – №. 6. – С. 22-29.
3. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection //Advanced Optical Materials. – 2015. – Т. 3. – №. 4. – С. 463-481.
4. Tavernier S. et al. (ed.). Radiation detectors for medical applications. – Springer Science & Business Media, 2006.
5. Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems. – Berlin, Germany: Springer, 2017.
6. Brunckova H. et al. XPS characterization and luminescent properties of GdNbO<sub>4</sub> and GdTаO<sub>4</sub> thin films //Applied Surface Science. – 2020. – Т. 504. – С. 144358.
7. Dou R. et al. Rare-earth tantalates and niobates single crystals: Promising scintillators and laser materials //Crystals. – 2018. – Т. 8. – №. 2. – С. 55.
8. Nazarov M. V. et al. Luminescence properties of europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor //Solid State Communications. – 2004. – Т. 131. – №. 5. – С. 307-311.
9. Lee S. K. et al. Electronic structures and luminescence properties of YNbO<sub>4</sub> and YNbO<sub>4</sub>:Bi //Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – Т. 156. – №. 2. – С. 267-273.
10. Su M. Z., Zhao W. Rare earth ions in advanced X-ray imaging materials //Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. – 2005. – С. 500-529.
11. Xiao X., Yan B. Synthesis and luminescent properties of novel RENbO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (RE= Y, Gd, Lu; Ln= Eu, Tb) micro-crystalline phosphors //Journal of non-crystalline solids. – 2005. – Т. 351. – №. 46-48. – С. 3634-3639.

12. Voloshyna O. V. et al. New, dense, and fast scintillators based on rare-earth tantalum-niobates //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2014. – T. 764. – C. 227-231.
13. Sidletskiy O. Trends in search for bright mixed scintillators //physica status solidi (a). – 2018. – T. 215. – №. 13. – C. 1701034.
14. Vishwnath V. et al. Optical properties of Eu (III) doped strontium gadolinium niobate oxide //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – T. 1731. – №. 1. – C. 110019.
15. Liu B. et al. Enhanced luminescence through ion-doping-induced higher energy phonons in  $\text{GdT}a\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 6. – C. 061906.
16. Pan L. et al. Scintillation, luminescence and optical properties of Ce-Doped borosilicate glasses //Optical Materials. – 2020. – T. 104. – C. 109847.
17. Swiderski L. et al. Scintillation response to gamma-rays measured at wide temperature range for Tl doped CsI with SiPM readout //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2019. – T. 916. – C. 32-36.
18. Kvasnicka J. et al. Alpha spectroscopy by the  $\Phi 25\text{mm} \times 0.1\text{mm}$   $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  scintillation detector under atmospheric conditions //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2017. – T. 856. – C. 72-76.
19. Wolszczak W., Dorenbos P. Nonproportional response of scintillators to alpha particle excitation //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2017. – T. 64. – №. 6. – C. 1580-1591.
20. Orekhova K., Tomala R., Zamoryanskaya M. The study of composition, structure and cathodoluminescent features of  $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$  nanoceramics. Excitation capture efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$  energy levels //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 858. – C. 157731.

