НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 8, с. 882–892

УДК 539.23:541.451+546.221:54-165:546.66:535.37

ПЛЕНКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$, ПОЛУЧЕННЫЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЕМ ОКСИДОВ В ПАРАХ NH_4SCN, И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. С. В. Белая[1, *], В. В. Баковец[1], М. И. Рахманова[1], Е. А. Максимовский[1], И. В. Юшина[1], В. Р. Шаяпов[1], И. В. Корольков[1, 2]

[1]Институт неорганической химии СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: sveta@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.11.2019 г.
После доработки 25.02.2020 г.
Принята к публикации 05.03.2020 г.

Пленки состава $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_3$ (x = 0.04–0.22) на подложках Si и SiO_2 толщиной 115–150 нм получены методом MO CVD с использованием $Ln(dpm)_3$ в качестве прекурсоров. После отжига на воздухе при 800°C для удаления углеродсодержащих примесей пленки сульфидировали в парах NH_4SCN при температурах 700–1000°C в атмосфере Ar до образования оксосульфидов состава $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$. Поверхность пленок состоит из зерен размером 60–200 нм. Измеренная величина показателя преломления пленок равна 2.2–2.4, оцененная оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) – 4.7–5.0 эВ. Оптическое пропускание пленок достигает 78–84% в видимой области спектра 400–750 нм. Максимальная интенсивность ФЛ пленок оксосульфидов, полученных в одинаковых условиях, наблюдается при x = 0.05. Синяя составляющая ФЛ уменьшается с ростом содержания тербия, и свечение сдвигается в зеленую область.

Ключевые слова: тонкие пленки, сульфидирование оксидов, оксосульфид гадолиния, оксосульфид тербия, твердые растворы, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X20080035

ВВЕДЕНИЕ

Оксосульфиды лантаноидов (Ln_2O_2S) и иттрия и твердые растворы на их основе являются перспективными материалами [1–8]. Оксосульфид $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, в частности, – эффективный (12–25%) даун- и ап-конверсионный люминофор зеленого свечения, обладающий, в том числе, рентгенолюминесцентными, термолюминесцентными, электролюминес-центными и катодолюминесцентными свойствами [3, 8–18].

С развитием планарных технологий связана разработка методов получения тонких пленок оксосульфидов. Известно небольшое число способов получения таких пленок: электронно-лучевое испарение [19], пиролиз экстрактов РЗЭ совместно с раствором серы [20], а также метод MO CVD с использованием комплексов РЗЭ с органическими лигандами в атмосфере сероводорода [21].

Как известно, получать оксосульфиды можно, воздействуя на оксиды газообразными CS_2, H_2S, S, а также продуктами термического разложения паров NH_4SCN – CS_2 и H_2S, которое происходит непосредственно в реакционной камере [1, 22]. Использование последнего способа технологически менее токсичном.

Целью настоящей работы является синтез пленок $Gd_2O_2S:Tb$ путем сульфидирования пленок $Gd_2O_3:Tb$, полученных методом MO CVD из паров комплексных соединений $Gd(dpm)_3$ и $Tb(dpm)_3$, серосодержащими продуктами термического разложения паров NH_4SCN, и исследование оптических свойств полученных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ получали термическим разложением паров трис-дипивалоилметанатов

(трис-2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионатов) Gd(III) и Tb(III), $Ln(dpm)_3$, в токе Ar [23, 24]. Осаждение пленок осуществляли на подложки из кварцевого стекла (SiO_2) и Si(100) при температурах 530 и 570°C соответственно. Для гомогенизации смеси исходных комплексов была выбрана температура испарителя выше температур их плавления – 200°C ($t_{пл}(Tb(dpm)_3)$ = 177–180°C, $t_{пл}(Gd(dpm)_3)$ = 182–184°C) [25]. Пленки оксидов отжигали на воздухе 2 ч при температуре 800°C для удаления углеродсодержащих примесей [26]. Далее сульфидирование проводили в парах NH_4SCN в токе Ar (v = 6.7 л/ч) по методике [23]. Пленки на SiO_2 сульфидировали в несколько подходов при 700–1000°C до получения оксосульфида. Пленки на Si сульфидировали 1 ч при 1000°C.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, внешний эталон – Si, $t_{комн}$). Фазовый состав пленок определяли, используя базу данных [27]. Область когерентного рассеяния (**ОКР**) рассчитывали по формуле Шеррера [28].

Элементный состав пленок оксосульфидов исследован методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3400N с приставкой Oxford Instruments INCA Wave 500. В качестве стандартов служили образцы Gd_2S_3 и Tb_2S_3.

Микрофотографии поверхности пленок на подложках Si и SiO_2 получены на сканирующих электронных микроскопах JEOL 6700F и Hitachi S-3400N соответственно.

Толщина и показатель преломления пленок измерены методом монохроматической эллипсометрии с использованием лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М (λ = 632.8 нм).

Спектры пропускания снимали на сканирующем спектрофотометре UV-3101PC фирмы Shimadzu. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g определяли из спектров пропускания, используя уравнение $(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, где h – постоянная Планка, ν – частота колебаний, α – коэффициент поглощения, n – величина, определяемая структурой запрещенной зоны полупроводника (в нашем случае n = 1/2 – для прямого разрешенного перехода), A – коэффициент пропорциональности. Используя указанное уравнение, строили график в координатах $(h\nu\alpha)^2$–$h\nu$; E_g определяли по экстраполяции линейной части спада этой функциональной зависимости на ось абсцисс [29].

Спектры фотолюминесценции (**ФЛ**) ($\lambda_{возб}$ = = 290 нм) и возбуждения люминесценции (**ВЛ**) ($\lambda_{эм}$ = 545 нм, щель 2 × 2 нм^2, 1450 В) записаны на люминесцентном спектрофотометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрацию Tb в пленках на Si изменяли в пределах 4–22 мол. %, на SiO_2 – 7–18 мол. %. На рис. 1а представлены дифрактограммы отожженных на воздухе пленок. Все пики проиндексированы в соответствии со структурой C-Ln_2O_3 (пр. гр. $Ia\bar{3}$) [27]. Параметр a кубической ячейки смещен в область, предполагающую наличие в структуре ионов Tb^{4+} [26], и уменьшается в линейной зависимости с возрастанием концентрации Tb (рис. 1б), что, согласно эмпирическому правилу Вегарда, свидетельствует о формировании твердых растворов замещения $\left(Gd_{1-x}Tb_x^{3+,4+}\right)_2O_y$ ($y > 3$) [30]. Процесс сульфидирования привел к образованию твердых растворов оксосульфидов состава $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ (x = 0.4–0.22) (пр. гр. $P\bar{3}m1$) (рис. 2) [27, 31]. Водород, выделяющийся при 700–1000°C при разложении H_2S, входящего в состав паров NH_4SCN [22], восстанавливает окисленный Tb^{4+} до Tb^{3+} [32]. В области 2θ = 28°–35° наблюдаются слабые добавочные рефлексы предположительно от образовавшегося между пленкой и подложкой Ln_2SiO_4S [33, 34].

