

УДК 546.185; 546.661; 535.37

## Строение и люминесцентные свойства $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , допированного ионами $\text{Eu}^{3+}$

*Е. В. Хоменко<sup>1</sup>, И. В. Затовский<sup>2</sup>, Н. П. Ефрюшина<sup>1</sup>, В. П. Доценко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины  
Лютсдорфская дорога, 86, Одесса 65080, Украина. E-mail: phosphates@bigmir.net

<sup>2</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 60, Киев 01033, Украина

*Показано, что в отличие от ряда фосфатов состава  $M_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$  ( $M^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$  и др.) со структурным типом эвлитин, характеризующихся катионной разупорядоченностью, спектры люминесценции  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , допированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , существенно зависят от длины волны возбуждения, что обусловлено локализацией ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  в двух неэквивалентных кристаллографических позициях (Tb, Ba). На основании результатов изучения спектров возбуждения и кинетики затухания люминесценции сделан вывод об эффективной передаче энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении в УФ- и видимой области спектра.*

**Ключевые слова:** смешанный фосфат бария—тербия, ионы  $\text{Eu}^{3+}$ , эвлитин, люминесцентный материал.

В последние годы смешанные фосфаты состава  $M_3^{\text{II}}\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ , где  $M^{\text{II}} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ , кристаллизующиеся в структурном типе эвлитин ( $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), привлекают повышенное внимание ввиду перспектив их использования в качестве основ люминофоров для белых светоизлучающих диодов [1—4] и плазменных дисплейных панелей [5]. Интерес к материалу состава  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$  вызван возможностью повышения интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  вследствие сенсibilизирующего эффекта ионов  $\text{Tb}^{3+}$  [6]. Показано, что интенсивность люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  при возбуждении в области вакуумного ультрафиолета существенно выше, чем в  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ . По мнению авторов, это связано с более эффективной передачей энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ , чем от  $\text{Gd}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ . Следует отметить, что в работе [6] люминесцентные свойства  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  изучены только при возбуждении люминесценции в области вакуумного ультрафиолета, что не позволяет сделать заключение о количестве и микроструктуре люминесцентных центров  $\text{Eu}^{3+}$ . Однако известно, что для соединений со структурным типом эвлитин характерна как катионная [7], так и анионная (кислородная) разупорядоченность. Существенное неоднородное уширение полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в

ряде фосфатов состава  $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ , связывают с этими кристаллохимическими особенностями [8—10]. На основании подобия спектров люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в ряде соединений со структурным типом эвлитин авторами [10] сделан вывод о том, что в таких структурно-разупорядоченных системах ионы  $\text{Ce}^{3+}$  могут даже формировать свое собственное кислородное окружение. Авторы [11] выполнили детальное рентгеноструктурное исследование монокристаллов  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , выращенных путем спонтанной кристаллизации и методом Чохральского. Показано, что атомы Ba и Tb занимают в структуре  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  октаэдрические позиции (16c) с отчетливо разными расстояниями M—O. Найденные средние значения межатомных расстояний M—O в полиэдрах Ba составляют 2,632 (×3) и 2,68 (×3) Å, тогда как в полиэдрах Tb эти значения составляют 2,40 (×3) и 2,73 (×3) Å. Это указывает на то, что люминесцентные свойства ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в этом соединении должны отличаться от таковых в фосфатах состава  $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ . В то же время такое предположение требует экспериментального подтверждения, так как метод спонтанной кристаллизации и метод Чохральского предусматривают осуществление синтеза при более высоких температурах, что непосредственно может влиять на особенности кристалли-

ческой упаковки. Цель настоящей работы заключалась в анализе микроструктуры центров  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  при возбуждении люминесценции в УФ- и видимой области спектра для образцов, полученных при относительно невысоких температурах, и в определении влияния микроструктуры таких центров на люминесцентные свойства полученных систем.

