

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

Отделение физики диэлектриков и полупроводников

Лаборатория диффузии и дефектообразования в полупроводниках

Гусев Григорий Андреевич

Научный доклад

**Синтез и исследование сцинтилляционных свойств оксидных
материалов**

Направление подготовки: 03.06.01 – Физика и астрономия

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Санкт-Петербург

2022 г.

Научный руководитель: Заморянская Мария Владимировна
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник – заведующий лабораторией,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент: Дементьева Екатерина Владимировна
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент: Вывенко Олег Федорович
Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры электроники твердого тела,
ФГБЩН ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Содержание

Общая характеристика работы	4
Актуальность работы.....	4
Цель научного исследования	5
Задачи научного исследования.....	5
Методы исследования.....	6
Научная новизна и практическая значимость работы	9
Апробация работы.....	9
Основное содержание работы.....	11
Глава 1. Жидкофазный синтез тантало-ниобатов гадолиния.....	11
Глава 2. Исследование элементного состава и структурных свойств.....	15
Глава 3. Исследование люминесцентных свойств	18
3.1. Неактивированные образцы	18
3.2. Образцы, активированные Eu^{3+}	19
3.3. Образцы, активированные Tb^{3+}	21
Глава 4. Исследование эффективности захвата возбуждения излучательными уровнями РЗИ.....	23
Выводы	25
Список публикаций по теме работы	26
Список литературы	27
Приложение 1. Сводная таблица всех синтезированных составов тантало- ниобатов гадолиния	30

Общая характеристика работы

РАБОТА СОДЕРЖИТ 31 СТРАНИЦУ, 10 РИСУНКОВ, 2 ТАБЛИЦЫ, 3 ФОРМУЛЫ, 22 ИСТОЧНИКА И 1 ПРИЛОЖЕНИЕ.

Актуальность работы

Такие широкозонные оксидные соединения, как ниобаты и танталаты редкоземельных элементов (LnNbO_4 и LnTaO_4), в том числе активированные редкоземельными ионами (РЗИ), являются перспективными функциональными материалами благодаря их физической и химической стойкости, фотоэлектронным и люминесцентным свойствам [1, 2]. Эти соединения широко применяются в качестве люминофоров и лазерных матриц [3, 4]. Также они могут быть использованы в качестве сцинтилляторов для детектирования рентгеновского излучения в различных устройствах [5] и в качестве излучающих элементов в полевых эмиссионных дисплеях [6].

Отличительной особенностью таких материалов является наличие собственной полосы люминесценции в синем диапазоне спектра, которая связана с комплексами NbO_4 или TaO_4 [1]. Эти комплексы могут действовать как сенсibilизатор люминесцентных центров [7]. Для таких применений, как детекторы высокоэнергетического излучения, важным параметром материала является его средний атомный номер. Увеличение этого параметра приводит к повышению эффективности поглощения высокоэнергетического возбуждения. В этой связи GdNbO_4 заслуживает особого внимания, так как его средний атомный номер выше, чем у широко используемого YNbO_4 . В свою очередь, GdTaO_4 является одним из самых известных сцинтилляторов высокой плотности. Однако он имеет значительно более низкий выход собственной люминесценции по сравнению с GdNbO_4 [8].

Представляется перспективным частичное замещение ниобия танталом в GdNbO_4 с целью увеличения среднего атомного номера материала. Однако такие изменения могут существенно повлиять на люминесцентные

характеристики материала. Также подобные замещения могут повлиять на эффективность захвата возбуждения излучательными уровнями, и, следовательно, на эффективность преобразования высокоэнергетического излучения в видимый свет.

Ниобаты и танталаты, активированные РЗИ, были изучены в ряде работ [4, 6, 9, 10]. Однако исследования твердых растворов тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ, ранее не проводились. Активация широкозонных оксидных материалов ионами Eu^{3+} позволяет получать люминесцентные материалы с ярко-красным излучением. Основная часть промышленных фотоприемников имеет максимальную чувствительность в этом диапазоне [11]. Активация же ионами Tb^{3+} дает возможность получить материал с яркой зеленой люминесценцией. Успешная активация тантало-ниобатов гадолиния этими РЗИ позволит реализовать схемы передачи энергии от Tb к Eu при одновременной активации этими ионами. Это позволит значительно увеличить световыход Eu^{3+} в таких материалах, что важно при их практическом использовании.

Цель научного исследования

Исследовать эффективность захвата возбуждения излучательными уровнями РЗИ в твердых растворах тантало-ниобатов гадолиния в зависимости от соотношения Nb/Ta.

Задачи научного исследования

- 1) Получить порошкообразные тантало-ниобаты гадолиния: неактивированные, активированные Tb^{3+} и Eu^{3+} .
- 2) Получить керамические образцы из синтезированного порошка.
- 3) Исследовать элементный состав образцов.
- 4) Исследовать фазовый состав и структурные свойства образцов.

5) Исследовать люминесцентные свойства образцов (спектры люминесценции, концентрационные зависимости интенсивности и времен затухания).

6) Исследовать эффективность захвата возбуждения различными излучательными уровнями в материалах, активированных РЗИ.

Методы исследования

Элементный состав образцов исследовался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом микроанализаторе Camebax, оснащенном четырьмя спектрометрами рентгеновского диапазона. В качестве эталонов использовались фосфаты редкоземельных элементов $GdPO_4$, $TbPO_4$, $EuPO_4$ и металлы Nb и Ta (с чистотой 99,9%). В качестве аналитических линий использовались $L\alpha:Gd$, $L\alpha:Eu$, $L\alpha:Tb$, $L\alpha:Ta$ (либо $M\alpha:Ta$) и $L\alpha:Nb$. Содержание кислорода в твердом растворе рассчитывалось по стехиометрии. Анализ был проведен в 8-12 случайных областях каждого образца. Латеральный размер анализируемой области составлял 2-5 мкм. При этом энергия электронов равнялась 20 кэВ, поглощенный ток $I = 5-10$ нА.

Фазовый и структурный состав полученных образцов исследовался методом рентгендифракционного фазового анализа (РДФА) на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Germany) (медная трубка, ускоряющие ток и напряжение – 10 мА, 30 кВ), оборудованном PSD-детектором. Расшифровка фазового состава и определение параметров элементарной ячейки твердых растворов выполнялись с помощью программного пакета Eva (Bruker), использующего базу данных ICDD (PDF 2, release 2014).

Катодолюминесцентные (КЛ) свойства материалов исследовались на той же установке Camebax, на которой выполнялся РСМА. При этом использовался спектрометр оптического диапазона оригинальной конструкции [12]. Это позволило исследовать люминесценцию и элементный

состав одного и того же микрообъема образца. Энергия электронов при получении КЛ спектров и кинетических зависимостей КЛ (времен затухания, разгорания) составляла 20 кэВ, поглощенный ток – 10-50 нА, диаметр электронного зонда – 2 мкм. Получение кинетических зависимостей производилось в режиме отклонения электронного пучка.