21. Kravets V. A. et al.  $\text{Eu}^{3+}$  as a luminescent probe for studying the structure of  $\text{R}_2\text{O}_3$  materials (R= Y, Eu, and Gd) //Optics and Spectroscopy. – 2018. – T. 125. – C. 188-194.
22. Bastide J. P. Simplified systematics of the compounds  $\text{ABX}_4$  ( $\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{F}^-$ ) and possible evolution of their crystal-structures under pressure //Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – T. 71. – №. 1. – C. 115-120.
23. Murphy G. L. et al. Nonstoichiometry in strontium uranium oxide: understanding the rhombohedral–orthorhombic transition in  $\text{SrUO}_4$  //Inorganic chemistry. – 2016. – T. 55. – №. 18. – C. 9329-9334.
24. Barnes N. P. et al. Efficiency of Nd laser materials with laser diode pumping //IEEE journal of quantum electronics. – 1990. – T. 26. – №. 3. – C. 558-569.
25. Blasse G., Bril A. Luminescence of phosphors based on host lattices  $\text{ABO}_4$  (A is Sc, In; B is P, V, Nb) //The Journal of Chemical Physics. – 1969. – T. 50. – №. 7. – C. 2974-2980.
26. Brixner L. H. et al. On the structural and luminescent properties of the  $\text{M}'$   $\text{LnTaO}_4$  rare earth tantalates //Journal of the Electrochemical Society. – 1983. – T. 130. – №. 12. – C. 2435.
27. Huang J. et al. Promising red phosphors  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  for LED solid-state lighting application //Journal of Rare Earths. – 2010. – T. 28. – №. 3. – C. 356-360.
28. Zhang D. et al. Potential red-emitting phosphor  $\text{GdNbO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  for near-UV white light emitting diodes //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2012. – T. 19. – C. 1036-1039.
29. Liu W. et al. Photoluminescence properties of  $\text{LuTaO}_4:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) with  $\text{M}'$ -type structure //Journal of alloys and compounds. – 2009. – T. 474. – №. 1-2. – C. 226-228.
30. Ding S. et al. Structure, spectroscopic properties and laser performance of  $\text{Nd}:\text{YNbO}_4$  at 1066 nm //Optical Materials. – 2016. – T. 62. – C. 7-11.
31. Banerjee S., Garg A. B., Poswal H. K. Pressure driven structural phase transition in  $\text{EuTaO}_4$ : experimental and first principles investigations //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2022. – T. 34. – №. 13. – C. 135401.

32. Xiong F. B. et al. Photoluminescence and thermal properties of a red-emitting  $\text{LnNbO}_4:\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{and Y}$ ) phosphor for warm WLEDs // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – T. 33. – №. 5. – C. 2619-2630.
33. Siqueira K. P. F. et al. Optical properties of undoped  $\text{NdTaO}_4$ ,  $\text{ErTaO}_4$  and  $\text{YbTaO}_4$  ceramics // *Journal of Luminescence*. – 2016. – T. 179. – C. 146-153.
34. Guo J. et al. Growth, structural and thermophysical properties of  $\text{TbNbO}_4$  crystals // *CrystEngComm*. – 2018. – T. 20. – №. 10. – C. 1455-1462.
35. Pang T., Cao W. H. Up-conversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  doped and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{YTaO}_4$  // *Chinese Science Bulletin*. – 2008. – T. 53. – №. 2. – C. 178-182.
36. Voloshyna O. et al. Luminescent and scintillation properties of orthotantalates with common formulae  $\text{RETaO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Lu}$  and  $\text{Gd}$ ) // *Materials Science and Engineering: B*. – 2013. – T. 178. – №. 20. – C. 1491-1496.
37. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // *Journal of Luminescence*. – 1970. – T. 3. – №. 2. – C. 109-131.
38. Liu B. et al. Luminescent properties of  $\text{GdTaO}_4$  and  $\text{GdTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$  under VUV–UV excitation // *Solid state communications*. – 2007. – T. 144. – №. 10-11. – C. 484-487.
39. Yang M. et al. Synthesis and luminescent properties of  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$  phosphors via high temperature high pressure // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 723. – C. 1-8.
40. Lei P. et al. Optimization of  $\text{Bi}^{3+}$  in upconversion nanoparticles induced simultaneous enhancement of near-infrared optical and X-ray computed tomography imaging capability // *ACS applied materials & interfaces*. – 2016. – T. 8. – №. 41. – C. 27490-27497.
41. Huang H. et al. Luminescence, energy transfer, and up-conversion mechanisms of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{LaNbO}_4$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 702. – C. 209-215.
42. Li K. et al. Host-sensitized luminescence in  $\text{LaNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ) with different emission colors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – T. 17. – №. 6. – C. 4283-4292.