### Экспериментальная часть

Авторы [5] синтезировали поликристаллический  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  путем твердофазных реакций при относительно высокой температуре — 1200 °С. Основными недостатками этого способа являются сравнительно большой размер частиц и невысокая гомогенность конечного продукта. Хорошо известно, что длительный обжиг при высоких температурах сопровождается агломерацией кристаллитов, в результате чего средний размер частиц конечного продукта превышает 10 мкм, что неблагоприятно сказывается на качестве люминесцентного покрытия. Так называемые методы мокрой химии (химическое осаждение, золь-гель синтез, гидротермальный синтез) позволяют существенно снизить температуру синтеза фосфатов. В настоящей работе нелегированный и активированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  синтезированы путем термолитического разложения полученного из водного раствора прекурсора. С этой целью рассчитанное количество  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  квалификации «ос. ч.» растворяли в азотной кислоте («ч. д. а.»). К полученному раствору при постоянном перемешивании последовательно добавляли предварительно приготовленные растворы  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  («ч. д. а.») и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  («ч. д. а.»). Эту смесь выдерживали на водяной бане в течение 8—10 ч при температуре 70—80 °С до образования кристаллического осадка прекурсора. Полученный прекурсор высушивали и обжигали в две стадии с промежуточным измельчением сначала при 350 °С в течение 3 ч, а затем еще 3 ч при 1000 °С на воздухе. Аналогичным путем был получен и  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , активированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Активатор в виде  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  («ос. ч.») растворяли в азотной кислоте вместе с  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Номинальное содержание активатора составляло 0,001 и 1 % ат. Фазовый состав образцов определяли по дифрактограммам, полученным на порошковом рентгеновском дифрактометре XRD-6000 («Shimadzu») в режиме отражения от плоских образцов ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , дуговой графитовый монохроматор, метод непрерывного сканирования со скоростью 0,5 град/мин в диапазоне углов  $2\theta = 5,0^\circ\text{—}70,0^\circ$ ). Инфракрасные (ИК) спектры поглощения записаны с помощью ИК фурье-спектрометра «Spectrum BX» («Perkin Elmer») в частотном

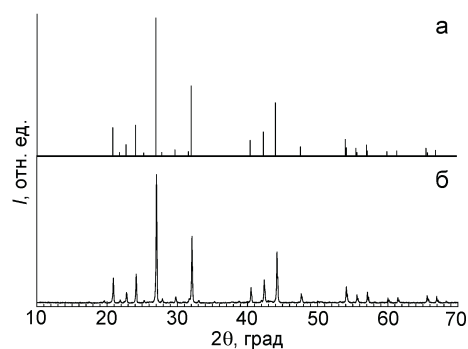


Рис. 1. Сравнение штрих-рентгенограммы  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  по данным JCPDS № 43-0640 (а) и рентгенограммы  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  (б).

диапазоне 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  (образцы готовили путем прессования в таблетки с КВг квалификации «ос. ч.»). Регистрация спектров возбуждения и люминесценции в ближней УФ- и видимой области спектра осуществлялась с помощью спектрофлуориметра «Fluorolog-3» («Horiba Jobin Yvon»), снабженного ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения люминесценции. Все измерения выполнены при 293 К. Полученные спектры были скорректированы с учетом спектральных характеристик всех элементов прибора, включая спектральное распределение энергии излучения ксеноновой лампы.

### Результаты и обсуждение

Дифрактограмма полученного  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  представлена на рис. 1. Видно, что она хорошо согласуется с литературными данными для  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  (JCPDS № 43-0640). Дифрактограммы образцов, легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , практически не отличались от таковой, приведенной на рис. 1, так как незначительное замещение (до 1 % ат.) позиций металлов в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  европием мало сказывается на параметрах кристаллической ячейки.

ИК-спектры поглощения нелегированного и активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  имеют аналогичный характер. Спектры типичны для фосфатов щелочноземельных металлов, содержащих изолированные группы  $\text{PO}_4^{3-}$ , и состоят из полос валентных и деформационных колебаний групп  $\text{PO}_4^{3-}$  в области 800—1200 и 490—680  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

Спектры люминесценции нелегированного и активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  сопоставлены на рис. 2, а. Спектр  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  согласуется с литературными данными [5] и состоит из ряда полос при 485—495, 540—547, 580—591 и 621 нм, обусловленных переходами  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$ . Следует отметить, что в нем отсутствуют полосы,

