

УДК 546.05;535.37

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ и $YNb_xTa_{1-x}O_4$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-МЕТОДОМ

© 2020 г. М. Н. Палатников<sup>1, \*</sup>, М. В. Смирнов<sup>1</sup>, С. М. Маслобоева<sup>1</sup>, О. Б. Щербина<sup>1</sup>, Н. В. Сидоров<sup>1</sup>, Н. И. Стеблевская<sup>2</sup>, М. В. Белобелецкая<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 14.06.2019 г.

После доработки 24.09.2019 г.

Принята к публикации 08.10.2019 г.

Золь–гель-методом синтезированы керамические образцы:  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  ( $x = 0–1$ ). Проведено исследование люминесцентных свойств твердых растворов под действием возбуждающего УФ-излучения. Показано, что сравнительно небольшое количество Ta ( $x = 0.9$ ) в  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции центров  $Nb^{4+}-O^-$ , которая превышает интенсивность люминесценции индивидуальных соединений  $GdNbO_4$  и  $GdTaO_4$  в 3–6.5 раз. В твердом растворе  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  при любом отношении Nb : Ta происходит усиление люминесцентного сигнала относительно индивидуальных соединений  $YNbO_4$  и  $YTaO_4$ , обусловленное передачей энергии между центрами свечения  $Nb^{4+}-O^-$  и  $Ta^{4+}-O^-$ .

**Ключевые слова:** золь–гель-синтез, люминесценция, трансфер энергии, излучательная рекомбинация

**DOI:** 10.31857/S0002337X20040119

### ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры на основе керамических соединений типа  $ABO_4$  (A – редкоземельный элемент (РЗЭ), B – элемент V группы) широко применяются в оптоэлектронике, медицине, физике высоких энергий для регистрации высокоэнергетического ионизирующего излучения, в качестве сцинтилляционных материалов [1]. Сцинтилляционные свойства соединений типа  $ABO_4$  обусловлены собственной эмиссией регулярно расположенных  $AO_4$ -групп [2, 3]. Положение собственной эмиссии соединений типа  $ABO_4$  зависит от типа РЗЭ [4]. Кроме того, в таких материалах возможен трансфер энергии между излучением  $AO_4$ -групп и химическими элементами с внутрицентральной люминесценцией ( $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и т.д.) [4–7].

Керамические твердые растворы (ТР)  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  представляют особый интерес, так как в них происходит энергообмен между центрами люминесценции кристаллической матрицы, что при определенных соотношениях  $NbO_4$ - и  $TaO_4$ -комплексов приводит к существенному стимулированию излучательной способности материала. Так, в работе [1] указывается, что при отношении Nb : Ta = 8 : 2 наблюдается

усиление люминесценции в ТР  $YNb_xTa_{1-x}O_4$ . В то же время, в работах [1, 2] утверждается, что для ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  при любом содержании  $Ta^{5+}$  эффективность люминесценции ухудшается. То есть в противоположность ТР  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  в ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  не наблюдается усиление люминесценции по сравнению с индивидуальными соединениями  $GdNbO_4$  и  $GdTaO_4$ . Следует отметить, что в основном [1, 8–10] исследовались оптические свойства ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$ , полученных методом твердофазного синтеза (ТФС), заключающимся в отжиге тщательно растертых смесей стехиометрических количеств исходных компонентов.

Цель настоящей работы – исследование спектрального состава и интенсивности люминесценции керамических образцов  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$ ,  $x = 0–1$ , синтезированных золь–гель-методом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  проводили золь–гель-методом. Для этого смешивали высокочистые фторидные Ta- и Nb-содержащие