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

Определение эффективности захвата возбуждения излучательным уровнем РЗИ проводилось на основе измерения зависимости обратного времени разгорания полосы излучения от плотности тока первичного электронного пучка. Методика основана на предположении, что излучающий центр может быть описан двухуровневой системой [А6]. Для применения данного приближения должны соблюдаться следующие основные условия: сильная локализация возбужденного и основного состояния 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. Скорость изменения количества возбужденных центров определяется двумя процессами: захватом возбуждения и спонтанной деактивацией. Подобный процесс можно описать следующим выражением:

$$\frac{dn_1}{dt} = Ljn_0 - n_1P, \quad (1)$$

где n_0 , n_1 – количество невозбужденных и возбужденных центров люминесценции, соответственно; L – коэффициент, пропорциональный

эффективности захвата возбуждения излучающим уровнем ($\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{А})$) при облучении электронным пучком; J – плотность тока первичного электронного пучка ($\text{А}/\text{м}^2$); P – скорость спонтанного перехода ($1/\text{с}$). 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 от времени с момента начала возбуждения:

$$n_1 = \frac{LJN}{LJ+\tau^{-1}} (1 - \exp(-(LJ + \tau^{-1})t)), \quad (2)$$

где τ – эффективное время жизни возбуждённого уровня. В свою очередь интенсивность излучения пропорциональна количеству возбуждённых центров ($I \sim n_1$). Из уравнения (2) следует, что скорость 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 плотности тока $1 \text{ А}/\text{м}^2$. Он позволяет оценить эффективность возбуждения центра люминесценции для различных энергетических уровней активатора в конкретной матрице.

При выключении электронного пучка в выражении (1) справа остается только одно слагаемое $-n_1P$. Решение данного уравнения выглядит следующим образом:

$$n_1 = \frac{LJN}{LJ+\tau^{-1}} \exp(-\tau^{-1}t). \quad (3)$$

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

Времена разгорания и затухания определяли аппроксимированием экспонентой полученных динамических кривых для участков нарастания интенсивности КЛ и ее затухания, соответственно. По наклону зависимости скорости разгорания $1/(\tau_{\text{rise}})$ от плотности тока первичного пучка (J) была оценена эффективность захвата возбуждения L .

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые были получены тантало-ниобаты гадолиния методом на основе жидкофазного синтеза. Впервые были получены тантало-ниобаты гадолиния, активированные РЗИ.

Впервые проведено исследование структурных и люминесцентных свойств тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ. Показано, что максимальной интенсивностью КЛ обладали образцы: в сериях с Eu^{3+} – около 0.1 форм. ед. европия в составе; в сериях с Tb^{3+} – 0.05-0.1 форм. ед., вне зависимости от соотношения Nb/Ta в материале.

Впервые в тантало-ниобатах гадолиния, активированных РЗИ, оценена эффективность захвата возбуждения излучательными уровнями РЗИ. Эта эффективность, как и интенсивность люминесценции, не зависит от соотношения Nb/Ta в материале.

Полученные материалы перспективны для использования в качестве «тяжелых» сцинтилляторов в составе детекторов высокоэнергетического излучения. Такие детекторы востребованы в медицине, науке и промышленности.

Апробация работы

Результаты, относящиеся к данной работе, 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.

Основное содержание работы

Глава 1. Жидкофазный синтез тантало-ниобатов гадолиния

Самым широко применяемым методом получения порошкообразных и керамических ниобатов, танталатов и их твердых растворов является твердофазный синтез [13]. Однако при данном подходе возможны потери на этапе механического измельчения компонентов, и применяется длительный отжиг при температурах от 1400°C. В настоящей работе использовался метод на основе жидкофазного синтеза тантало-ниобатов редкоземельных элементов. Он позволил гомогенизировать компоненты на молекулярном уровне, а значит, более точно следовать заданному составу. Кроме того, используемые при таком методе температуры не превышали 1400°C.

Для проведения синтеза использовались высокочистые фторидные ниобий и тантал содержащие растворы, которые были получены растворением оксидов Nb_2O_5 (ос.ч.) и Ta_2O_5 (ос.ч.) в HF (ос.ч.). Состав растворов соответствовал, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$: Nb_2O_5 - 146.0, F^- - 132.7; Ta_2O_5 - 109.3, F^- - 105.0. При получении тантало-ниобатов растворы Nb и Ta смешивались между собой в объемах, обеспечивающих заданный состав исследуемых образцов. В Nb-, Ta- содержащие растворы или их смеси вводился 25%-ный раствор NH_4OH (ос.ч) и проводилось осаждение гидроксидов ниобия и тантала до $\text{pH} \sim 9-10$. Осадок отфильтровывался на нутч-филт্রে и далее репульпацией трехкратно промывался деионизированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_{\text{ж}} = 1:3$. Подсушенный до влажности 60–70% при 90°C остаток смешивался с растворами $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (либо $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$), объемы которых рассчитывались исходя из содержания Gd и Eu (Tb) в исследуемых образцах. Растворы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ заданной концентрации были приготовлены растворением соответствующих оксидов Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 в HNO_3 (ос.ч.). При растворении Tb_4O_7 также добавлялась перекись водорода H_2O_2 (ос.ч.). Полученная смесь перемешивалась в течение 3 ч и в образовавшуюся пульпу вводился 25%-ный раствор NH_4OH до $\text{pH} \sim 10$.

Остаток отфильтровывался, промывался деионизированной водой при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_{\text{ж}} = 1:3$, сушился при $\sim 150^{\circ}\text{C}$ и прокаливался при 700°C в течение 4 ч. Затем порошки размалывались в шаровой халцедоновой мельнице МК 1 и прокаливались в электропечи КЭП14/1400П в течение 4 ч при 1200°C (либо 1180°C). Схема синтеза образцов, активированных тербием, дана на рис. 1. Материалы, содержащие европий, были получены по аналогичной схеме, но вместо раствора $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ использовался раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. При получении неактивированных тантало-ниобатов, этапы синтеза, необходимые для активации РЗИ, отсутствовали.

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. Фтор в синтезированных порошках анализировали методом пирогидролиза. Gd и Eu (Tb) в фильтратах и промывных растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС-ИСП) на спектрометре ICPE 9000, Shimadzu.

Данные АЭС-ИСП показали, что в фильтратах и промывных растворах концентрации Gd ($1\text{--}3 \cdot 10^{-5}$ г/л), Eu (Tb) ($<1 \cdot 10^{-4}$ г/л) составляли следовые количества. Следовательно, Gd и Eu (Tb) практически полностью перешли из растворов $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$) в гидроксидный осадок при выбранных условиях. Концентрация фтора в порошках находилась ниже предела чувствительности используемого метода анализа (менее $1 \cdot 10^{-3} \%$).

Керамические образцы в форме таблеток диаметром 5-10 см спрессовывались из полученного порошка при давлении около $3,8 \text{ кг/см}^2$. В качестве связующего использовался поливиниловый спирт. После прессования таблетки выдерживались в электропечи КЭП 14/1400П при 1380°C (либо 1400°C) в течение 3 ч.