Поверхность отожженных оксидных пленок на SiO_2 и Si состоит из зерен размером 60–100 и 60–220 нм соответственно. После сульфидирования морфология поверхности пленок сохранилась (рис. 3). Для пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ на Si размер кристаллитов (ОКР) – 24–25 нм – не зависит от концентрации Tb, как и ожидалось для образцов, сульфидированных при одинаковой температуре [32]. Величина ОКР для пленок на SiO_2, сульфидирование которых проходило при разных температурах, имеет некоторый разброс – 22–28 нм.

Толщина пленок равнялась 135–150 и 115–150 нм на Si и SiO_2 соответственно и возрастала с увеличением концентрации Tb^{3+}, что согласуется с известным явлением ускорения зародышеобразования в присутствии примесей, к которым в данном случае относятся ионы Tb^{3+} [35]. Измеренная величина показателя преломления 2.2–2.4 близка к известным: 2.1–2.3 для Gd_2O_2S [36] и 2.1–2.2 для Gd_2O_2S:Tb [37]. Закономерных изме-

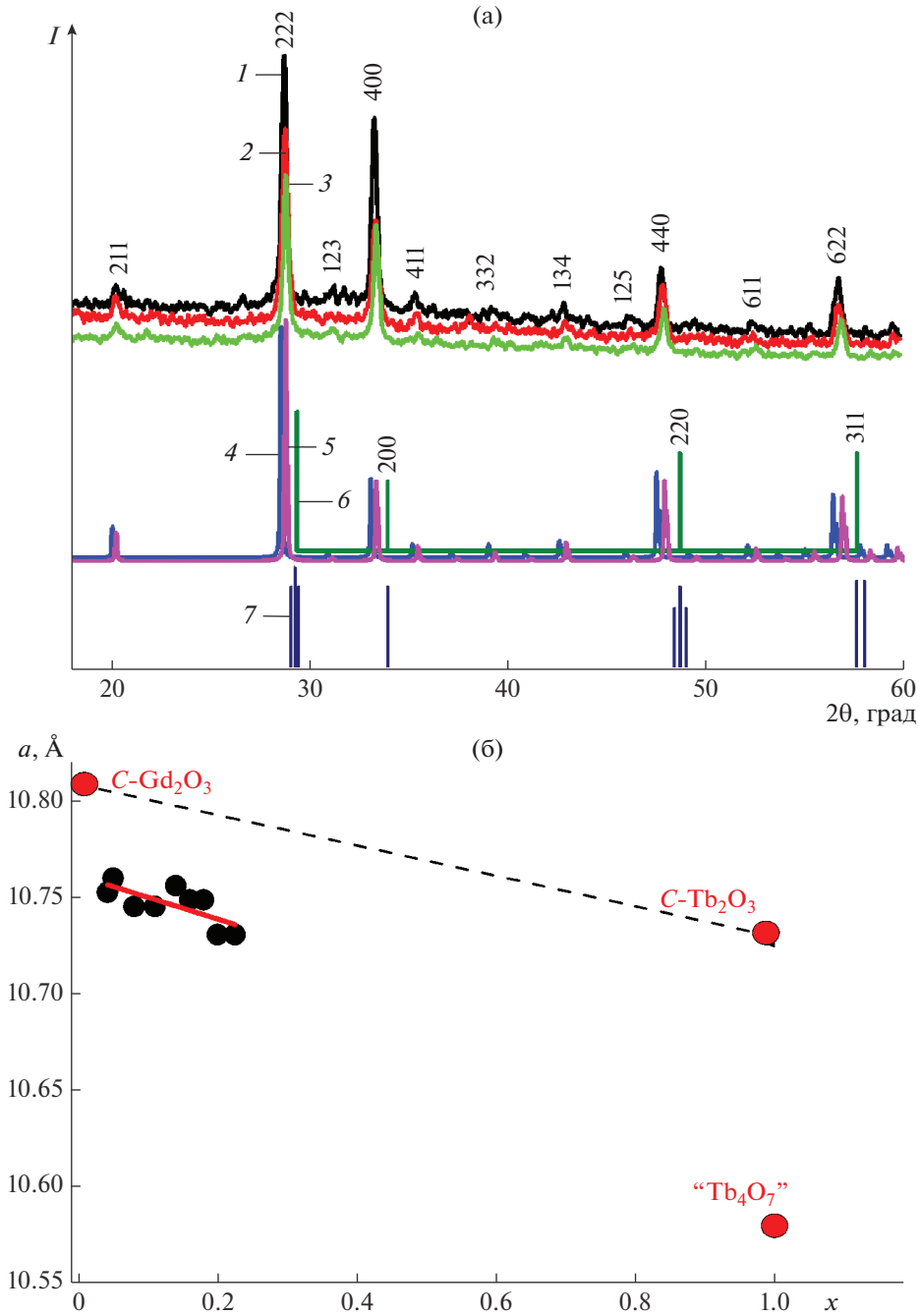

Рис. 1. Дифрактограммы пленок $\left(Gd_{1-x}Tb_x^{3+,4+}\right)_2O_y$ на Si с $x = 0.05$ (*1*), 0.11 (*2*), 0.22 (*3*) и *C*-Gd_2O_3 (JCPDS 86-2477) (*4*), *C*-Tb_2O_3 (23-1418) (*5*), "Tb_4O_7" (13-387) (*6*), $Tb_{11}O_{20}$ (65-4511) (*7*) [27] (а); зависимость параметра *a* пленок от *x* ("Tb_4O_7" обозначает удвоенный параметр псевдокубической ячейки $Tb^{3+,4+}O_{1.7-1.8}$ (13-387) [26, 27]) (б).

нений с ростом концентрации Tb^{3+} не замечено. Оптическое пропускание пленок изменяется от 78 до 84% в видимой области спектра 400–750 нм, уменьшаясь с ростом толщины пленок (рис. 4а). Это почти в два раза выше, чем у слоев керамики Gd_2O_2S и Gd_2O_2S:Tb [36, 38]. Величина E_g изменяется в диапазоне 4.7–5.0 эВ (рис. 4б), что совпадает с известными значениями для Ln_2O_2S – 4.4–4.8 эВ [8, 39–41].

Спектры ВЛ пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ получены при $\lambda_{эм} = 545$ нм, соответствующей наиболее интенсивной эмиссии перехода $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ иона Tb^{3+}.