43. Mullens B. G. et al. Beyond the ionic radii: A multifaceted approach to understand differences between the structures of  $\text{LnNbO}_4$  and  $\text{LnTaO}_4$  fergusonites //Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – T. 930. – C. 167399.
44. Guo D. et al. Phase evolution, crystal structure, and microwave dielectric properties of water-insoluble  $(1-x)\text{LaNbO}_4-x\text{LaVO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ) ceramics //Inorganic Chemistry. – 2017. – T. 56. – №. 15. – C. 9321-9329.
45. Ferguson R. B. The crystallography of synthetic  $\text{YTaO}_4$  and fused fergusonite //The Canadian Mineralogist. – 1957. – T. 6. – №. 1. – C. 72-77.
46. Sych A. M., Golub A. M. Niobates and tantalates of trivalent elements //Russian Chemical Reviews. – 1977. – T. 46. – №. 3. – C. 210.
47. Mullens B. G. et al. Insights into the structural variations in  $\text{SmNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  and  $\text{HoNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  combined experimental and computational studies //Dalton Transactions. – 2021. – T. 50. – №. 26. – C. 9103-9117.
48. Auckett J. E. et al. Exploring the nature of the fergusonite–scheelite phase transition and ionic conductivity enhancement by  $\text{Mo}^{6+}$  doping in  $\text{LaNbO}_4$  //Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – T. 9. – №. 7. – C. 4091-4102.
49. Fulle K. et al. Hydrothermal chemistry and growth of fergusonite-type  $\text{RENbO}_4$  ( $\text{RE} = \text{La-Lu, Y}$ ) single crystals and new niobate hydroxides //Crystal Growth & Design. – 2016. – T. 16. – №. 9. – C. 4910-4917.
50. Wang X. et al. Phase transformations of zircon-type  $\text{DyVO}_4$  at high pressures up to 36.4 GPa: X-ray diffraction measurements //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 875. – C. 159926.
51. Garg A. B. et al. High-pressure monoclinic–monoclinic transition in fergusonite-type  $\text{HoNbO}_4$  //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2021. – T. 33. – №. 19. – C. 195401.
52. Saura-Múzquiz M. et al. Neutron diffraction study of the monoclinic–tetragonal phase transition in  $\text{NdNbO}_4$  and  $\text{NdTaO}_4$  //Dalton Transactions. – 2021. – T. 50. – №. 33. – C. 11485-11497.

53. Errandonea D., Manjon F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of  $ABX_4$  scintillating crystals // *Progress in Materials Science*. – 2008. – T. 53. – №. 4. – C. 711-773.
54. Siqueira K. P. F., Dias A. Effect of the processing parameters on the crystalline structure of lanthanide orthotantalates // *Materials Research*. – 2014. – T. 17. – C. 167-173.
55. Arulnesan S. W. et al. Studies of the fergusonite to scheelite phase transition in  $LnNbO_4$  orthoniobates // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2019. – T. 277. – C. 229-239.
56. Machida M. et al. Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide tantalates,  $LnTaO_4$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, \text{ and } Sm$ ) // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – T. 105. – №. 16. – C. 3289-3294.
57. Haugrud R., Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates // *Nature Materials*. – 2006. – T. 5. – №. 3. – C. 193-196.
58. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. – 1976. – T. 32. – №. 5. – C. 751-767.
59. Brunckova H. et al. Effect of lanthanides on phase transformation and structural properties of  $LnNbO_4$  and  $LnTaO_4$  thin films // *Materials & Design*. – 2017. – T. 134. – C. 455-468.
60. Haugrud R., Norby T. High-temperature proton conductivity in acceptor-substituted rare-earth ortho-tantalates,  $LnTaO_4$  // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – T. 90. – №. 4. – C. 1116-1121.
61. Stubičan V. S. High-Temperature Transitions in Rare-Earth Niobates and Tantalates // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1964. – T. 47. – №. 2. – C. 55-58.
62. David W. I. F. The high-temperature paraelastic structure of  $LaNbO_4$  // *Materials Research Bulletin*. – 1983. – T. 18. – №. 6. – C. 749-756.
63. David W. I. F. Transition temperature – Spontaneous strain – Atomic displacement relationships in ferroelastics // *Materials Research Bulletin*. – 1983. – T. 18. – №. 7. – C. 809-816.