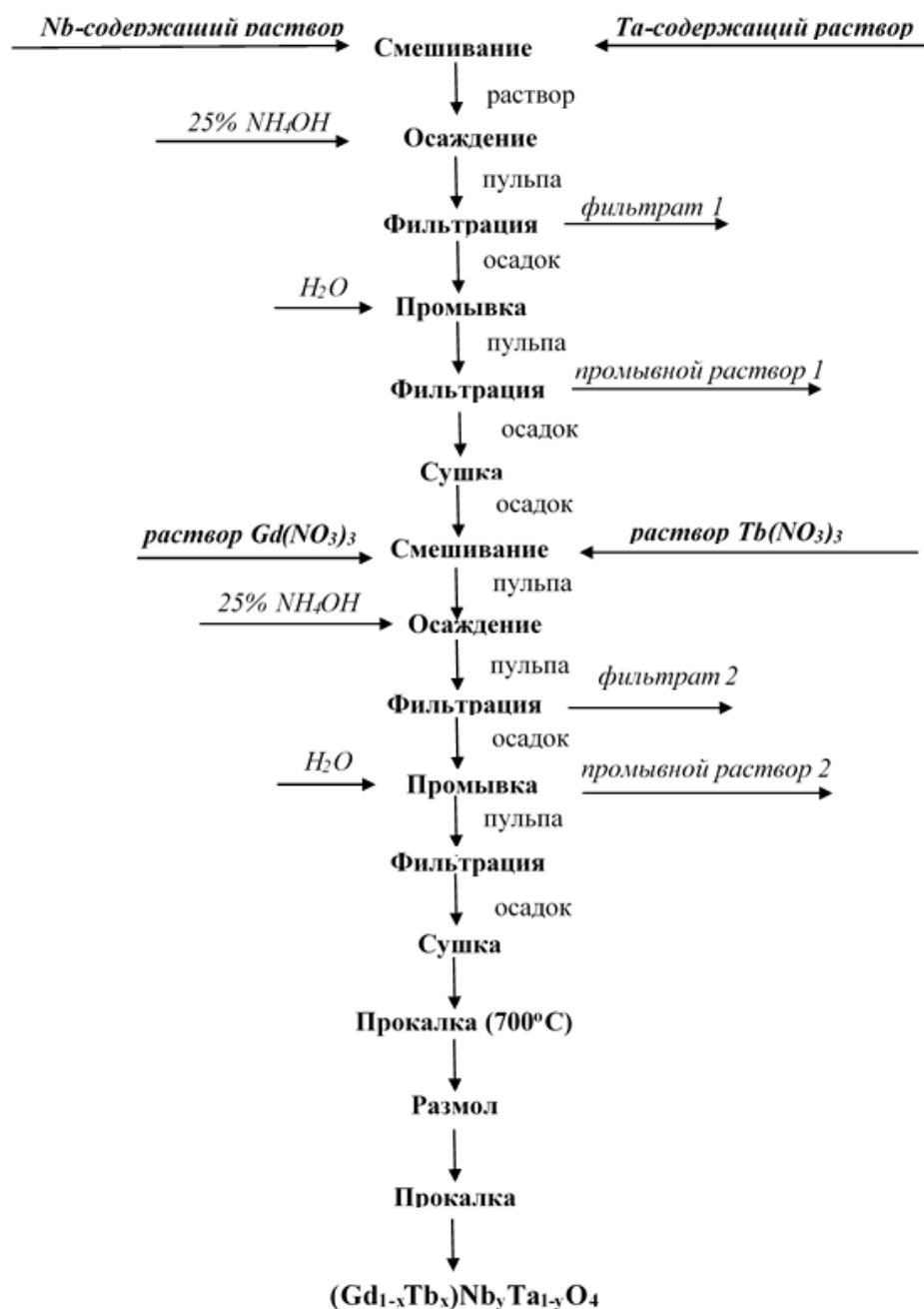


Рисунок 1 – Технологическая схема получения тантало-ниобатов гадолиния, активированных тербием.

В результате были синтезированы образцы тантало-ниобатов гадолиния следующих составов: неактивированные $GdNb_yTa_{1-y}O_4$ (где $y = 0; 0,3; 0,9; 1$), активированные европием $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ ($x = 0,01-0,4$, $y = 0; 0,3; 0,9; 1$) и активированные тербием $(Gd_{1-x}Tb_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ (где $x = 0,05 - 0,2$; $y = 0,9; 1$).

Нумерация и обозначение всех полученных составов тантало-ниобатов представлены в Приложении 1. Далее по тексту будет использоваться обозначение Nb-х (где х – содержание в твердом растворе ниобия, форм. единиц) для неактивированных образцов; Nb-хEu-у и Nb-хTb-у (где х – содержание в твердом растворе ниобия, у – содержание европия или тербия в составе, форм. ед.) для образцов, активированных европием и тербием соответственно. Также будет использоваться пометка «pow» (в случае образцов порошка), либо пометка «cer» (в случае керамики).

Глава 2. Исследование элементного состава и структурных свойств

РСМА показал соответствие среднего элементного состава большинства полученных материалов заданному в пределах ошибки измерения. Для порошкообразных образцов отклонение от среднего в случайных точках не превышало 15 отн.%, для керамических – 7 отн. % (пример полученных значений – таблица 1). Для единичных образцов наблюдалось несоответствие состава. Так, для материала Nb-1Tb-0.15 относительное отклонение содержания Tb в случайных областях образца превышало ошибку метода (10% для малых концентраций) и составляло 21%. Для образца Nb-0.3Eu-0.2 сег такое отклонение в содержании европия достигало 15 отн. %. Это говорило о неоднородности распределения активатора для данных образцов.

Ниобат гадолиния имеет две возможные фазовые модификации: высокотемпературную тетрагональную Т и низкотемпературную моноклинную М (I2/a) [1, 3, 14]. У танталата-гадолиния существуют три возможных вида структур: тетрагональная Т и моноклинная с различными постоянными решетки М (I2/a) или М' (P2/a) [1, 15]. Когда материал активируется РЗИ, эти ионы занимают позицию атома гадолиния в материале.

По результатам РДФА, все полученные образцы представляли собой структуру моноклинной сингонии с пространственной группой I2/a (М политип). Исключение составляли порошки танталатов гадолиния, которые представляли из себя иной политип со структурой P2/a (М').

Таблица 1 – Элементный состав керамических образцов ($Gd_{1-x}Tb_x$)Nb_yTa_{1-y}O₄ по данным РСМА.

Образец	Планируемый состав	Содержание элемента (РСМА), формульные единицы	
		Tb, x	Nb, y
Nb-0.9Tb-0.05	(Gd _{0.95} Tb _{0.05})Nb _{0.9} Ta _{0.1} O ₄	0,052 ± 0,004	0,892 ± 0,010
Nb-0.9Tb-0.1	(Gd _{0.9} Tb _{0.1})Nb _{0.9} Ta _{0.1} O ₄	0,097 ± 0,003	0,908 ± 0,010
Nb-0.9Tb-0.15	(Gd _{0.85} Tb _{0.15})Nb _{0.9} Ta _{0.1} O ₄	0,149 ± 0,004	0,905 ± 0,009
Nb-0.9Tb-0.2	(Gd _{0.8} Tb _{0.2})Nb _{0.9} Ta _{0.1} O ₄	0,188 ± 0,004	0,902 ± 0,006
Nb-1Tb-0.05	(Gd _{0.95} Tb _{0.05})NbO ₄	0,049 ± 0,002	0,999 ± 0,004
Nb-1Tb-0.1	(Gd _{0.9} Tb _{0.1})NbO ₄	0,100 ± 0,005	0,996 ± 0,004
Nb-1Tb-0.15	(Gd _{0.85} Tb _{0.15})NbO ₄	0,133 ± 0,028	0,996 ± 0,002
Nb-1Tb-0.2	(Gd _{0.8} Tb _{0.2})NbO ₄	0,193 ± 0,009	1,000 ± 0,001

Все полученные порошки содержали менее 10-12 масс.% примесных фаз (Gd₂O₃, Gd₃TaO₇, Gd₃NbO₇, Nb₂O₅ и др.), керамика – менее 4-7 масс.%. Таким образом, при формировании керамики количество примесных фаз уменьшалось в 2-3 раза. Примеры дифрактограмм представлены на рис. 2. Для синтезированных образцов были получены зависимости параметров моноклинной решетки от содержания активатора, либо соотношения Nb/Ta в составе (пример таких зависимостей – рис. 3). Эти зависимости показывают, что во всех сериях, параметры решетки a, b и c меняются монотонно. Это подтверждает формирование непрерывного ряда твердых растворов.