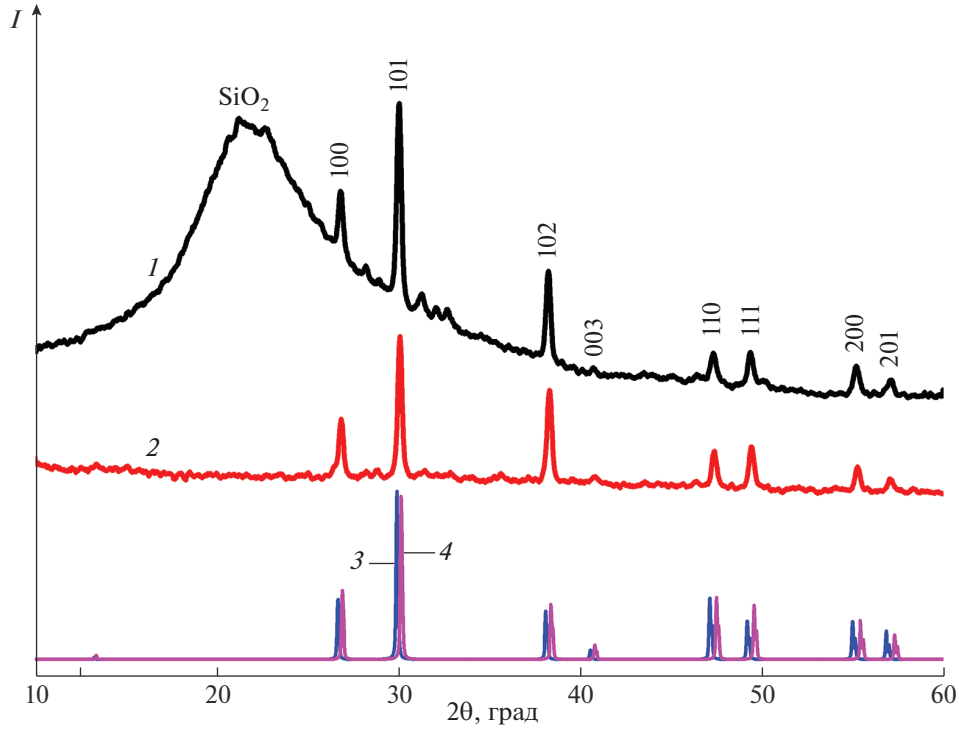

Рис. 2. Дифрактограммы пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ с $x = 0.11$ на SiO_2 (*1*) и Si (*2*) и Gd_2O_2S (JCPDS 26-1422) (*3*), Tb_2O_2S (26-1495) [27] (*4*).

Полоса в области ~289 нм отвечает $4f^8 \rightarrow 4f^75d$-переходам Tb^{3+}, полосы при 260–280 и 312 нм (рис. 5) обусловлены электронными переходами ионов Gd^{3+} из основного $^8S_{7/2}$ в возбужденные состояния ^6I_J и $^6P_{7/2}$ [3, 15, 30, 39, 42–45]. Набор полос в спектре ВЛ пленки чистой матрицы имеет максимум при 262 нм. Присутствие электронных переходов Gd^{3+} и Tb^{3+} в спектрах ВЛ подразумевает безызлучательный перенос энергии между ионами Gd^{3+} и Tb^{3+} [44]. Относительная интенсивность полос 250–280 нм (переходы в матрице) уменьшается с увеличением x [31]. В областях 336–388 и 488–492 нм заметны слабые полосы с наиболее интенсивными пиками 354, 379 и 489 нм (рис. 5, вставка). Линии в области 340–500 нм, отвечающие внутриконфигурационным $4f^8$-переходам $^7F_6 \rightarrow {}^5L_J$, ^5D_J ионов Tb^{3+} [3, 7, 39], можно видеть в спектре ВЛ пленки Tb_2O_2S, но они отсутствуют в спектре пленки Gd_2O_2S (рис. 5).

На рис. 6а представлен спектр ФЛ пленки $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ ($x = 0.05$) – типичный для всех полученных пленок спектр эмиссии иона Tb^{3+}. Интенсивность эмиссии убывает при $\lambda_{возб} = 275$ нм и далее при $\lambda_{возб} = 250$ нм в соответствии со спектрами ВЛ (рис. 5 и вставка на рис. 6а). Спектры ФЛ представлены интенсивными полосами *f–f*-пе-

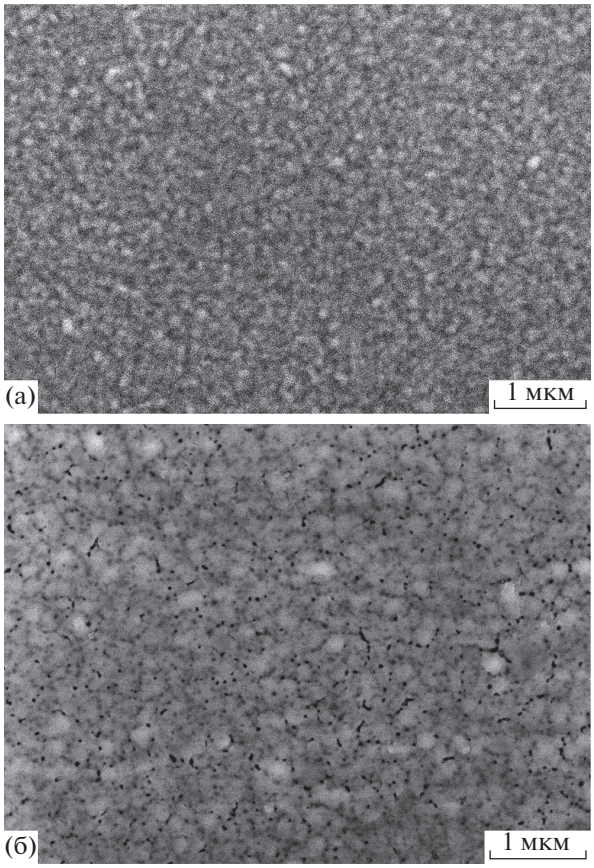

Рис. 3. Поверхность пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ на SiO_2 (а) и Si (б).