64. Peel M. D. et al. New twists on the perovskite theme: Crystal structures of the elusive phases R and S of  $\text{NaNbO}_3$  //Inorganic chemistry. – 2012. – T. 51. – №. 12. – C. 6876-6889.
65. Farid U. et al. Preparation and high resolution structural studies of  $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$  lead free piezoelectrics //Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – T. 269. – C. 401-408.
66. Kennedy B. J., Prodjosantoso A. K., Howard C. J. Powder neutron diffraction study of the high temperature phase transitions in  $\text{NaTaO}_3$  //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – T. 11. – №. 33. – C. 6319.
67. Siqueira K. P. F. et al. Influence of the matrix on the red emission in europium self-activated orthoceramics //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – T. 119. – №. 31. – C. 17825-17835.
68. Wang J. et al. Microstructure and thermal properties of  $\text{RETaO}_4$  (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials //Scripta Materialia. – 2017. – T. 126. – C. 24-28.
69. Hirano M., Dozono H. Synthesis of luminescent nanocrystals and solid solutions in the  $\text{YNbO}_4$ – $\text{EuNbO}_4$  system via hydrothermal route //Materials Research Bulletin. – 2014. – T. 50. – C. 213-220.
70. Hirano M., Ishikawa K. Direct synthesis of nanocrystalline  $\text{GdNbO}_4$  and  $\text{GdNbO}_4$ -based phosphors doped with  $\text{Eu}^{3+}$  through hydrothermal route //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2016. – T. 124. – №. 1. – C. 42-48.
71. Gu M. et al. Elaboration and characterization of transparent  $\text{GdTaO}_4:\text{Tb}^{3+}$  thick films fabricated by sol-gel process //Journal of alloys and Compounds. – 2010. – T. 501. – №. 2. – C. 371-374.
72. Liu X. et al. Host-sensitized and tunable luminescence of  $\text{GdNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ) nanocrystalline phosphors with abundant color //Inorganic Chemistry. – 2016. – T. 55. – №. 20. – C. 10383-10396.
73. Денисова О.В., Чукин А.В., Денисов А.Ю. Определение типа твердого раствора методом рентгеновской дифракции – УРФУ – Екатеринбург, – 2019. – С. 1-27.

74. Арзамасов Б. Н. и др. Материаловедение – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана – 2002. – 646 с.
75. Sidletskiy O. Trends in search for bright mixed scintillators //physica status solidi (a). – 2018. – Т. 215. – №. 13. – С. 1701034.
76. Voloshyna O. et al. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantalum-niobates //Solid state phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Т. 230. – С. 172-177.
77. Voloshyna O. et al. Fast ultradense GdTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> scintillator crystals //Optical Materials. – 2017. – Т. 66. – С. 332-337.
78. Voloshyna O. et al. Nonlinear behavior of structural and luminescent properties in Gd(Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>)O<sub>4</sub> mixed crystals //Optical Materials. – 2018. – Т. 76. – С. 382-387.
79. Freeman A. J., Watson R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions //Physical Review. – 1962. – Т. 127. – №. 6. – С. 2058.
80. Пустоваров В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие. – Екатеринбург: Издательско-полиграфический центр УрФУ – 2017. – 127 с.
81. Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra //Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – Т. 295. – С. 1-45.
82. Ozawa L., Itoh M. Cathode ray tube phosphors //Chemical reviews. – 2003. – Т. 103. – №. 10. – С. 3835-3856.
83. Zych E., Trojan-Piegza J. Anomalous activity of Eu<sup>3+</sup> in S<sub>6</sub> site of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in persistent luminescence //Journal of luminescence. – 2007. – Т. 122. – С. 335-338.
84. Jüstel T., Nikol H., Ronda C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays //Angewandte Chemie International Edition. – 1998. – Т. 37. – №. 22. – С. 3084-3103.
85. Parker D. Critical design factors for optical imaging with metal coordination complexes //Australian Journal of Chemistry. – 2011. – Т. 64. – №. 3. – С. 239-243.
86. Jean-claude G. B. The europium (III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry //Inorganica Chimica Acta. – 1987. – Т. 139. – №. 1-2. – С. 219-222.