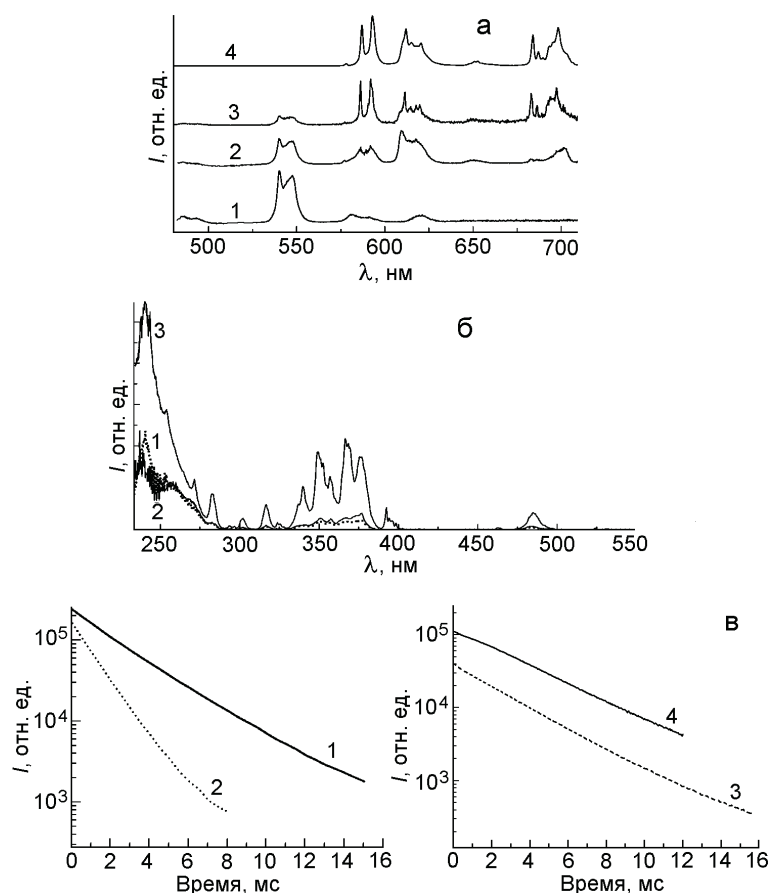


Рис. 2. *a* — Спектры люминесценции  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм (1) и  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$  (1 % ат.), зарегистрированные при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм (2), 380 нм (3) и 393 нм (4); *б* — спектры возбуждения люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  при  $\lambda_{\text{люм}} = 592$  нм (1) и ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$  (1 % ат.) при  $\lambda_{\text{люм}} = 540$  нм (2) и 592 нм (3); *в* — кривые затухания люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  (1) и  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$  (2) при  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм и ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , зарегистрированные при  $\lambda_{\text{возб}} = 525$  нм,  $\lambda_{\text{люм}} = 611$  нм (3) и  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм,  $\lambda_{\text{люм}} = 698$  нм (4).

связанные с переходами  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$ . Этот факт обусловлен характерным для систем с высокой концентрацией  $\text{Tb}^{3+}$  процессом кросс-релаксации по следующей схеме:  $({}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4) : ({}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0)$  [5]. Как видно из рис. 2, *a*, замещение некоторой части (1 % ат.) ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$  сопровождается существенным снижением относительной интенсивности полос переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$  и появлением в спектре полос с максимумами при 578, 586 и 592, 611, 653, 684 и 698 нм, связанных с переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  соответственно. Однако видно, что характер спектров люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  существенно зависит от длины волны возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}$ ). Спектр люминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм подобен спектрам активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  фосфатов со структурным типом эвлитин [6, 8, 12—14]. Он характеризуется интенсивной неэлементарной по-

лосой в области 607—624 нм с локальным максимумом при 611 нм, обусловленной переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ . Полосы переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  в интервале 585—596 нм имеют более низкую относительную интенсивность. Полосы в спектрах, зарегистрированных при  $\lambda_{\text{возб}} = 380$  и 393 нм (рис. 2, *a*, кривые 3, 4), хорошо разрешены, что характерно для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при отсутствии структурной разупорядоченности. В спектре доминируют две хорошо разделенные полосы переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  при 586 и 592 нм, а также в области переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  присутствует интенсивная полоса при 684 нм. Сравнение спектров люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при различных  $\lambda_{\text{возб}}$  показывает, что  $\text{Eu}$  занимает в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , по крайней мере, две отчетливо различные позиции. Спектры люминесценции образца  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$  с низкой концентрацией  $\text{Eu}$  (0,001 % ат.) подобны спектру образца с содер-

жанием Eu 1 % ат., зарегистрированному при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм. Таким образом, спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  отличаются от таковых в фосфатах  $(\text{Ba},\text{Sr})_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$  [8—10], для которых характерно структурное разупорядочение. Это согласуется с выводом о неэквивалентности позиций  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , сделанным авторами [11] на основе детальных рентгеноструктурных исследований монокристаллов. С учетом формальных зарядов и величин ионных радиусов  $\text{Ba}^{2+}$  (1,47 Å),  $\text{Tb}^{3+}$  (1,095 Å) и  $\text{Eu}^{3+}$  (1,08 Å) для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  более предпочтительны позиции Tb. Можно предположить, что спектр люминесценции  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ , зарегистрированный при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм, обусловлен главным образом переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  в позиции Tb.