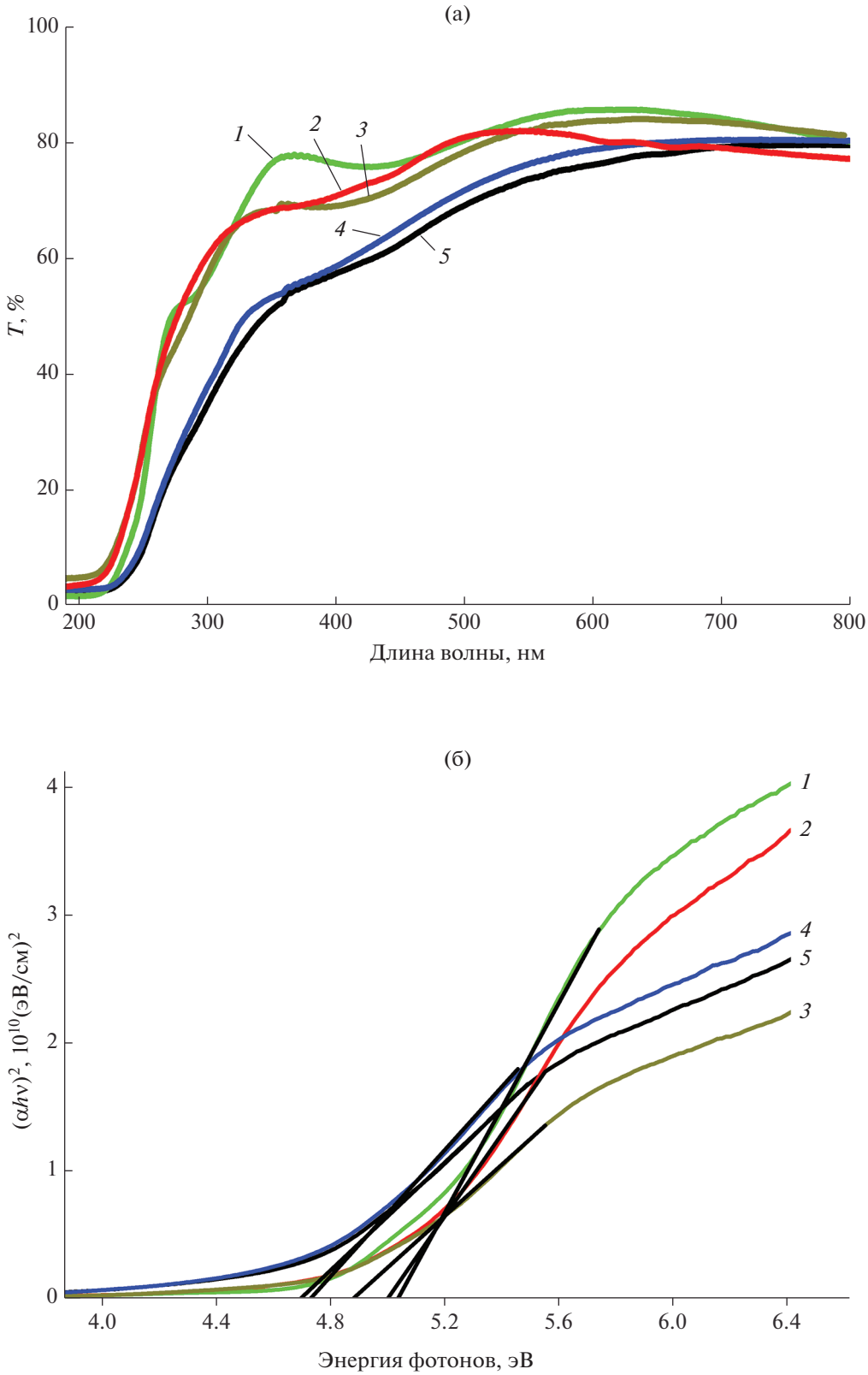

Рис. 4. Спектры пропускания пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ на SiO_2 с $x = 0.18$ (*1*), 0.07 (*2*), 0.12 (*3*), 0.13 (*4*), 0.15 (*5*) толщиной 130, 113, 131, 136, 148 нм соответственно (а) и зависимости $(\alpha h\nu)^{1/n}$ от энергии фотонов $h\nu$ для этих пленок (б).

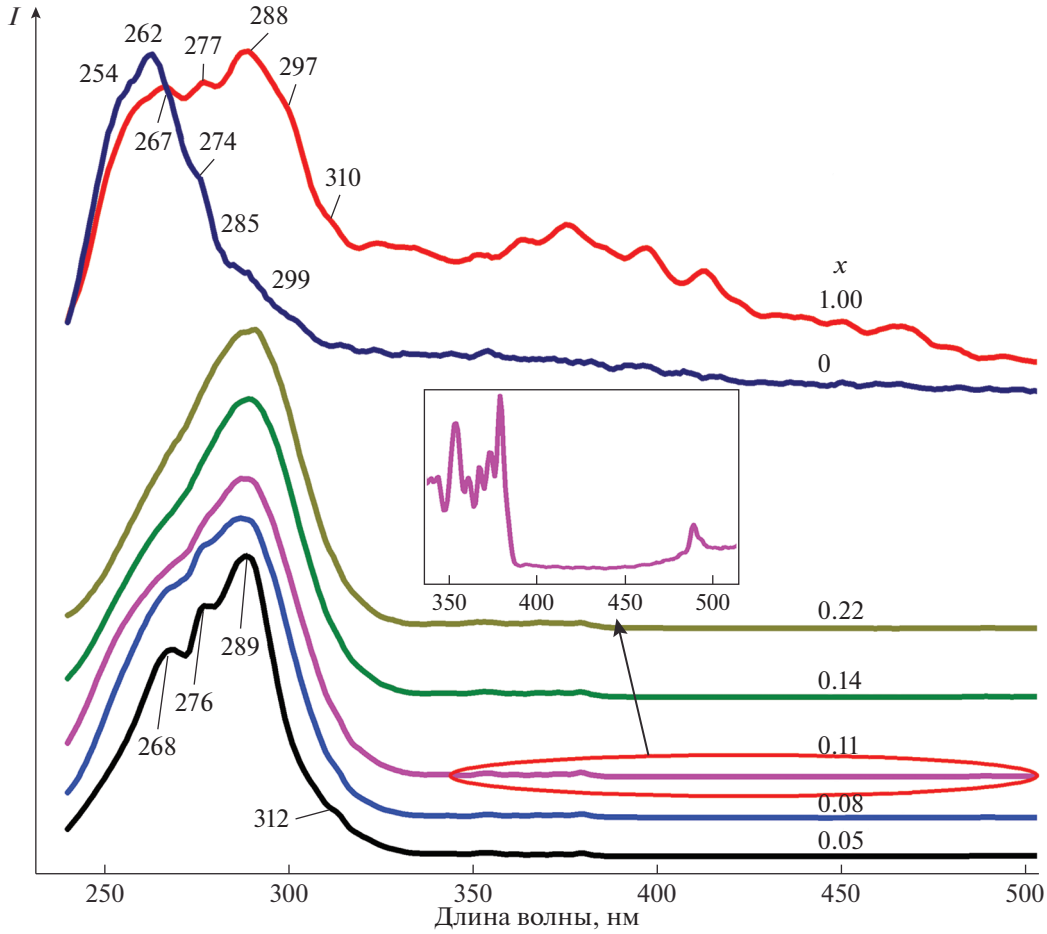

Рис. 5. Спектры ВЛ пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ на Si (спектры нормированы на полосу 289 нм и смещены по оси ординат).