87. Li B. et al. X-ray luminescence properties of rare-earth doped orthotantalate //Materials research bulletin. – 2000. – Т. 35. – №. 12. – С. 1921-1931.
88. Görller-Walrand C. et al. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 25, –Elsevier. –1998, – С. 101–264.
89. Horrocks Jr W. D., Sudnick D. R. Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules //Accounts of Chemical Research. – 1981. – Т. 14. – №. 12. – С. 384-392.
90. Horrocks Jr W. D. W., Sudnick D. R. Time-resolved europium (III) excitation spectroscopy: a luminescence probe of metal ion binding sites //Science. – 1979. – Т. 206. – №. 4423. – С. 1194-1196.
91. Som S., Sharma S. K. Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – Т. 45. – №. 41. – С. 415102.
92. Yahiaoui Z. et al. Tunable luminescence and energy transfer properties in YPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> phosphors //Journal of Luminescence. – 2018. – Т. 194. – С. 96-101.
93. Cheng Q. et al. Preparation and tunable luminescence of CaCO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> phosphors //Journal of luminescence. – 2014. – Т. 156. – С. 91-96.
94. Xing J. et al. Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> co-doped transparent fluorophosphate glass ceramics for optical thermometry //Optical Materials. – 2023. – Т. 135. – С. 113313.
95. Zhang L. et al. Synthesis and photoluminescence properties of multicolor tunable GdNbO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> phosphors based on energy transfer //Modern Physics Letters B. – 2017. – Т. 31. – №. 08. – С. 1750051.
96. Малви Т. и др. Количественный электронно-зондовый микроанализ. – Москва: Мир, 1986.
97. Goldstein J. I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. – Springer, 2017.
98. Porter D. E., Woldseth R. X-ray energy spectrometry. – Kevex Corp., Burlingame, CA, 1973.

99. Snyder R. L. et al. Defect and microstructure analysis by diffraction. – Oxford: Oxford University Press, 1999. – Т. 200.
100. URL: <http://jp-minerals.org/vesta>
101. Zamoryanskaya M. V., Konnikov S. G. Local cathodoluminescent study of the multilayers semiconductors nanostructures //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2008. – Т. 19. – С. 362-365.
102. Конников С. Г. и др. Комплексная диагностика гетероструктур с квантово-размерными слоями //Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – №. 9. – С. 1280-1287.
103. Бакалейников Л. А. и др. Модификация диоксида кремния электронным пучком //Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – №. 6. – С. 989-994.
104. Mester A. Y. et al. Hydrocarbon film formed on the surface of a semiconductor irradiated by an electron beam //Technical Physics. – 2014. – Т. 59. – С. 1536-1539.
105. Orekhova K. N. et al. Investigation of a contamination film formed by the electron beam irradiation //Technical Physics. – 2019. – Т. 64. – С. 1336-1342.
106. Zamoryanskaya M. V., Konnikov S. G., Zamoryanskii A. N. A high-sensitivity system for cathodoluminescent studies with the camebax electron probe microanalyzer //Instruments and Experimental Techniques. – 2004. – Т. 47. – С. 477-483.
107. Trofimov A. N., Petrova M. A., Zamoryanskaya M. V. Cathodoluminescence properties of yttrium aluminium garnet doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions //Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – №. 5. – С. 530-533.
108. Gusev G. A. et al. Kinetic properties of  $\text{YAG:Eu}^{3+}$  emission upon electron beam excitation //Journal of Luminescence. – 2020. – Т. 222. – С. 117084.
109. Zamoryanskaya M. V. et al. Excitation capture efficiency of rare-earth ions emission levels upon electron-beam irradiation //Journal of Luminescence. – 2021. – Т. 239. – С. 118350.
110. Muñoz-Santiuste J. E. et al. Structural study of the  $\text{Eu}^{3+}$  environments in fluorozirconate glasses: Role of the temperature-induced and the pressure-induced phase transition processes in the development of a rare earth's local structure model //The Journal of chemical physics. – 2009. – Т. 130. – №. 15. – С. 154501.

111. Dexter D. L., Schulman J. H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors //The Journal of Chemical Physics. – 1954. – T. 22. – №. 6. – C. 1063-1070.

112. Trofimov A. N., Zamoryanskaya M. V. Characterization of radiative centers in wide-band-gap materials by local cathodoluminescence by the example of europium-doped YAG //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2009. – T. 3. – №. 1. – C. 15-20.

113. Lammers M. J. J., Blasse G. Energy transfer phenomena in Tb<sup>3+</sup>-activated gadolinium tantalate (GdTaO<sub>4</sub>) //Materials research bulletin. – 1984. – T. 19. – №. 6. – C. 759-768.