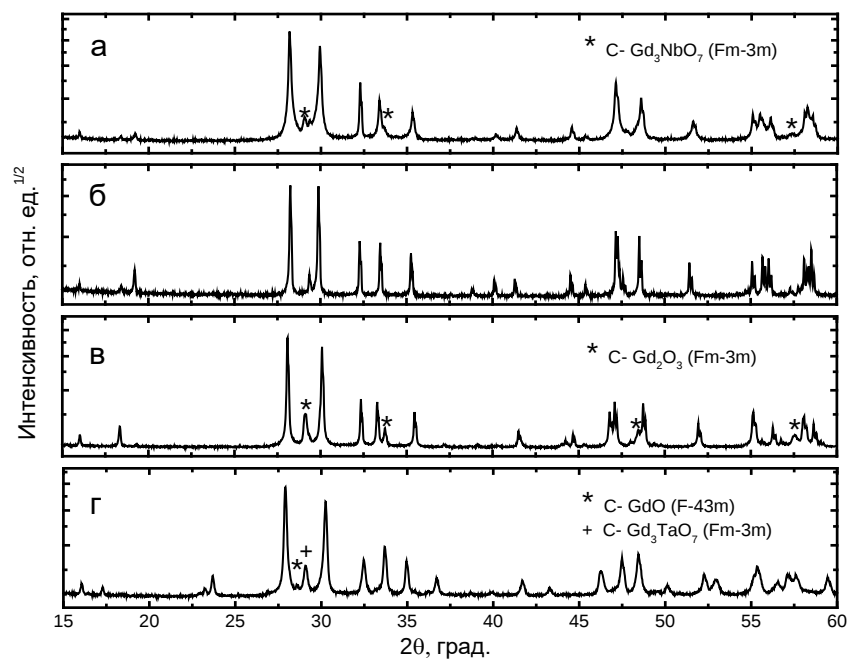


Рисунок 2 – Дифракционные кривые образцов: $\text{GdNb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_4$ pow (а); GdNbO_4 cer (б); GdTaO_4 cer (в); GdTaO_4 pow (г).

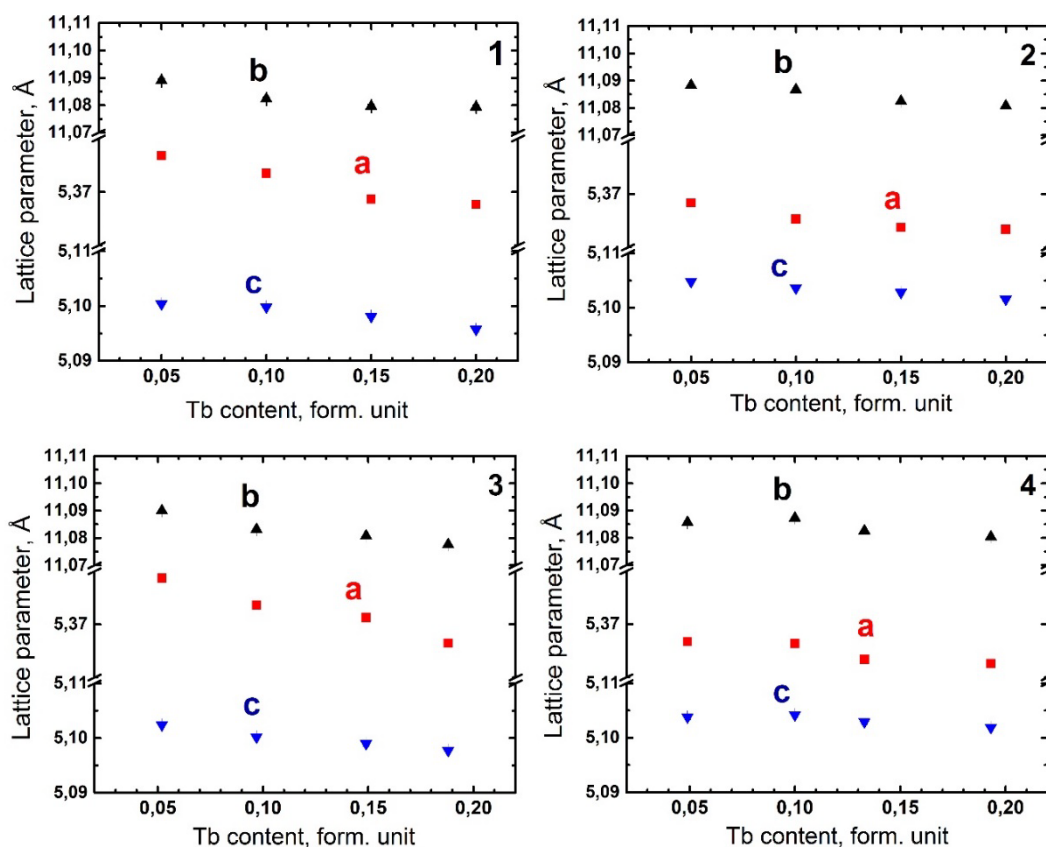


Рисунок 3 – Зависимости параметров моноклинной решетки от содержания Tb^{3+} в образцах $(\text{Gd}_{x-1}\text{Tb}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$: 1) серия с $y=0,9$ pow; 2) серия с $y=1$ pow; 3) серия с $y=0,9$ cer; 4) серия с $y=1$ cer.

Глава 3. Исследование люминесцентных свойств

Для синтезированной керамики были получены спектры КЛ (рис. 4, 5, 8), для каждой серии (набора неактивированных образцов либо набора образцов, активированных РЗИ, с одинаковым соотношением Nb/Ta, но разным содержанием активатора) были построены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции (пример – рис. 4 вставка и рис. 6), а также концентрационные зависимости времен затухания конкретной полосы излучения РЗИ (рис. 7, 9).

3.1. Неактивированные образцы

Максимальная интенсивность люминесценции для неактивированных образцов при комнатной температуре наблюдалась для образца GdNbO_4 (рис. 4). Такой результат совпадает с данными, полученными при использовании твердофазного синтеза [8]. Максимум интенсивности для образцов, содержащих Nb, соответствовал длинам волн 442-451 нм. Для чистого танталата гадолиния – 543 нм. Такая люминесценция связана с кислородными вакансиями ($\text{NbO}_5\text{V}_\text{O}$ или $\text{TaO}_5\text{V}_\text{O}$) либо с комплексами NbO_4 и TaO_4 . Также, на длине волны 312 нм наблюдалась полоса излучения, связанная с переходом в ионе Gd^{3+} . Кроме того, в спектрах присутствуют узкие полосы (~613, ~626 нм). По их положению можно предположить, что это излучательные переходы в ионах европия 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 5. Чем больше в составе доля ниобия – тем ярче собственная катодолюминесценция. Положение максимума люминесценции для образцов, содержащих ниобий не меняется.