растворы в объемах, обеспечивающих заданный состав. Из полученной смеси проводили аммиачное осаждение смешанных гидроксидов тантала и ниобия. Осадок три раза репульпацией промывали деионизированной водой для удаления ионов  $F^-$  при соотношении твердой и жидкой фаз  $T : V_{ж} = 1 : 3$  и сушили при  $100^\circ C$ . Затем к осадку добавляли в заданном объеме раствор  $Gd(NO_3)_3$  или  $Y(NO_3)_3$ . В образовавшуюся при перемешивании пульпу вводили 25%-ный раствор  $NH_4OH$  до  $pH \sim 8-9$ . Остаток отфильтровывали, промывали деионизированной водой, сушили при  $\sim 110-120^\circ C$ , а затем прокачивали при  $\sim 1000^\circ C$  в течение 3 ч с получением порошкообразных ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$ . Синтезированные порошки размалывали в шаровой халцедоновой мельнице МК-1, прессовали в таблетки и спекали при  $1400^\circ C$  в течение 3 ч. Та и Nb в исходных растворах определяли гравиметрическим методом, фторид-ионы – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1МЗ. Фтор в порошках ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  определяли методом пирогидролитиза. Определение гадолиния и иттрия в исходных растворах, фильтратах, промывных водах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС. Этим же методом определяли Gd, Y, Ta и Nb в порошках  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  при предварительном переводе их в раствор. Для этого также использовали рентгенофлуоресцентный анализ (Спектроскан МАКС-GV). Концентрация Gd (Y) в фильтрате и промывном растворе составляет менее 0,1 мг/л. Экспериментальные данные по содержанию Gd, Y, Ta и Nb, полученные различными методами анализа, показали, что оно близко к расчетным. Содержание фтора в образцах было  $< 1 \times 10^{-3}$  мас. %. Золь-гель-метод в отличие от метода ТФС [1] дает возможность гомогенизировать исходные смеси практически на молекулярном уровне, снизить температуру и продолжительность синтеза, получить композиционно однородные и мелкодисперсные материалы.

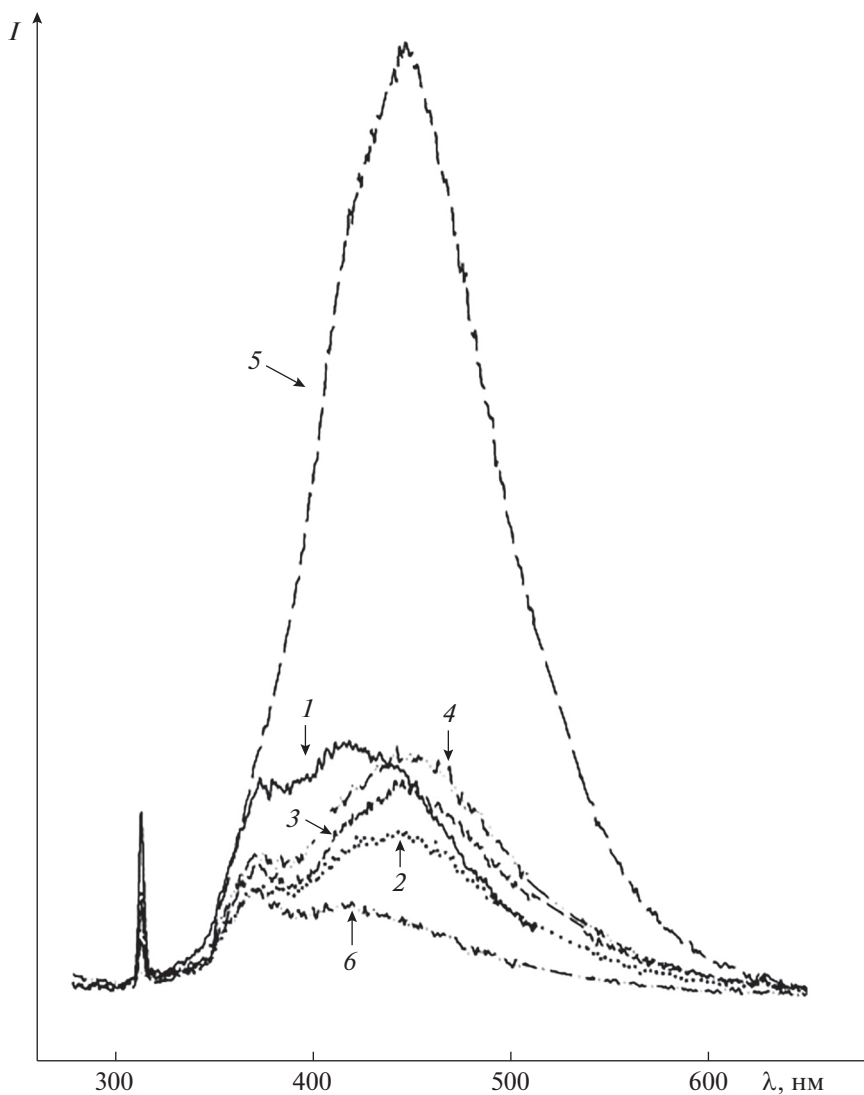
Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 РС при  $\sim 300$  К. Выбор длины волны возбуждения люминесценции  $\lambda_{возб}$  осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров люминесценции. Для ТР  $YNb_xTa_{1-x}O_4$   $\lambda_{возб} = 250$  нм, для ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$   $\lambda_{возб} = 260$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры люминесценции керамик  $GdNbO_4$  и  $GdTaO_4$  содержат две полосы излучения: первая узкая полоса при 315 нм и вторая широкая полоса в интервале 330–650 нм (рис. 1). Высокоэнергетическая