114. Sales T. O. et al. Concentration dependent luminescence and cross-relaxation energy transfers in Tb<sup>3+</sup> doped fluoroborate glasses //Journal of Luminescence. – 2019. – T. 205. – C. 282-286.

115. Hou J. et al. Pressure and temperature study on the structural stability of GdNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – T. 121. – №. 27. – C. 14787-14794.

116. Orekhova K., Zamoryanskaya M. Decay kinetics in single crystals and ceramics based on yttrium aluminum garnet doped with rare earth ions //Journal of Luminescence. – 2022. – T. 251. – C. 119228.

117. Murakami R. et al. Single crystal growth and luminescent properties of Tb doped GdTaO<sub>4</sub> by the  $\mu$ -pulling down method //Optical Materials. – 2019. – T. 87. – C. 94-97.

118. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias //Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – T. 54. – №. 2. – C. 179-192.

119. Smits K. et al. Europium doped zirconia luminescence //Optical Materials. – 2010. – T. 32. – №. 8. – C. 827-831.

120. Stepanov S. et al. Luminescence performance of yttrium-stabilized zirconia ceramics doped with Eu<sup>3+</sup> ions fabricated by Spark Plasma Sintering technique //Ceramics International. – 2021. – T. 47. – №. 5. – C. 6608-6613.

121. Marí B. et al. Preparation and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> and BaZrO<sub>3</sub> phosphors //Journal of luminescence. – 2010. – T. 130. – №. 11. – C. 2128-2132.

122. García-Hipólito M. et al. Cathodoluminescent and photoluminescent properties of terbium doped ZrO<sub>2</sub> films prepared by pneumatic spray pyrolysis technique //Journal of luminescence. – 2001. – T. 93. – №. 1. – C. 9-15.

123. Ivanova E. V. et al. Properties of Eu<sup>3+</sup>-doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 808. – C. 151778.

124. Zolin V. F. et al. Spectroscopy of europium and terbium pyridine-carboxylates //Journal of alloys and compounds. – 2004. – T. 380. – №. 1-2. – C. 279-284.