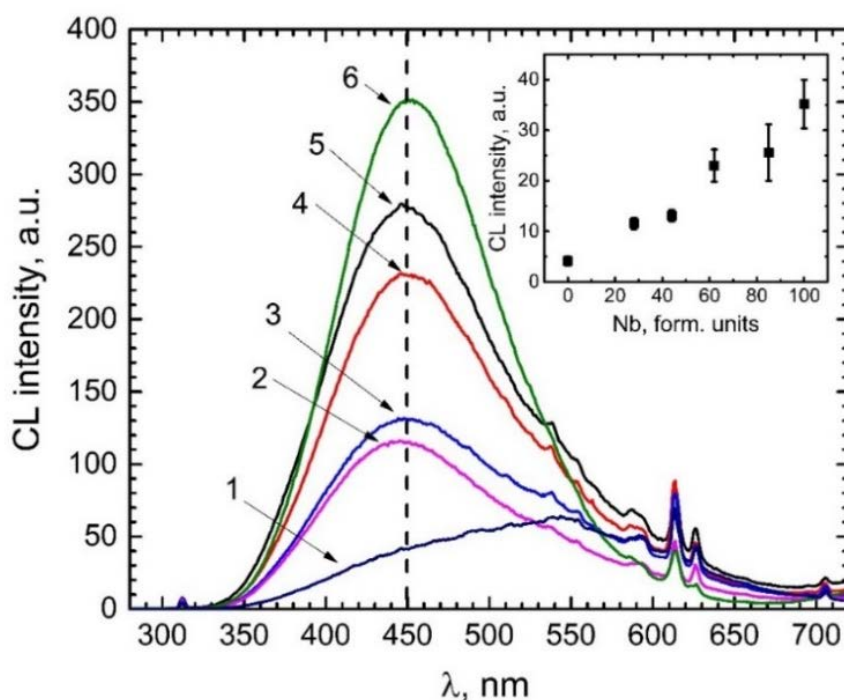


Рисунок 4 – КЛ спектры образцов $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ сер: $y=0$ (1); $y=0,5$ (2); $y=0,3$ (3); $y=0,7$ (4); $y=0,9$ (5); $y=1$ (6). Во вставке показана зависимость интенсивности люминесценции от содержания Nb.

3.2. Образцы, активированные Eu^{3+}

Расшифровку КЛ спектров керамики, активированной европием, проводили по литературным данным [16-19]. В спектрах наблюдались переходы с излучательных уровней $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ и $^5\text{D}_3$ Eu^{3+} (рис. 5). КЛ изображения (пример – рис. 5в) показали относительную однородность свечения поверхности керамических образцов. Все полученные для самой яркой полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Eu^{3+} кинические зависимости КЛ были аппроксимированы суммой двух экспонент (формула: $y=y_0+A_1*\exp(-(t-t_0)/\tau_1)+A_2*\exp(-(t-t_0)/\tau_2)$). По литературным данным, для этого перехода характерно большее из полученных времен затухания $\sim 0,5\text{-}3$ мс. Наличие более коротких времен может быть связано с поверхностными явлениями зерен, составляющих керамику. Концентрационные зависимости (рис. 6, 7) показывают, что максимальной интенсивностью КЛ в сериях обладают образцы, с содержанием Eu^{3+} около 0,1 форм. ед., вне зависимости от соотношения Nb/Ta в материале.

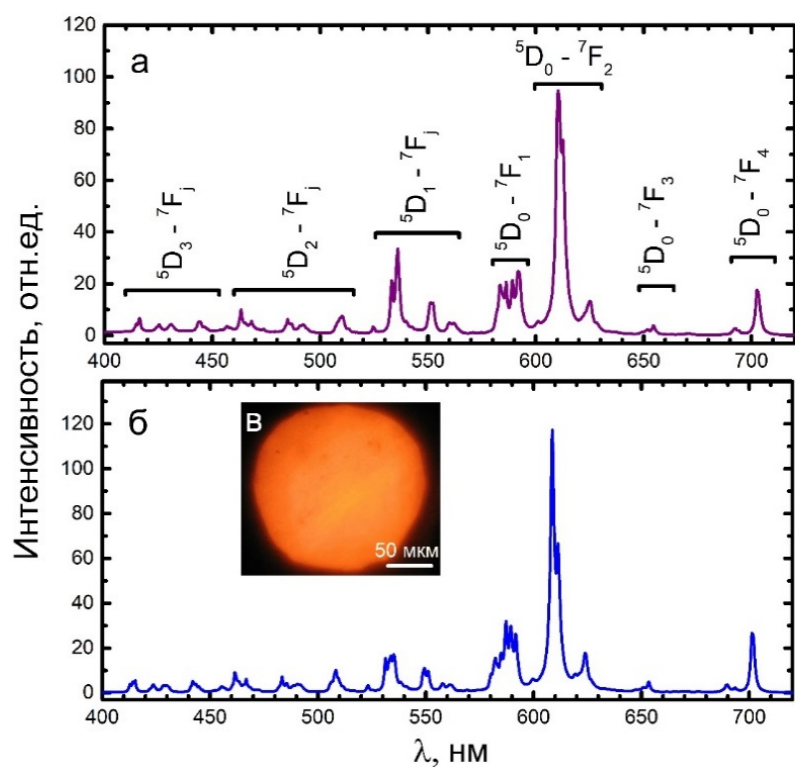


Рисунок 5 – Примеры полученных КЛ спектров: Nb-1Eu-0.02 cer; Nb-0Eu-0.02 cer (б); КЛ изображение Nb-0.3Eu-0.02 cer (в)

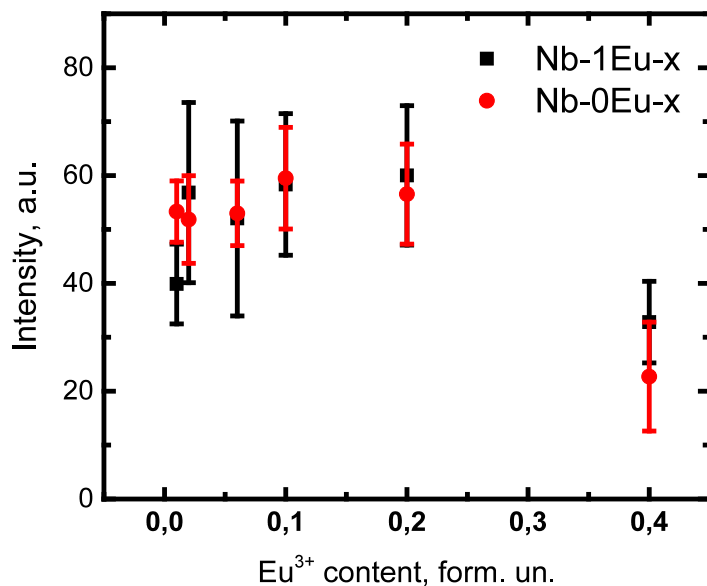


Рисунок 6 – Примеры концентрационных зависимости интенсивности КЛ образцов, содержащих Eu^{3+} , полоса $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ (крайние серии твердых растворов: $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{NbO}_4$, $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TaO}_4$).