реходов внутри электронной конфигурации Tb^{3+} $(4f)^8$, а именно: $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ в голубой области (дублет при 490 и 494 нм), $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в зеленой области (дублет с максимальной интенсивностью при 544 и 549 нм), а также $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (с максимумами при 583, 587, 591 нм) и $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (621 и 626 нм). Переходы $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ проявляются линиями низкой интенсивности, которая постепенно становится пренебрежимо малой относительно интенсивности переходов $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ с ростом x (вставка на рис. 6б), что типично для веществ с высокой концентрацией ионов Tb^{3+}, когда заселенность $^5D_4$-состояний пополняется за счет $^5D_3$-состояний в процессе кросс-релаксации [30, 39, 42, 44, 46–48]. Соответственно, при $x > 0.14$ спектр практически представлен зеленой, голубой и красной эмиссией (в порядке убывания по интегральной интенсивности).

В случае пленок на Si с размерами ОКР около 25 нм максимум интенсивности эмиссии $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ приходится на $x = 0.05$ (рис. 7а), что согласуется с данными [39], тогда как известны и другие значения концентрации тушения фотоэмиссии для Gd_2O_2S:Tb [30, 48–50], на что, по-видимому, оказывает влияние способ синтеза данного материала. Для пленок на SiO_2 существует заметный разброс значений интенсивности ФЛ при одной и той же концентрации Tb^{3+}, и она может быть значительной даже при больших x. В пленках, близких по составу, интенсивность ФЛ растет с увеличением размера ОКР (рис. 7б), т.е. на эффективность свечения в значительной мере оказывает влияние степень кристалличности пленок [35]. Это означает, что интенсивность свечения можно регулировать, изменяя как x, так и температуру сульфидирования.

Сумма полных ширин полос ФЛ при 544 и 549 нм на их полувысоте (**ПШПВ**) составляет

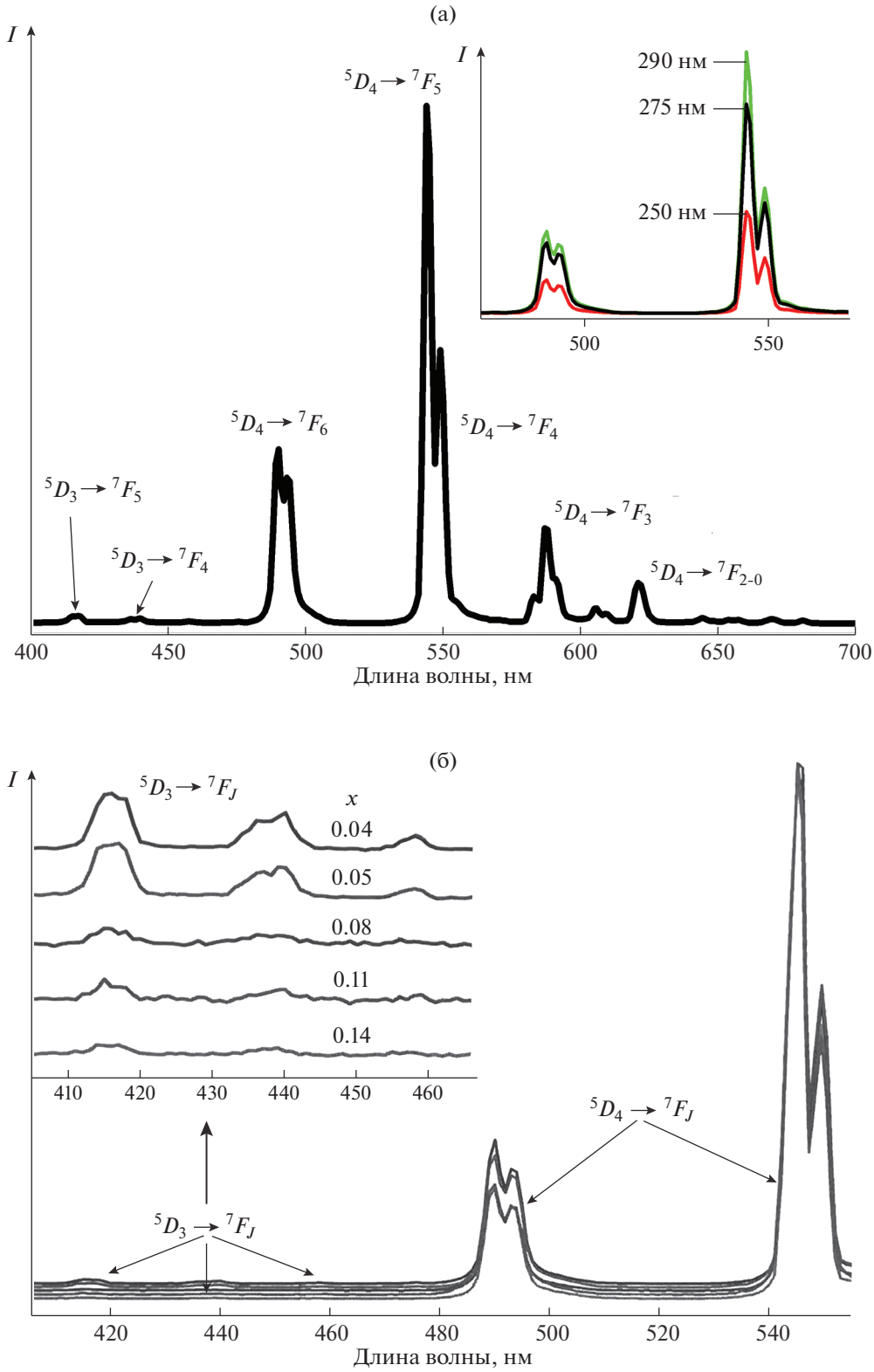

Рис. 6. Спектр ФЛ пленки $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ на Si ($\lambda_{возб}$ = 290 нм), на вставке – при $\lambda_{возб}$ = 250, 275 и 290 нм (а); спектры ФЛ пленок, нормированные к полосе перехода $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (б).