полоса относится к внутрицентральной люминесценции иона  $Gd^{3+}$  ( ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ) [11]. Широкая полоса в фиолетовой области спектра связана с рекомбинационной люминесценцией между парами  $Ta^{4+}-O^-$  и  $Nb^{4+}-O^-$  [2, 8, 9]. Малый максимум вблизи 620 нм обусловлен наличием неконтролируемой примеси  $Eu^{3+}$  [8, 10]. Интенсивность люминесценции основных центров  $Nb^{4+}-O^-$  и внутрицентральной люминесценции редкоземельного катиона  $Gd^{3+}$  в  $GdNbO_3$  выше интенсивности люминесценции центров  $Ta^{4+}-O^-$  и  $Gd^{3+}$  в  $GdTaO_4$  (рис. 1). По-видимому, вероятность излучательной рекомбинации зависит от взаимодействия между ионами  $Gd^{3+}$  и центрами люминесценции  $Ta^{4+}-O^-$  и  $Nb^{4+}-O^-$ . При этом происходит передача энергии от одного центра к другому и частичная релаксация электронных возбуждений через безызлучательные переходы, более выраженные в  $GdTaO_4$ . Для синтезированного золь-гель-методом  $GdTaO_4$  спектр фотолюминесценции существенно отличается от спектра образцов, полученных методами ТФС [10]. Так, основной вклад в люминесценцию  $GdTaO_4$ , исследованный в работе [10], приходится на сине-зеленую область спектра  $\sim 420-580$  нм. Для  $GdTaO_4$ , полученного золь-гель-методом, в спектрах фотолюминесценции основной вклад приходится на ближнюю УФ-область и синюю область спектра с максимумом при 420 нм (рис. 1, кривая б). Отличие от данных [10] объясняется различием кристаллических структур и сил кристаллического поля керамики  $GdTaO_4$ , полученной золь-гель-методом и ТФС. Для исследованных нами образцов положение полос люминесценции одинаково для  $GdTaO_4$  и  $GdNbO_4$ , что говорит о схожем координационном окружении основных катионов металлов, которые совместно с анионной подрешеткой образуют центры люминесценции, излучающие в фиолетовой области спектра (рис. 1, кривые а и б). Однако в работах [2, 12] указано, что люминесценция в  $GdTaO_4$  при  $\sim 420-440$  нм может быть обусловлена свечением дефектных комплексов  $Ta^{4+}-O^- - Nb^{4+}-O^-$ . Природа максимума при  $\sim 370$  нм, который присутствует в спектрах люминесценции ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ , остается неясной. В ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  наблюдается “красное” смещение максимума люминесцентного гало в спектре на  $\sim 30-35$  нм по сравнению со спектрами  $GdTaO_4$  и  $GdNbO_4$ , снижение излучательной рекомбинации и, соответственно, интенсивности люминесценции центров  $Gd^{3+}$  при  $\sim 315$  нм.

В кислородно-полиэдрических ТР при размещении в идентичных позициях структуры атомов разного сорта и одинаковой валентности упорядочение Nb и Ta определяется лишь степенью различия длин межатомных связей с ближайшим



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ :  $GdNbO_4$  (1),  $GdNb_{0.1}Ta_{0.9}O_4$  (2),  $GdNb_{0.5}Ta_{0.5}O_4$  (3),  $GdNb_{0.3}Ta_{0.7}O_4$  (4),  $GdNb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$  (5),  $GdTaO_4$  (6) ( $T = 300$  К,  $\lambda_{возб} = 260$  нм).