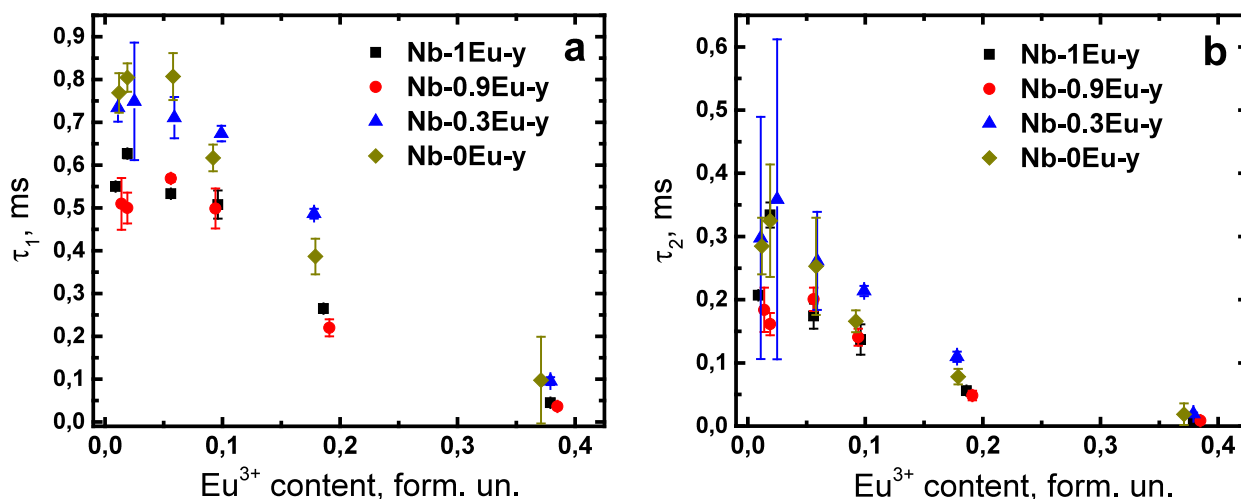


Рисунок 7 – Концентрационные зависимости времен затухания для серий $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$, полоса $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}$: τ_1 (a); τ_2 (b).

3.3. Образцы, активированные Tb^{3+}

Расшифровка излучательных переходов КЛ спектров материалов, активированных тербием, производилась по литературным данным [20-22] (рис. 8). На графиках можно было наблюдать полосы переходов с уровня $^5\text{D}_4$ на уровни $^7\text{F}_j$ ($j=2-6$). Полосы, связанные с уровнем $^5\text{D}_3$ не наблюдались. Скорее всего, это связано с тушением излучения с этого уровня в результате кросс-релаксации возбуждения на уровень $^5\text{D}_4$ [9]. Полученные КЛ изображения показали неоднородность интенсивности люминесценции, связанную с особенностями поверхностей исследуемой керамики (пример КЛ изображения – рис. 8с). Кинетика затухания КЛ самой яркой полосы $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5 \text{Tb}^{3+}$, как и в случае керамики с европием, аппроксимировались суммой двух экспонент. При этом, для полосы $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ по литературным данным характерна более длинная составляющая (времена затухания $\sim\text{мс}$). Полученные концентрационные зависимости показывают (для времен затухания – рис. 9), что максимальной интенсивностью КЛ обладают образцы, с содержанием Tb^{3+} 0,05-0,1 форм. ед.

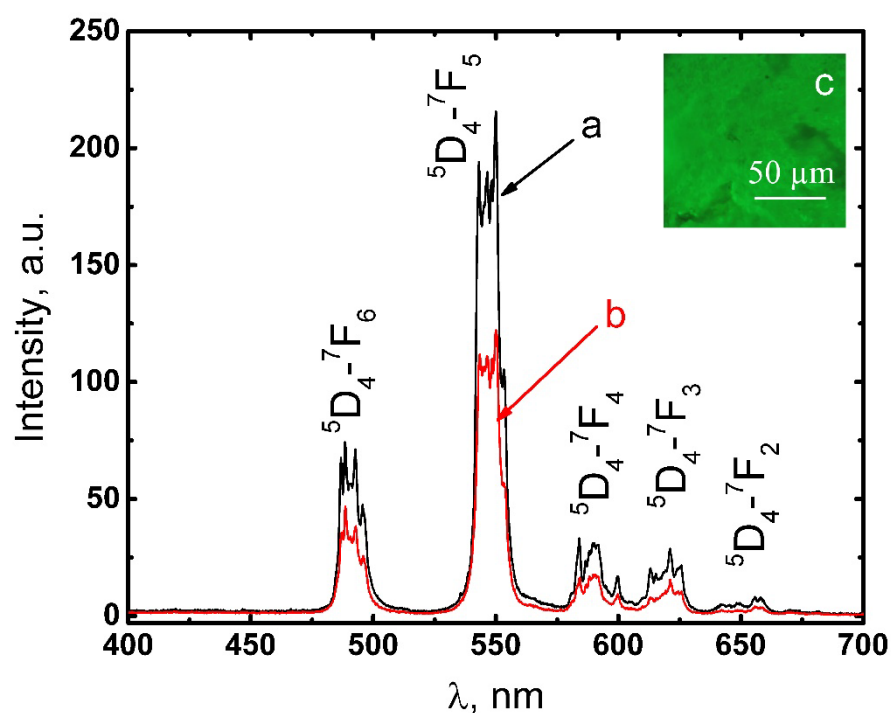


Рисунок 8 – Спектры КЛ керамики: образец $(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ cer (a); образец $(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{NbO}_4$ cer (b); КЛ изображение образца $(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{NbO}_4$ cer (c).

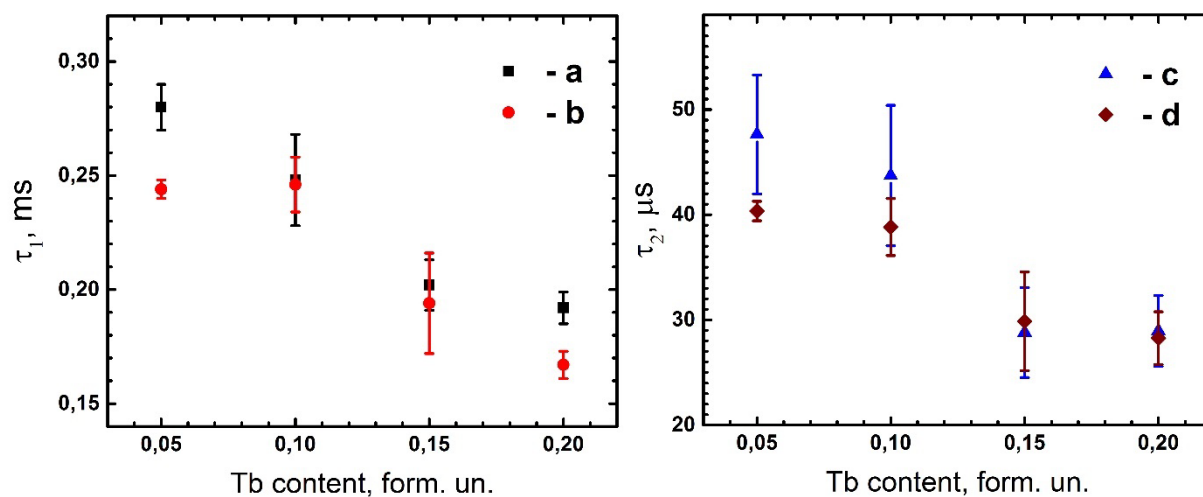


Рисунок 9 – Концентрационные зависимости времен затухания КЛ: серия образцов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ cer (a, c); серия образцов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{NbO}_4$ cer (b, d).