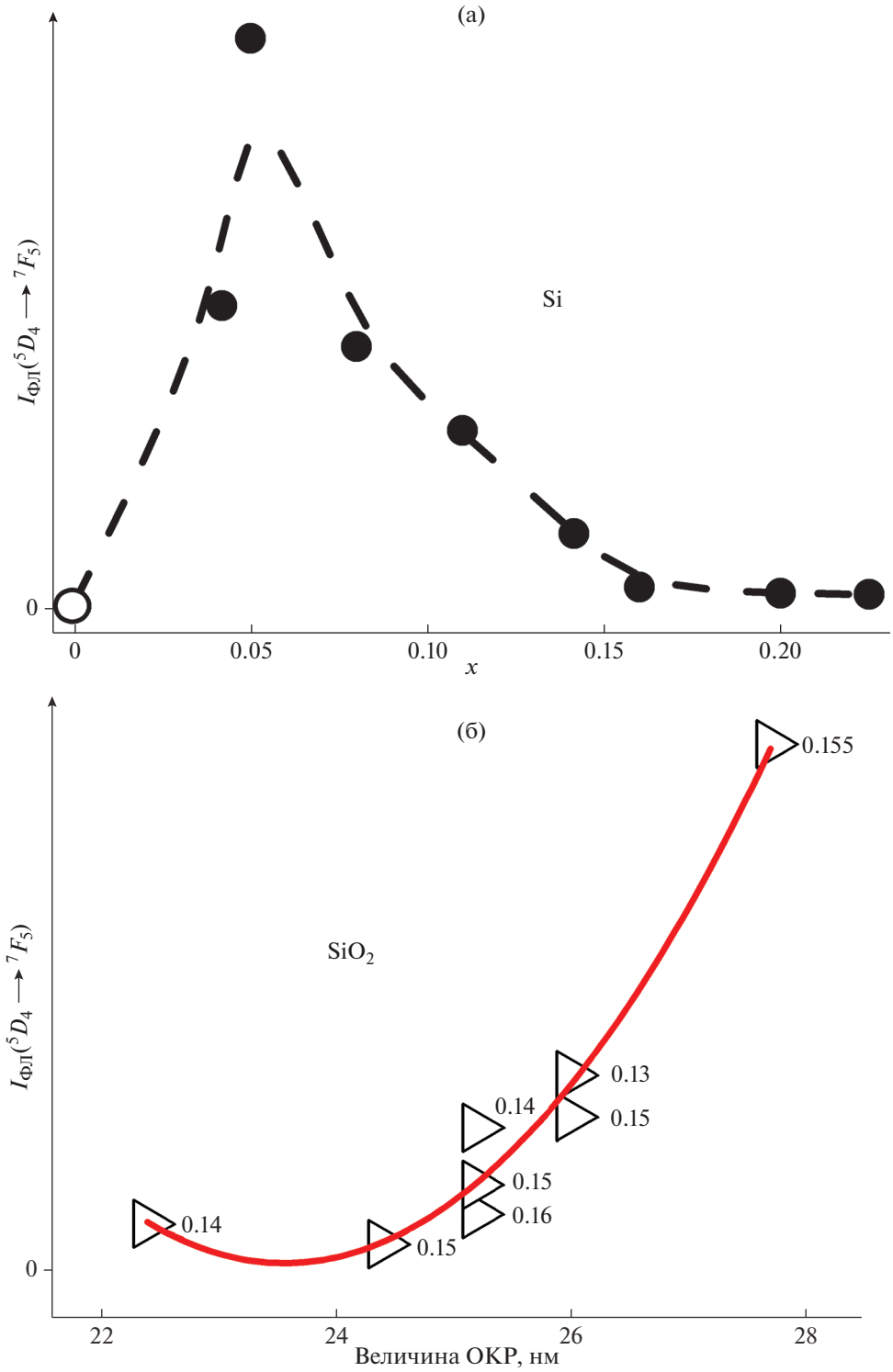

Рис. 7. Зависимости интенсивности перехода $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ от x пленок на Si (а) и от ОКР пленок на SiO_2 с $x = 0.13–0.15$ (б).

6–7.4 и 6–9 нм для пленок на SiO_2 и Si соответственно. Для пленок оксосульфидов на Si, полученных при одинаковой температуре, она растет с увеличением x, что согласуется со снижением степени кристалличности (уменьшением ОКР) [7] (рис. 8).

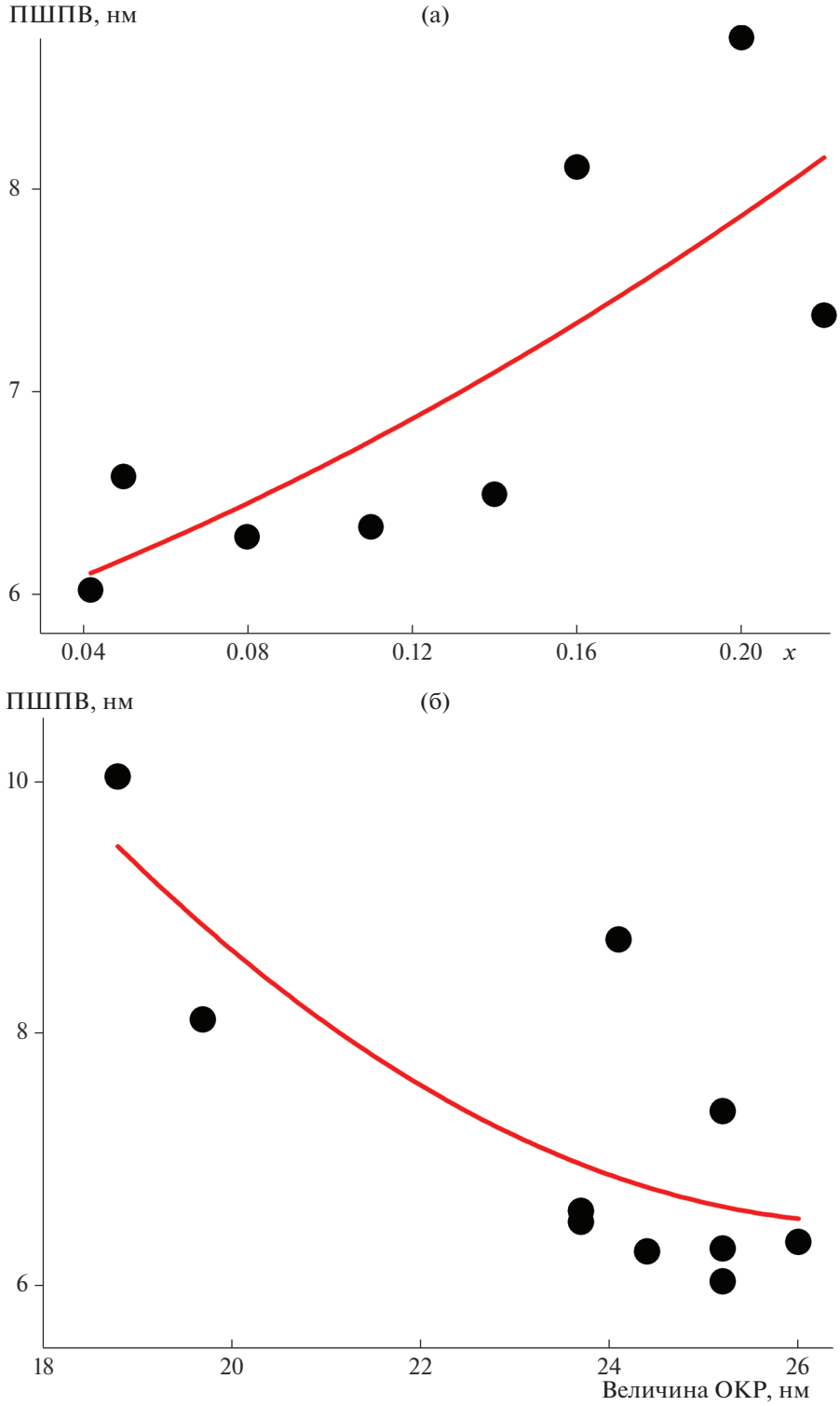

Рис. 8. Зависимости суммы ПШПВ полос ФЛ на 544 и 549 нм в спектрах пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ на Si от x (а) и величины ОКР (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурированные тонкие пленки твердых растворов замещения состава $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ ($x = 0.04–0.22$) получены путем сульфидирования пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_y$ в парах NH_4SCN. Подобраны оптимальные температура и длительность процес-