Спектры возбуждения люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  представлены на рис. 2, б. Видно, что в спектре ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 2, б, кривая 1) наблюдаются широкая полоса с максимумом при 256 нм, обусловленная спин-запрещенным переходом  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ , и ряд полос в области 300—500 нм, вызванных переходами  ${}^7F_j \rightarrow {}^5D_{3,4}$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$  [6, 15]. Помимо этого, в спектрах присутствует полоса при 240 нм, вероятно, связанная со спин-разрешенным переходом  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$ . В работах [5, 6] полоса, интерпретируемая как спин-разрешенный переход  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$  в спектрах возбуждения люминесценции  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ba}_3\text{Gd}_{0,5}\text{Tb}_{0,1}\text{La}_{0,4}(\text{PO}_4)_3$ , зарегистрирована при 232 нм. Наблюдаемое нами смещение максимума этой полосы до 240 нм, вероятно, обусловлено спектральными ограничениями спектрофлуориметра, использованного в настоящей работе.

В спектре возбуждения люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  при  $\lambda_{\text{люм}} = 592$  нм помимо узких полос переходов  $4f^6 \rightarrow 4f^6$  в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдаются полосы переходов  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  и  ${}^7F_j \rightarrow {}^5D_{3,4}$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 2, б, кривая 3). Это предполагает наличие эффективной передачи энергии от ионов  $\text{Tb}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ . Следует также отметить, что, как известно [16, 17], во многих фосфатах щелочноземельных металлов максимум полосы переноса заряда (ППЗ) с  $2p$ -орбиталей  $\text{O}^{2-}$  на свободные  $4f^6$ -орбитали ионов  $\text{Eu}^{3+}$  находится при 230—260 нм. Следовательно, в случае активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  спектр в области 230—300 нм представляет собой суперпозицию ППЗ  $2p\text{O}^{2-} \rightarrow 4f^6\text{Eu}^{3+}$  и полос переходов  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$ .

Вывод о наличии эффективной передачи энергии между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  подтверждается исследованием кинетики затухания люминесценции. Кри-

вая затухания люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ , зарегистрированная при  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм, не является строго экспоненциальной (рис. 2, в, кривая 1). Время спада интенсивности люминесценции в  $e$  раз от максимального значения ( $\tau_{1/e}$ ) составляет 2,55 мс. Неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции обусловлена процессами миграции энергии по ионам  $\text{Tb}^{3+}$  и присутствием точечных дефектов. Введение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  сопровождается существенным уменьшением значений  $\tau_{1/e}$  до 1,2 мс (см. рис. 2, в, кривая 2), что подтверждает перенос энергии  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Это заключение также согласуется с характером кинетики затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$ . Так, кривая затухания, зарегистрированная при возбуждении в области  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  переходов в ионах  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 527$  нм), может быть охарактеризована постоянной  $\tau_{1/e} = 2,89$  мс (рис. 2, в, кривая 3). При возбуждении в области переходов  ${}^7F_j \rightarrow {}^5D_{3,4}$  в ионах  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм) значение  $\tau_{1/e}$  увеличивается до 3,85 мс.

Таким образом, в настоящей работе нелегированный и активированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  получены путем термолитического прекурсора, что по сравнению с методом твердофазных реакций позволяет снизить температуру синтеза с 1200 до 1000 °С. Установлено, что при описанных в настоящей работе условиях синтеза ионы  $\text{Eu}^{3+}$  проявляют тенденцию к занятию в структуре  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  двух отчетливо разных кристаллографических позиций (Tb, Ba), что согласуется с результатами недавнего рентгеноструктурного исследования этого соединения. Показано, что спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3$  отличаются от таковых в ряде других фосфатов со структурным типом эвлитин, характеризующихся структурной разупорядоченностью. Таким образом, в данном случае микроструктура центров  $\text{Eu}^{3+}$  и, соответственно, их люминесцентные свойства в этом соединении обусловлены не условиями синтеза, а природой металлов в кристаллическом каркасе эвлитинового типа. Установлено, что происходит эффективная передача энергии от ионов  $\text{Tb}^{3+}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении в области 250—400 нм. Последнее позволяет рассматривать  $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$  в качестве перспективного фотолюминофора.

## Литература

1. Guo N., Zheng Y., Jia Y. et al. // New J. Chem. — 2012. — 36. — P. 168—172.
2. Yang Z., Liu P., Li J. et al. // J. Alloys and Comp. — 2013. — 578. — P. 118—120.
3. Guo N., Lu W., Jia Y. et al. // ChemPhysChem. — 2013. — 14. — P. 192—197.