Глава 4. Исследование эффективности захвата возбуждения излучательными уровнями РЗИ

Для образцов, активированных РЗИ, была произведена оценка эффективности захвата возбуждения отдельными излучательными уровнями РЗИ. В случае материалов, активированных европием, такая оценка проводилась для полосы излучения, соответствующей самому интенсивному переходу $^5D_0-^7F_2$ Eu^{3+} , для керамических образцов с различным соотношением Nb/Ta и содержанием 0,06 формульных единиц Eu. В случае материалов, активированных тербием, определение коэффициента L производилось для полосы $^5D_4-^7F_5$ Tb^{3+} двух образцов: с танталом в составе (Nb-0.9Tb-0.05 cer) и без (Nb-1Tb-0.05 cer). Такое ограничение составов для проведения оценки связано с тем, что эффективность захвата возбуждения излучательным уровнем активатора не зависит от концентрации этого активатора [A3]. Для каждой выбранной полосы была получена зависимость обратного времени нарастания интенсивности КЛ с момента начала возбуждения от плотности тока первичного электронного пучка. Однако, в случае образцов, содержащих европий, аппроксимировать кривую разгорания для получения времен нарастания одной экспонентой не удалось. Была использована аппроксимация суммой двух экспонент. Это может быть связано с двумя каналами возбуждения излучательного уровня европия. При этом зависимость обоих экспериментальных обратных времен разгорания от плотности тока для всех измеренных образцов имело линейный характер (рисунок 10a,b). По наклону полученных зависимостей было получено значение коэффициентов $L1$ и $L2$ – эффективностей захвата возбуждения. Для образцов с различным соотношением Nb/Ta значения $L1$ ($L2$) представлены в таблице 2. Для уровня 5D_4 Tb^{3+} тербиевых образцов, величина L оказалась одинакова в пределах ошибки измерений и равнялась $\sim 990 \text{ мкс}^2 \text{ мс}^{-1} \text{ нА}^{-1}$. Из полученных данных следует, что замещение ниобия танталом не влияет не только на интенсивность люминесценции активатора, но и на эффективность захвата возбуждения излучательным уровнем РЗИ.

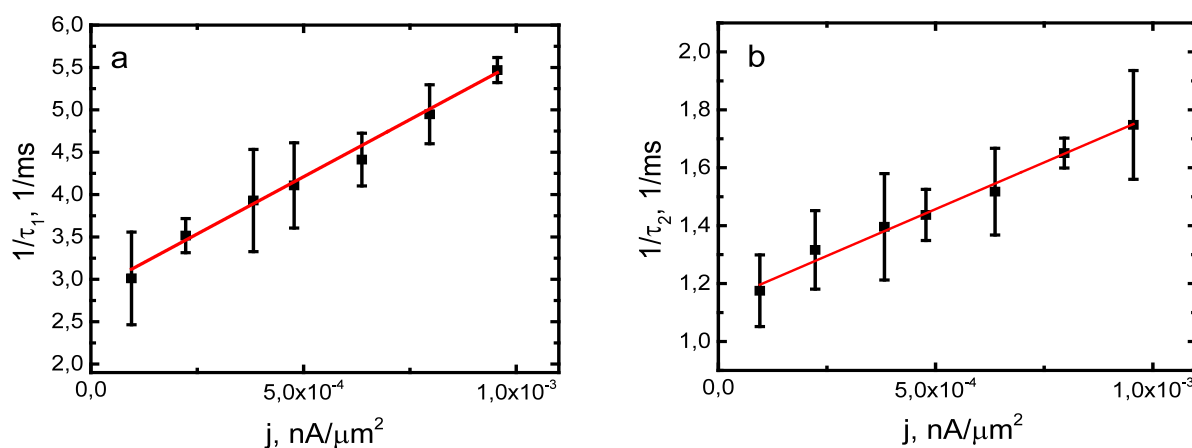


Рисунок 10 – Примеры полученных зависимостей скорости разгорания $1/(\tau_{\text{rise}})$ от плотности тока первичного пучка (J) для образца Nb-0.3Eu-0.06 cer: кривая L1 (a), кривая L2 (b)

Таблица 2 – Значения коэффициентов L1 и L2 для образцов $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ с различным соотношением Nb/Ta.

Образец	L1	L2
Nb-1Eu-0.06 cer	2250 ± 600	800 ± 100
Nb-0.9Eu-0.06 cer	2250 ± 300	900 ± 150
Nb-0.3Eu-0.06 cer	2700 ± 150	650 ± 200
Nb-0Eu-0.06 cer	2832 ± 267	1082 ± 100

Выводы

В результате работы впервые были синтезированы образцы тантало-ниобатов гадолиния, неактивированных и активированных РЗИ, методом на основе жидкофазного синтеза.

Методом рентгеновской дифракции показано формирование твердого раствора. Установлено, что все образцы имели основную фазу, соответствующую моноклинной структуре I2/a M (за исключением порошков GdTaO_4 , они имели иной политип M'). Содержание примесных фаз в порошковых материалах не превышало 15 масс.% и при повышении температуры синтеза до 1400°C при спекании керамики уменьшалось до 0-7 масс.%.

Полученные неактивированные образцы $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ обладали яркой собственной люминесценцией. Максимальная интенсивность люминесценции при комнатной температуре наблюдалась у ниобата гадолиния.

Тантало-ниобаты гадолиния, активированные европием и тербием обладали яркой красной или зеленой люминесценцией соответственно. Максимальной интенсивностью КЛ обладали образцы: в сериях с Eu^{3+} – около 0,1 форм. ед. европия в составе; в сериях с Tb^{3+} – 0,05-0,1 форм. ед., вне зависимости от соотношения Nb/Ta в материале.

Замещение ниобия танталом не повлияло на интенсивность люминесценции активатора и эффективность захвата возбуждения излучательными уровнями $^5\text{D}_0 \text{Eu}^{3+}$ и $^5\text{D}_4 \text{Tb}^{3+}$.

Полученные материалы перспективны для использования в качестве сцинтилляторов. Они обладают высокой плотностью, останавливающей способностью и яркой люминесценцией при высокоэнергетическом возбуждении. Кроме того, в дальнейшем может быть реализована схема

передачи энергии от Tb к Eu при одновременной активации этими ионами. Это позволит значительно увеличить световыход Eu^{3+} в таких материалах.

Список публикаций по теме работы

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^{3+} -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing // J. Alloys Compd. 808 (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 $\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$ // Opt. Spectrosc. 127 (2019) 1011–1017.

A3) G.A. Gusev, K.N. Orekhova, V.A. Kravets, A.I. Isakov, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. Kinetic properties of $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ emission upon electron beam excitation // J. Lumin. 222 (2020) 117084.

A4) G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, M.V. Zamoryanskaya. The study of gadolinium tantalum niobate ($\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$) by local cathodoluminescence technique // J. Phys.: Conf. Ser. 1697 (2020) 012154.