са: 1000°C, 1 ч. Коэффициент преломления пленок и оптическая ширина запрещенной зоны E_g близки к известным данным для керамических и порошковых материалов этого состава, а оптическое пропускание в области 400–750 нм может достигать 85%, что в два с лишним раза выше, чем у слоев керамики толщиной 1500 нм, минимально допустимой современной технологией.

Пленки, полученные при одной температуре, имеют одинаковый размер кристаллитов и максимальную интенсивность ФЛ при $x = 0.05$. Для пленок, полученных при разных температурах, размер кристаллитов различается, и именно он ощутимо влияет на интенсивность ФЛ при одинаковой концентрации активатора.

Вклад синей составляющей в цветность полученных пленочных люминофоров уменьшается с ростом концентрации Tb^{3+} и практически сходит на нет при $x = 0.14$. Таким образом, чтобы достичь высокоэффективного зеленого свечения, необходимо добиться высокой степени кристалличности пленки с данной концентрацией активатора. В свою очередь, для максимального смещения цветности в “холодную” область также следует максимально повысить кристалличность пленки с очень низкой концентрацией Tb^{3+}.

Рассмотренная методика получения тонких пленок $(Gd_{1-x}Tb_x)_2O_2S$ совместима с современными планарными технологиями.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А.* Оксосульфиды редкоземельных элементов // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 3. С. 60–64.
2. *Cavouras D., Kandarakis I., Bakas A. et al.* An Experimental Method to Determine the Effective Luminescence Efficiency of Scintillator-Photodetector Combinations Used in X-Ray Medical Imaging Systems // Br. J. Radiol. 1998. V. 71. № 847. P. 766–772.
3. *Popovici E.J., Muresan L., Hristea-Simoc A. et al.* Synthesis and Characterisation of Rare Earth Oxysulphide Phosphors. I. Studies on the Preparation of Gd_2O_2S:Tb Phosphor by Flux Method // Opt. Mater. 2004. V. 27. P. 559–565.
4. *Lei B., Liu Y., Zhang J. et al.* Persistent Luminescence in Rare Earth Ion-doped Gadolinium Oxysulfide Phosphors // J. Alloys Compd. 2010. V. 495. P. 247–253.
5. *Kumar G.A., Pokhrel M., Sardar D.K.* Absolute Quantum Yield Measurements in Yb/Ho Doped M_2O_2S (M = Y, Gd, La) Upconversion Phosphor // Mater. Lett. 2013. V. 98. P. 63–66.
6. *Yoon K., Kwak J.W., Lee D.H. et al.* Development of a 3-Dimensional Dosimetry System for Leksell Gamma Knife Perfexion // J. Korean Phys. Soc. 2015. V. 67. № 1. P. 33–37.
7. *Wang, X., Wang, X., Wang, Z. et al.* Photo/Cathodoluminescence and Stability of Gd_2O_2S:Tb,Pr Green Phosphor Hexagons Calcined from Layered Hydroxide Sulfate // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 12. P. 5477–5486.
8. *Бородуленко Г.П., Быковский Ю.А., Кириллович А.А. и др.* Оптические свойства монокристаллов оксисульфида лантана // ФТТ. 1987. Т. 29. № 23. С. 888–890.
9. *Klaassen D.B.M., Mulder H., Ronda C.R.* Excitation Mechanism of Cathodoluminescence of Solid Solutions of Oxysulfides // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 9. P. 2754–2756.
10. *Chatterjee S., Shanker V., Ghosh P.K.* Trapping Parameters and Kinetics in Gd_2O_2S:Tb Phosphor // Solid State Commun. 1991. V. 80. № 10. P. 877–880.
11. *Shanker V., Chatterjee S., Ghosh P.K.* Electroluminescence in Tb^{3+} Doped Gd_2O_2S Phosphor // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 11. P. 5416–5419.
12. *Issler S.L., Torardi C.C.* Solid State Chemistry and Luminescence of X-ray Phosphors // J. Alloys Compd. 1995. V. 229. № 1. P. 54–65.
13. *Kandarakis I., Cavouras D.* Experimental and Theoretical Assessment of the Performance of Gd_2O_2S:Tb and La_2O_2S:Tb Phosphors and Gd_2O_2S:Tb–La_2O_2S:Tb Mixtures for X-ray Imaging // Eur. Radiol. 2001. V. 11. № 6. P. 1083–1091.
14. *Tao S., Gu Z.H., Nathan A.* Fabrication of Gd_2O_2S:Tb Based Phosphor Films Coupled with Photodetectors for X-ray Imaging Applications // J. Vac. Sci. Technol., A. 2002. V. 20. № 3. P. 1091–1094.
15. *Chatterjee S., Shanker V., Chander H.* Thermoluminescence of Tb Doped Gd_2O_2S Phosphor // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. P. 719–724.
16. *Park J.K., Choi S.R., Noh S.C. et al.* Fabrication and Evaluation of a Gd_2O_2S:Tb Phosphor Screen Film for Development of CMOS-based X-ray Imaging Detector // J. Korean Phys. Soc. 2014. V. 65. № 3. P. 351–354.
17. *Wang F., Yang B., Chen X. et al.* Color-Tunable and Upconversion Luminescence of Gd_2O_2S:Er, Tb Phosphor // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 169. P. 113–119.
18. *Michail C., Valais I., Fountos G. et al.* Luminescence Efficiency of Calcium Tungstate ($CaWO_4$) under X-ray Radiation: Comparison with Gd_2O_2S:Tb // Measurement. 2018. V. 120. P. 213–220.
19. *Shanker V., Ohmi K., Tanaka S., Kobayashi H.* Gd_2O_2S:Tb Phosphor Thin Films Grown by Electron Beam Evaporation and Their Photoluminescent and Electroluminescent Characteristics // IEICE Trans. Electron. 1998. V. E81C. № 11. P. 1721–1724.
20. *Steblevskaya N.I., Medkov M.A., Belobeletskaya M.V.* Luminophores and Protective Coatings Based on Oxides and Oxysulfides of Rare-Earth Elements Prepared by Extraction Pyrolysis // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 4. P. 449–453.
21. *Amano R., Shiokawa Y.* Preparation of Lanthanide Sulfide Films by Chemical Vapor Deposition Using β-Diketone Chelates // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1991. V. 155. № 3. P. 201–210.