окружением [13]. Указанные различия невелики и ТР  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  являются неупорядоченными. В неупорядоченных ТР катионы  $Nb^{5+}$  и  $Ta^{5+}$  распределяются по идентичным узлам решетки хаотично, образуя микрообласти с преобладающим содержанием Nb или Ta. Трансляционная периодичность для них теряет определенную строгость. Таким образом, образуются непрерывные ТР с невысокой степенью кристаллохимического порядка [13]. Это особенно характерно для ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ , полученных ТФС, где определяющую роль играют медленные диффузионные процессы. При использовании для синтеза ТР  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  золь-гель-метода смешение исходных компонентов происходит в жидкой фазе и размер образующихся частиц ТР составляет несколько нанометров,

что способствует почти идеальной композиционной гомогенизации еще на начальной стадии синтеза. Это приводит к более высокому упорядочению в подрешетке Nb и Ta, что предопределяет образование комплексных центров свечения  $Ta^{4+}-O^--Nb^{4+}-O^-$ , которые, по-видимому, отвечают за “красное” смещение максимума рекомбинационной люминесценции в ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  (рис. 1).

Следует отметить, что относительная интенсивность люминесценции при  $\sim 450$  нм резко возрастает в ТР  $GdNb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$  и превышает интенсивности люминесценции индивидуальных соединений в 3.2–6.5 раз (рис. 1, кривые 1, 5, 6). Очевидно, при отношении Nb : Ta = 9 : 1 происходит наиболее эффективный перенос энергии между ионами  $Gd^{3+}$  и комплексными центрами

свечения  $Ta^{4+}-O^- - Nb^{4+}-O^-$ . По-видимому, даже небольшое количество катионов  $Ta^{5+}$  приводит к образованию нового канала трансфера энергии центром  $Nb^{4+}-O^-$ , что способствует эффективному выходу люминесценции в данной области спектра. При повышении концентрации Ta выше 10 мол. % нарушается эффективный трансфер энергии в комплексном центре  $Ta^{4+}-O^- - Nb^{4+}-O^-$ , так как катионы  $Ta^{5+}$  более интенсивно внедряются в позиция ниобия, что ведет к образованию дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации и, как следствие, частичному тушению излучательной рекомбинации. При этом интенсивность рекомбинационной люминесценции все равно остается существенно выше, чем для керамики  $GdTaO_4$  (рис. 1, кривые 2–6).

Таким образом, сравнительно малое количество катионов  $Ta^{5+}$  ( $\leq 10$  мол. %) приводит к появлению в ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  сильной люминесценции в синей области спектра, интенсивность которой гораздо выше, чем в индивидуальных соединениях (рис. 1). Похожие результаты для ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ , обогащенного по ниобию ( $GdNb_{0.8}Ta_{0.2}O_4$ ), получены в работах [1, 8]. В то же время, в этих работах интенсивность люминесценции ТР  $GdNb_{0.8}Ta_{0.2}O_4$  не превышала столь существенно интенсивность люминесценции индивидуальных соединений.

В исследованных нами ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  с увеличением концентрации Nb изменение интенсивности люминесценции в синей области спектра происходит немонотонно. В диапазоне концентраций  $x = 0.1-0.2$  излучательная рекомбинация увеличивается, при  $x = 0.3-0.5$  происходит тушение люминесценции, а при дальнейшем увеличении содержания Nb ( $x = 0.5-0.9$ ) существенно усиливается излучательная рекомбинация (рис. 1, кривые 2–5). В отсутствие катионов  $Nb^{5+}$  в  $GdTaO_4$  часть поглощенной на танталовых центрах  $Ta^{4+}-O^-$  и катионе  $Gd^{3+}$  энергии безызлучательно рассеивается на фонах решетки. При добавлении в керамику  $GdTaO_4$  ниобия возникают комплексные центры  $Ta^{4+}-O^- - Nb^{4+}-O^-$ , что за счет возможности более эффективного трансфера энергии центром  $Nb^{4+}-O^-$  приводит к увеличению интенсивности люминесценции (рис. 1).