A5) Г.А. Гусев, С.М. Маслобоева, В.А. Кравец, М.А. Яговкина. Получение и исследование ниобатов-танталатов гадолиния, активированных ионами европия // Неорг. Матер. 57 (2021) 404-411.

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. 239 (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. 130 (2022) 294-299.

Список литературы

- [1] Brunckova H. et al. XPS characterization and luminescent properties of GdNbO_4 and GdTao_4 thin films // Appl. Surf. Sci. – 2020. – Vol. 504. – P. 144358.
- [2] Dou R. et al. Rare-earth tantalates and niobates single crystals: Promising scintillators and laser materials // Crystals. – 2018. – Vol. 8. – №. 2. – P. 55.
- [3] Ding S. et al. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type GdNbO_4 phosphor // J. Solid State Chem. – 2018. – Vol. 262. – P. 87-93.
- [4] Ding S. et al. Energy-level structure and spectral analysis of Nd^{3+} in GdNbO_4 crystal // Opt. Mater. – 2017. – Vol. 64. – P. 474-478.
- [5] Liu B. et al. Luminescent properties of GdTao_4 and $\text{GdTao}_4:\text{Eu}^{3+}$ under VUV–UV excitation // Solid State Commun. – 2007. – Vol. 144. – №. 10-11. – P. 484-487.
- [6] Xue J. et al. Dual-functional of non-contact thermometry and field emission displays via efficient $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer in emitting-color tunable GdNbO_4 phosphors // Chem. Eng. J. – 2020. – Vol. 382. – P. 122861.
- [7] Nazarov M.V. et al. Luminescence properties of europium–terbium double activated calcium tungstate phosphor // Solid State Commun. – 2004. – Vol. 131. – №. 5. – P. 307-311.
- [8] Voloshyna O. et al. Nonlinear behavior of structural and luminescent properties in $\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$ mixed crystals // Opt. Mater. – 2018. – Vol. 76. – P. 382-387.
- [9] Xiao X., Yan B. Synthesis and luminescent properties of novel $\text{RENbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (RE=Y, Gd, Lu; Ln=Eu, Tb) micro-crystalline phosphors // J. Non-Cryst. Solids – 2005. – Vol. 351. – №. 46-48. – P. 3634-3639.

- [10] Hirano M., Ishikawa K. Concentration dependence of luminescence properties of $\text{GdNbO}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ synthesized through hydrothermal route // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 709. – P. 64-71.
- [11] Vishwnath V. et al. Optical properties of Eu (III) doped strontium gadolinium niobate oxide // *AIP Conf. Proc.* – AIP Publishing LLC, 2016. – Vol. 1731. – №. 1. – P. 110019.
- [12] Zamoryanskaya M. V., Konnikov S. G., Zamoryanskii A. N. A high-sensitivity system for cathodoluminescent studies with the Camebax Electron Probe Microanalyzer // *Instrum. Exp. Tech.* – 2004. – Vol. 47. – №. 4. – P. 477-483.
- [13] Voloshyna O. et al. Fast ultradense $\text{GdT}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ scintillator crystals // *Opt. Mater.* – 2017. – Vol. 66. – P. 332-337.
- [14] Hou J. et al. Pressure and temperature study on the structural stability of $\text{GdNbO}_4\text{:Eu}^{3+}$ // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – №. 27. – P. 14787-14794.
- [15] Liu B. et al. Luminescent properties of $\text{GdT}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ and $\text{GdT}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ under VUV–UV excitation // *Solid state communications.* – 2007. – Vol. 144. – №. 10-11. – P. 484-487.
- [16] Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 295. – P. 1-45.
- [17] Muñoz-Santiuste J. E. et al. Structural study of the 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 // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130. – №. 15. – P. 154501.
- [18] Liu B. et al. Enhanced luminescence through ion-doping-induced higher energy phonons in $\text{GdT}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphor // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – T. 94. – №. 6. – C. 061906.

- [19] Orekhova K., Tomala R., Zamoryanskaya M. The study of composition, structure and cathodoluminescent features of YAG:Eu³⁺ nanoceramics. Excitation capture efficiency of Eu³⁺ energy levels // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 858. – P. 157731.
- [20] Liu X. et al. Host-sensitized and tunable luminescence of GdNbO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Eu³⁺/Tb³⁺/Tm³⁺) nanocrystalline phosphors with abundant color // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55. – №. 20. – P. 10383-10396.
- [21] Lammers M. J. J., Blasse G. Energy transfer phenomena in Tb³⁺-activated gadolinium tantalate (GdTaO₄) // Mater. Res. Bull. – 1984. – Vol. 19. – №. 6. – P. 759-768.
- [22] Gu M. et al. Elaboration and characterization of transparent GdTaO₄:Tb³⁺ thick films fabricated by sol–gel process // Journal of alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 501. – №. 2. – P. 371-374.

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

Серия	Порядковый номер	Обозначение	Заданный состав
Неактивированные	1	Nb-0.9	$\text{GdNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	2	Nb-0.7	$\text{GdNb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_4$
	3	Nb-0.5	$\text{GdNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_4$
	4	Nb-0.3	$\text{GdNb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$
	5	Nb-1	GdNbO_4
	6	Nb-0	GdTaO_4
Активированные Eu^{3+}	7	Nb-1Eu-0.01	$(\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{NbO}_4$
	8	Nb-1Eu-0.02	$(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{NbO}_4$
	9	Nb-1Eu-0.06	$(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{NbO}_4$
	10	Nb-1Eu-0.1	$(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{NbO}_4$
	11	Nb-1Eu-0.2	$(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{NbO}_4$
	12	Nb-1Eu-0.4	$(\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{NbO}_4$
	13	Nb-0.9Eu-0.01	$(\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	14	Nb-0.9Eu-0.02	$(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	15	Nb-0.9Eu-0.06	$(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	16	Nb-0.9Eu-0.1	$(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	17	Nb-0.9Eu-0.2	$(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	18	Nb-0.9Eu-0.4	$(\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	19	Nb-0.3Eu-0.01	$(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.01})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$
	20	Nb-0.3Eu-0.02	$(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$
	21	Nb-0.3Eu-0.06	$(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$

	22	Nb-0.3Eu-0.1	$(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$
	23	Nb-0.3Eu-0.2	$(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$
	24	Nb-0.3Eu-0.4	$(\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{Nb}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_4$
	25	Nb-0Eu-0.01	$(\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{TaO}_4$
	26	Nb-0Eu-0.02	$(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{TaO}_4$
	27	Nb-0Eu-0.06	$(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{TaO}_4$
	28	Nb-0Eu-0.1	$(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{TaO}_4$
	29	Nb-0Eu-0.2	$(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{TaO}_4$
	30	Nb-0Eu-0.4	$(\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4})\text{TaO}_4$
Активированные Tb^{3+}	31	Nb-0.9Tb-0.05	$(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	32	Nb-0.9Tb-0.1	$(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	33	Nb-0.9Tb-0.15	$(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	34	Nb-0.9Tb-0.2	$(\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$
	35	Nb-1Tb-0.05	$(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{NbO}_4$
	36	Nb-1Tb-0.1	$(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})\text{NbO}_4$
	37	Nb-1Tb-0.15	$(\text{Gd}_{0.85}\text{Tb}_{0.15})\text{NbO}_4$
	38	Nb-1Tb-0.2	$(\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})\text{NbO}_4$