**Приложение 1 – Сводная таблица всех синтезированных составов тантало-ниобатов гадолиния**

| Серия                           | Порядковый номер | Обозначение (Nb <sub>y</sub> -A-x) | Заданный состав  |
|---------------------------------|------------------|------------------------------------|--|
| Неактивированные                | 1                | Nb0.9                              | GdNb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>                                       |
|                                 | 2                | Nb0.7                              | GdNb <sub>0.7</sub> Ta <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>                                       |
|                                 | 3                | Nb0.5                              | GdNb <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>                                       |
|                                 | 4                | Nb0.3                              | GdNb <sub>0.3</sub> Ta <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub>                                       |
|                                 | 5                | Nb1                                | GdNbO <sub>4</sub>   |
|                                 | 6                | Nb0                                | GdTaO <sub>4</sub>   |
| Активированные Eu <sup>3+</sup> | 7                | Nb1-Eu-0.01                        | (Gd <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> )NbO <sub>4</sub>                                   |
|                                 | 8                | Nb1-Eu-0.02                        | (Gd <sub>0.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )NbO <sub>4</sub>                                   |
|                                 | 9                | Nb1-Eu-0.06                        | (Gd <sub>0.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> )NbO <sub>4</sub>                                   |
|                                 | 10               | Nb1-Eu-0.1                         | (Gd <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> )NbO <sub>4</sub>                                     |
|                                 | 11               | Nb1-Eu-0.2                         | (Gd <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> )NbO <sub>4</sub>                                     |
|                                 | 12               | Nb1-Eu-0.4                         | (Gd <sub>0.6</sub> Eu <sub>0.4</sub> )NbO <sub>4</sub>                                     |
|                                 | 13               | Nb0.9-Eu-0.01                      | (Gd <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> |
|                                 | 14               | Nb0.9-Eu-0.02                      | (Gd <sub>0.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> |
|                                 | 15               | Nb0.9-Eu-0.06                      | (Gd <sub>0.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> |
|                                 | 16               | Nb0.9-Eu-0.1                       | (Gd <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>   |
|                                 | 17               | Nb0.9-Eu-0.2                       | (Gd <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>   |
|                                 | 18               | Nb0.9-Eu-0.4                       | (Gd <sub>0.6</sub> Eu <sub>0.4</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>   |
|                                 | 19               | Nb0.3-Eu-0.01                      | (Gd <sub>0.98</sub> Eu <sub>0.01</sub> )Nb <sub>0.3</sub> Ta <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub> |
|                                 | 20               | Nb0.3-Eu-0.02                      | (Gd <sub>0.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )Nb <sub>0.3</sub> Ta <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub> |
|                                 | 21               | Nb0.3-Eu-0.06                      | (Gd <sub>0.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> )Nb <sub>0.3</sub> Ta <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub> |
|                                 | 22               | Nb0.3-Eu-0.1                       | (Gd <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> )Nb <sub>0.3</sub> Ta <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub>   |
|                                 | 23               | Nb0.3-Eu-0.2                       | (Gd <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> )Nb <sub>0.3</sub> Ta <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub>   |
|                                 | 24               | Nb0.3-Eu-0.4                       | (Gd <sub>0.6</sub> Eu <sub>0.4</sub> )Nb <sub>0.3</sub> Ta <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub>   |
|                                 | 25               | Nb0-Eu-0.01                        | (Gd <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> )TaO <sub>4</sub>                                   |
|                                 | 26               | Nb0-Eu-0.02                        | (Gd <sub>0.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> )TaO <sub>4</sub>                                   |
|                                 | 27               | Nb0-Eu-0.06                        | (Gd <sub>0.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> )TaO <sub>4</sub>                                   |
|                                 | 28               | Nb0-Eu-0.1                         | (Gd <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> )TaO <sub>4</sub>                                     |
|                                 | 29               | Nb0-Eu-0.2                         | (Gd <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> )TaO <sub>4</sub>                                     |
|                                 | 30               | Nb0-Eu-0.4                         | (Gd <sub>0.6</sub> Eu <sub>0.4</sub> )TaO <sub>4</sub>                                     |
| Активированные Tb <sup>3+</sup> | 31               | Nb0.9-Tb-0.05                      | (Gd <sub>0.95</sub> Tb <sub>0.05</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> |
|                                 | 32               | Nb0.9-Tb-0.1                       | (Gd <sub>0.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>   |
|                                 | 33               | Nb0.9-Tb-0.15                      | (Gd <sub>0.85</sub> Tb <sub>0.15</sub> )Nb <sub>0.9</sub> Ta <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub> |

|  |    |                 |  |
|--|----|-----------------|--|
|  | 34 | Nb0.9-Tb-0.2    | $(\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$                   |
|  | 35 | Nb1-Tb-0.05     | $(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{NbO}_4$   |
|  | 36 | Nb1-Tb-0.1      | $(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{NbO}_4$   |
|  | 37 | Nb1-Tb-0.15     | $(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{NbO}_4$   |
|  | 38 | Nb1-Tb-0.2      | $(\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})\text{NbO}_4$   |
| Активированные $\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+}$ | 39 | Nb1-EuTb-0.06   | $(\text{Gd}_{0.88}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.06})\text{NbO}_4$                             |
|  | 40 | Nb1-EuTb-0.15   | $(\text{Gd}_{0.79}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.15})\text{NbO}_4$                             |
|  | 41 | Nb1-EuTb-0.3    | $(\text{Gd}_{0.64}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.3})\text{NbO}_4$                              |
|  | 42 | Nb0.3-EuTb-0.06 | $(\text{Gd}_{0.88}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.06})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$ |
|  | 43 | Nb0.3-EuTb-0.15 | $(\text{Gd}_{0.79}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.15})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$ |
|  | 44 | Nb0.3-EuTb-0.3  | $(\text{Gd}_{0.64}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.3})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$  |
|  | 45 | Nb0-EuTb-0.06   | $(\text{Gd}_{0.88}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.06})\text{TaO}_4$                             |
|  | 46 | Nb0-EuTb-0.15   | $(\text{Gd}_{0.79}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.15})\text{TaO}_4$                             |
|  | 47 | Nb0-EuTb-0.3    | $(\text{Gd}_{0.64}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_{0.3})\text{TaO}_4$                              |



Приложение 2 – Диаграмма Дике (схема электронных уровней для ионов  $\text{Ln}^{3+}$ )