При возбуждении образцов  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  ( $x = 1, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1, 0$ ) источником света с длиной волны 250 нм наблюдается люминесценция в диапазоне  $\sim 300-600$  нм с максимумом вблизи 415 нм (рис. 2). В работах [8, 9] низкая излучательная рекомбинация в керамике  $YTaO_4$  связывается с малым расстоянием между ионами  $Ta^{5+}$  и  $O^{2-}$  в  $YTaO_4$  по сравнению с расстоянием между ионами  $Nb^{5+}$  и  $O^{2-}$  в  $YNbO_4$ . Это приводит к сильному тушению люминесценции центров  $Ta^{4+}-O^-$ . Кера-

мика  $YNbO_4$  более чувствительна к УФ-излучению, чем керамика  $YTaO_4$ , и обладает гораздо более высоким квантовым выходом люминесценции (рис. 2, кривые 1, б). В спектрах люминесценции ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$ , как и в спектрах ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ , помимо основной полосы излучения наблюдается слабый пик при  $\sim 315$  нм. Относительная интенсивность этого пика слабо меняется от образца к образцу (рис. 1 и 2). Интенсивность этого пика в ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  существенно ниже, чем в ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  (рис. 1 и 2). По-видимому, эта полоса излучения в ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  обусловлена электронным переходом  ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$  неконтролируемой примеси  $Gd^{3+}$  [11].

В спектрах полученной золь-гель-методом керамики  $YNbO_4$  и  $YTaO_4$  главный максимум состоит из двух полос: при  $\sim 375$  и  $415$  нм (рис. 2, кривые 1, б). В то же время, по данным работ [1, 14], в керамике  $YNbO_4$ , полученной ТФС, благодаря излучательной рекомбинации с участием центра  $Nb^{4+}-O^-$  наблюдается эмиссия при  $\sim 400-415$  нм, а вторая полоса излучения, возникающая из-за наличия структурных дефектов, в частности кислородных вакансий, находится при  $\sim 460$  нм. В  $YTaO_4$  излучение при  $\sim 320$  нм связано с люминесценцией центров  $Ta^{4+}-O^-$ , а эмиссия при 450 нм также проявляется за счет участия дефектов в процессе излучательной рекомбинации [1]. Таким образом, в керамике  $YNbO_4$  и  $YTaO_4$  вклад в люминесценцию, по-видимому, вносят центры свечения как основных пар  $M^{4+}-O^-$ , так и дефектных центров  $M^{4+}-V_O$ .

В ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  с увеличением содержания Nb интенсивность люминесценции возрастает немонотонно (рис. 2). Так, по аналогии с ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  даже сравнительно небольшое количество ниобия ( $x = 0.1$ ) в структуре ТР  $YNb_{0.1}Ta_{0.9}O_4$  приводит к усилению люминесцентного сигнала в сравнении с керамикой  $YTaO_4$  (рис. 1, кривые 2, б и рис. 2, кривые 5 и б). Максимальная интенсивность люминесценции с максимумом при  $\sim 415$  нм в ряду ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  наблюдается при  $x = 0.7$ , т.е. в ТР  $YNb_{0.7}Ta_{0.3}O_4$  (рис. 2, кривая 2). Таким образом, закономерности изменения интенсивности люминесценции с изменением концентрации тантала в ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  в целом аналогичны закономерностям, характерным для ТР  $GdNb_xTa_{x-1}O_4$  (рис. 1 и 2). В ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  количество тантала  $\sim 30$  мол. % приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции (рис. 2, кривые 2, б). Поскольку танталовые центры  $Ta^{4+}-O^-$  люминесцируют слабо, то в данном случае они способствуют увеличению вероятности излучательной рекомбинации центров  $Nb^{4+}-O^-$  в комплексных центрах свечения  $Ta^{4+}-O^- - Nb^{4+}-O^-$ . Кроме того,