4. Jia Y., Lu W., Guo N. et al. // Chem. Commun. — 2013. — 49. — P. 2664—2666.
5. Hou D., Liang H., Xie M. et al. // Opt. Express. — 2011. — 19, N 12. — P. 11071—11083.
6. Mikhailik V. B., Kraus H. // J. Luminescence. — 2009. — 129. — P. 945—947.
7. Barbier J. // J. Solid State Chem. — 1992. — 101, N 2. — P. 249—256.
8. Ji H., Huang Z., Xia Z. et al. // Dalton Trans. — 2015. — 44. — P. 7679—7686.
9. Wang Z., Xia Z., Molochev M. S. et al. // Ibid. — 2014. — 43. — P. 16800—16804.
10. Hoogendorp M. F., Schipper W. J., Blasse G. // J. Alloys and Comp. — 1994. — 205. — P. 249—251.
11. Chen X., Gong Z., Wan Q. et al. // Opt. Mater. — 2015. — 44. — P. 48—53.
12. Xin S., Wang Y., Wang Z. et al. // Electrochem. Solid State Lett. — 2011. — 14, N 11. — P. H438—H441.
13. Zhang C., Liang H., Zhang S. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — 116. — P. 15932—15937.
14. Yu R., Noh H. M., Moon B. K. et al. // J. Alloys and Comp. — 2013. — 576. — P. 236—241.
15. Liang H., Tao Y., Su Q., Wang S. // J. Solid State Chem. — 2002. — 167. — P. 435—440.
16. Zubar E. V., Efrushina N. P., Dotsenko V. P. // Proc. of the 3rd Intern. conf. nanomater.: Application and properties (NAP'2013), Alushta, Crimea, Ukraine, Sept. 16—21, 2013. — Vol. 2, N 4. — P. 04NABM09/1-4.
17. Legendziewicz J., Guzik M., Cybinska J. // Opt. Mater. — 2009. — 3. — P. 567—574.

Поступила в редакцию 6 мая 2015 г.

В окончательном варианте 8 июня 2015 г.

## Будова і люмінесцентні властивості $Ba_3Tb(PO_4)_3$ , допованого іонами $Eu^{3+}$

О. В. Хоменко<sup>1</sup>, І. В. Затовський<sup>2</sup>, Н. П. Єфрюшина<sup>1</sup>, В. П. Доценко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України  
Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна. E-mail: phosphates@bigmir.net

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 60, Київ 01033, Україна

*Показано, що на відміну від ряду фосфатів складу  $M_3Ln(PO_4)_3$  ( $M^{2+} = Ca, Sr, Ba$ ;  $Ln^{3+} = Eu$  та ін.) зі структурним типом евлітин, які характеризуються катіонною невпорядкованістю, спектри люмінесценції  $Ba_3Tb(PO_4)_3$ , допованого іонами  $Eu^{3+}$ , істотно залежать від довжини хвилі збудження, що обумовлено локалізацією іонів  $Eu^{3+}$  у матриці  $Ba_3Tb(PO_4)_3$  у двох нееквівалентних кристалографічних позиціях (Tb, Ba). На підставі результатів вивчення спектрів збудження та кінетики загасання люмінесценції зроблено висновок про ефективну передачу енергії від  $Tb^{3+}$  до  $Eu^{3+}$  при збудженні в УФ- і видимій області спектра.*

**Ключові слова:** змішаний фосфат барію—тербію, іони  $Eu^{3+}$ , евлітин, люмінесцентний матеріал.

## Structure and Luminescent Features of $Ba_3Tb(PO_4)_3$ Doped with $Eu^{3+}$ Ions

O. V. Khomenko<sup>1</sup>, I. V. Zatovsky<sup>2</sup>, N. P. Efrushina<sup>1</sup>, V. P. Dotsenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine  
Lustdorfska Doroga, 86, Odesa 65080, Ukraine. E-mail: phosphates@bigmir.net

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Vul. Volodymyrska, 64, Kyiv 01033, Ukraine

*It is shown that in contrast to numerous eulytite-type phosphates  $M_3Ln(PO_4)_3$  ( $M^{2+} = Ca, Sr, Ba$ ;  $Ln^{3+} = Eu$  and etc.) characterized by cation disordering the emission spectra of  $Ba_3Tb(PO_4)_3$  doped with  $Eu^{3+}$  ions strongly depend on excitation wavelength. This is caused by the localization of  $Eu^{3+}$  ions in  $Ba_3Tb(PO_4)_3$  matrix in two nonequivalent crystallographic sites (Tb, Ba). It was concluded from the results of study of the excitation spectra and luminescence decay kinetics that upon excitation in the UV and visible region an efficient energy transfer between  $Tb^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  ions is observed.*

**Key words:** mixed barium-terbium phosphate,  $Eu^{3+}$  ions, eulytite, luminescent material.