22. *Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Korolkov I.V.* Kinetics of Phase Formation in the Ln–O–S (Ln = La, Gd, Y) Systems during Oxide Sulfidation in Ammonium Thiocyanate Vapor // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 4. P. 1320–1329.

23. *Баковец В.В., Левашова Т.М., Филатова И.Ю. и др.* Получение наноструктурированных пленок оксосульфида иттрия газофазным методом // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 1. С. 73–75.

24. *Баковец В.В., Белая С.В., Лобзарева М.Н., Максимовский Е.А.* Кинетика осаждения пленок оксида тербия из паров Tb(*dpm*)$_3$ // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 6. С. 625–630.

25. *Sievers R.E., Eisentraut K.J., Springer C.S.* Volatile Rare Earth Chelates of β-Diketones // Lantanide/Actinide Chemistry Advances in Chemistry. Ser. 71. American Chemical Society. Washington, 1967. P. 141–154.

26. *Белая С.В., Баковец В.В., Боронин А.И. др.* Пленки оксидов тербия, полученные химическим осаждением из паров трис-дипивалоилметаната тербия // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 4. С. 410–417.

27. Powder Diffraction File, Inorganic Phase in: *Kabekkodu S.* (Ed.), International Center for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2010.

28. *Baer S., Scheife H., Petermann K., Huber G.* Sesquioxides as Host Materials for Rare-Earth-Doped Bulk Lasers and Active Waveguides // Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization and Applications / Eds Fanciulli M., Scarel G. Topics Applied. Physics. V. 106. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. P. 401–422.

29. *Башкиров С.А., Гременок В.Ф., Иванов В.А.* Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом горячей стенки // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 6. С. 765–769.

30. *Da Silva A.A., Cebim M.A., Davolos M.R.* Excitation Mechanisms and Effects of Dopant Concentration in $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ Phosphor // J. Lumin. 2008. V. 128. № 7. P. 1165–1168.

31. *Михитарьян Б.В.* Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов Gd_2O_2S–Tb_2O_2S и Y_2O_2S–Tb_2O_2S: Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук (по ВАК РФ 01.04.07). 2007. Ставрополь. 23 с.

32. *Flores-Gonzalez M.A., Ledoux G., Roux S. et al.* Preparing Nanometer Scaled Tb-doped Y_2O_3 Luminescent Powders by the Polyol Method // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 4. P. 989–997.

33. *Sharma R.N., Rastogi A.C.* Compositional and Electronic Properties of Chemical Vapor Deposited Y_2O_3 Thin Film Si(100) Interfaces // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 11. P. 6691–6702.

34. *Киряков А.С., Пирязев Д.А., Тарасенко М.С., Наумов Н.Г.* Кристаллическая структура новых халькогенидсодержащих ортосиликатов иттрия Y_2SiO_4Q (Q = S, Se) // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 657–662.

35. *Pomelova T.A., Bakovets V.V., Korol'kov I.V. et al.* On the Abnormal Efficiency of the Luminescence of Submicron-Sized Phosphor $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // Phys. Solid State. 2014. V. 56. № 12. P. 2496–2506.

36. *Anan'eva G.V., Gorokhova E.I., Demidenko V.A. et al.* Optical Properties of Gd_2O_2S-Based Ceramic // J. Opt. Technol. 2005. V. 72. № 1. P. 58–61.

37. *Гурвич А.М.* Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны. М.: Атомиздат, 1976. С. 63.

38. *Горохова Е.И., Ананьева Г.В., Демиденко В.А. и др.* Сцинтилляционные оптические керамики на основе Gd_2O_2S, легированного Pr, Tb, Eu // Опт. журн. 2012. Т. 79. № 1. С. 58–64.

39. *Hernández-Adame L., Méndez-Blas A., Ruiz-García J. et al.* Synthesis, Characterization, and Photoluminescence Properties of Gd:Tb Oxysulfide Colloidal Particles // Chem. Eng. J. 2014. V. 258. P. 136–145.

40. *Saraee K.R.E., Zadeh M.D., Mostajaboddavati M., Kharieky A.A.* Changes of Tb Emission by Non-Radiative Energy Transfer from Dy in Gd_2O_2S:Tb Phosphor // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 10. P. 4806–4812.

41. *Luo X., Cao W.* Ethanol-Assistant Solution Combustion Method to Prepare La_2O_2S:Yb, Pr Nanometer Phosphor // J. Alloys Compd. 2008. V. 460. № 1–2. P. 529–534.

42. *Gorokhova E.I., Demidenko V.A., Khristich O.A. et al.* Luminescence Properties of Ceramics Based on Terbium-Doped Gadolinium Oxysulfide // J. Opt. Technol. 2003. V. 70. № 10. P. 693–698.

43. *Wang F., Liu D., Yang B., Dai Y.* Characteristics and Synthesis Mechanism of Gd_2O_2S:Tb Phosphors Prepared by Vacuum Firing Method // Vacuum. 2013. V. 87. P. 55–59.

44. *Hernandez-Adame L., Palestino G., Meza O. et al.* Effect of Tb^{3+} Concentration in the Visible Emission of Terbium-Doped Gadolinium Oxysulfide Microspheres // Solid State Sci. 2018. V. 84. P. 8–14.

45. *Ding Y.-J., Han P.-D., Wang L.-X., Zhang Q.-T.* Preparation, Morphology and Luminescence Properties of Gd_2O_2S:Tb with Different Gd_2O_3 Raw Materials // Rare Metals. Published online 18 August 2015.

46. *Wakefield G., Keron H.A., Dobson P.J., Hutchison J.L.* Structural and Optical Properties of Terbium Oxide Nanoparticles // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. № 4. P. 503–508.

47. *Xu Z., Yang J., Hou Z. et al.* Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of $Y_2O_3:Tb^{3+}$ and $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ Microrods // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 9. P. 1850–1857.

48. *Hölsä J., Leskelä M., Niinistö L.* Concentration Quenching of Tb^{3+} Luminescence in LaOBr and Gd_2O_2S Phosphors // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. № 11. P. 1403–1409.

49. *Xu G.X., Qin H., Huang T. et al.* Synthesis and Photoluminescence of $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ Nanoaggregates via One-Pot Solvothermal Method // Optoelecton. Adv. Mater. – Rapid Commun. 2017. V. 11. № 11–12. P. 703–708.

50. *Sang X., Xu G., Lian J. et al.* A Template-Free Solvothermal Synthesis and Photoluminescence Properties of Multicolor $Gd_2O_2S:xTb^{3+}, yEu^{3+}$ Hollow Spheres // Solid State Sci. 2018. V. 80. P. 15–21.