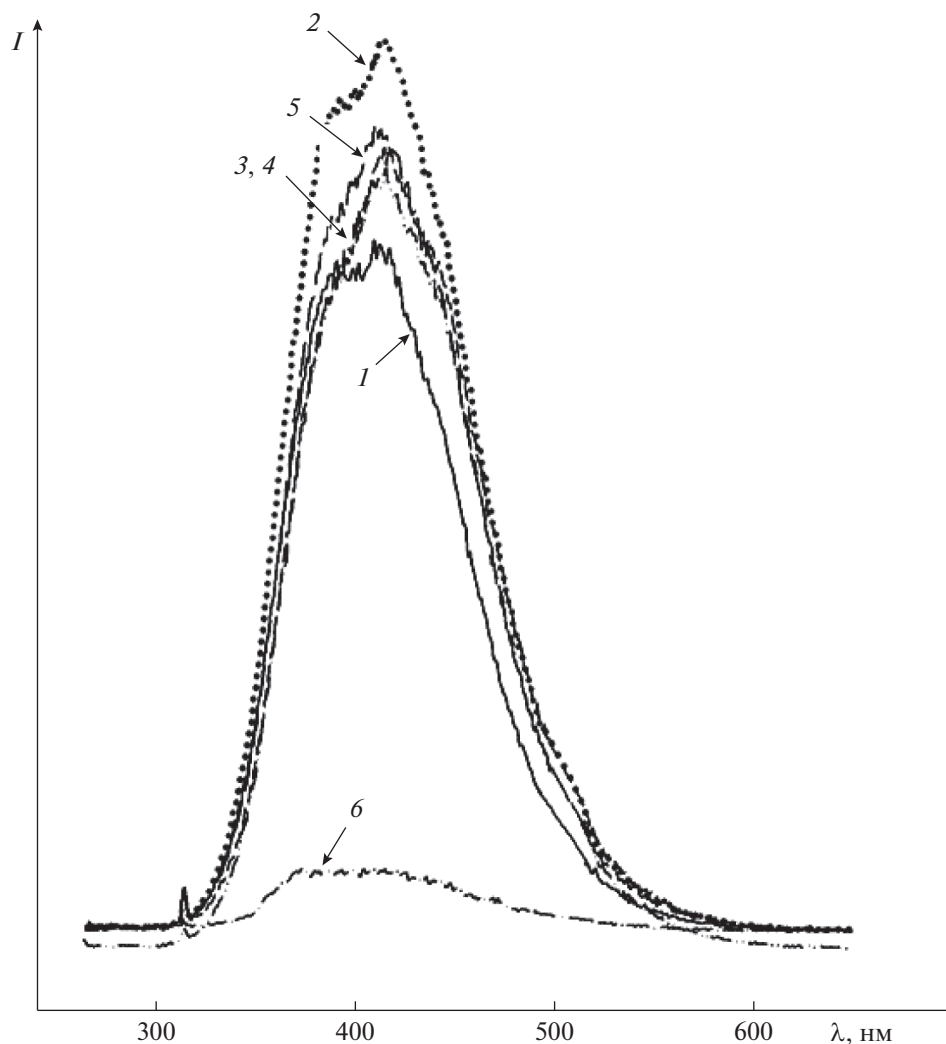


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ТР  $YNb_xTa_{1-x}O_4$ :  $YNbO_4$  (1),  $YNb_{0,7}Ta_{0,3}O_4$  (2),  $YNb_{0,5}Ta_{0,5}O_4$  (3),  $YNb_{0,3}Ta_{0,7}O_4$  (4),  $YNb_{0,1}Ta_{0,9}O_4$  (5),  $YTaO_4$  (6) ( $T = 300$  К,  $\lambda_{возб} = 250$  нм).

эффективность трансфера энергии между центрами  $Ta^{4+}-O^-$  и  $Nb^{4+}-O^-$ , по-видимому, зависит и от типа РЗЭ в структуре ТР (Y или Gd). Поскольку катионы  $Y^{3+}$  не обладают внутрiconфигурационными переходами, как катионы  $Gd^{3+}$  [11], то, вероятно, трансфер энергии преимущественно происходит между парами  $Ta^{4+}-O^-$  и  $Nb^{4+}-O^-$ . Повышение концентрации тантала (более 80 мол. %) приводит к концентрационному тушению люминесценции в ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$ . При этом определенная доля энергии, поглощенная центрами  $Ta^{4+}-O^-$ , рассеивается на колебаниях кристаллической решетки без передачи энергии ниобиевым центрам  $Nb^{4+}-O^-$ . Возможность эффективного энергопереноса между центрами  $Ta^{4+}-O^- \rightarrow Nb^{4+}-O^-$  делает ТР  $YNb_xTa_{x-1}O_4$  более перспективными сцинтилляционными материалами в

сравнении с ТР  $GdNb_xTa_{x-1}O_4$ , в которых в процессе энергообмена участвуют еще и катионы  $Gd^{3+}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь–гель-методом синтезированы образцы  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  ( $x = 0-1$ ). Проведено исследование люминесцентных свойств керамических ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  при возбуждении УФ-излучением. Показано, что зависимость интенсивности люминесценции от состава ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  носит немонотонный характер. Установлены составы ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  и  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  с максимальной интенсивностью люминесценции в синей области спектра:  $GdNb_{0,9}Ta_{0,1}O_4$  и  $YNb_{0,7}Ta_{0,3}O_4$ . При этом интенсивность люминесценции ТР  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  может превышать интенсивность люминесценции

индивидуальных соединений  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{GdTaO}_4$  в 3–6.5 раз за счет более эффективного трансфера энергии между центрами свечения. В ТР  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  при любом отношении Nb : Ta происходит заметное усиление люминесцентного сигнала относительно люминесцентного сигнала индивидуальных соединений  $\text{YNbO}_4$  и  $\text{YTaO}_4$ . Это обусловлено эффективной передачей энергии между центрами свечения  $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$  и  $\text{Ta}^{4+}-\text{O}^-$ .

Показано, что существенные отличия люминесцентных свойств ТР  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ , полученных ТФС и золь–гель-методом, вызваны более высокой степенью кристаллохимического порядка последних, что обусловлено более эффективной композиционной гомогенизацией ТР еще на начальной стадии синтеза. Это приводит к существенно более высокому упорядочению в подрешетке ниобия и тантала, что, в конечном итоге, предопределяет формирование в структуре эффективных комплексных центров свечения  $\text{Ta}^{4+}-\text{O}^--\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$ , которые, в частности, отвечают за “красное” смещение максимума рекомбинационной люминесценции в ТР  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletskiy O.* Luminescence Properties of the Yttrium and Gadolinium Tantalate-Niobates // *Solid State Phenomena*. 2015. V. 230. P. 172–177.
2. *Blasse G.* The Luminescence of Closed-Shell Transition-Metal Complexes. New Developments // *Luminescence Energy Transfer. Structure Bonding*. 1980. V. 42. P. 1–41.
3. *Brixner L.H., Chen H.-y.* On the Structural and Luminescent Properties of the  $\text{M}^{\text{I}}\text{LnTaO}_4$  Rare Earth Tantalates // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.* 1983. V. 130. № 12. P. 2435–2443.
4. *Blasse G., Bril A.* Luminescence of Phosphors Based on Host Lattices  $\text{ABO}_4$  (A is Sc, In; B is P, V, Nb) // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 2974–2980.
5. *Gu M., Xu X., Liu X., Qiu L., Zhang R.* Preparation and Characterization of  $\text{GdTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Sol-Gel Luminescence Thin Films // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. V. 35. P. 193–196.
6. *Popovici E.J., Imre-Lucaci F., Muresan L., Stefan M., Bica E., Grecu R., Indrea E.* Spectral Investigations on Niobium and Rare Earth Activated Yttrium Tantalate Powders // *J. Opt. Advanced Mater.* 2008. V. 10. № 9. P. 2334–2337.
7. *Xiao X., Yan B.* Photoluminescent Properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ )-Activated  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  and  $\text{REVTa}_2\text{O}_9$  (RE = Y, La, Gd) Phosphors from the Hybrid Precursors // *Appl. Phys. A*. 2007. V. 88. P. 333–339.
8. *Voloshyna O.V., Boiaryntseva I.A., Baumer V.N., Ivanov A.I., Korjik M.V., Sidletskiy O.Ts.* New, Dense, and Fast Scintillators Based on Rare-Earth Tantalate-Niobates // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2014. V. 764. P. 227–231.
9. *Blasse G., Bril A.* Luminescence Phenomena in Compounds with Fergusonite Structure // *J. Lumin.* 1970. № 3. P. 109–131.
10. *Voloshyna O., Neicheva S.V., Starzhinskiy N.G., Zenya I.M., Gridin S.S., Baumer V.N., Sidletskiy O.Ts.* Luminescent and Scintillation Properties of Orthotantalates with Common Formulae  $\text{RETaO}_4$  (RE = Y, Sc, La, Lu and Gd) // *Mater. Sci. Eng.: B*. 2013. V. 178. № 20. P. 1491–1496.
11. *Пустоваров В.А.* Люминесценция твердых тел. Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2017. С. 58–96.
12. *Lammers M.J.J., Blasse G.* Energy Transfer Phenomena in  $\text{Tb}^{3+}$ -Activated Gadolinium Tantalate ( $\text{GdTaO}_4$ ) // *Mater. Res. Bull.* 1984. V. 19. № 6. P. 759–768.
13. *Панич А.Е., Курьянов М.Ф.* Физика и технология сегнетокерамики. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1989. 180 с.
14. *Karsu E.C., Popovici E.J., Morar M., Ege A., Can N., Karali T., Indrea E.* Luminescence study of some yttrium tantalite-based phosphors // *J. Luminescence*. 2011. V. 131. P. 1052–1057.